聚电解质燃料电池中的质子交换膜研究进展

梁铨^{1,2}, 吴亮^{1*}, 杨正金^{1*}, 徐铜文^{1*}

1. 中国科学技术大学化学与材料科学学院, 能源材料化学协同创新中心, 中国科学院软物质化学重点实验室, 合肥 230026;

2. 淮南师范学院化学与材料工程学院, 淮南 232038

* 联系人, E-mail: liangwu8@ustc.edu.cn; yangzj09@ustc.edu.cn; twxu@ustc.edu.cn

2021-12-28 收稿, 2022-02-19 修回, 2022-02-28 接受, 2022-03-02 网络版发表

国家重点研发计划(2020YFB1505601, 2018YFB1502301)和安徽省自然科学基金(2008085QB95)资助

摘要 聚电解质燃料电池(polyelectrolyte fuel cells, PEFCs)是汽车、固定式和便携式应用中极具前途的可清洁发电设备. 质子交换膜是PEFCs中的重要组成部分之一. 它在电池中起着阻隔燃料、传递质子的作用, 其性能的优劣会直接影响PEFCs高效、稳定的运行. 本综述主要总结了近20年质子交换膜的发展历程, 从PEFCs的工作原理出发, 首先引出质子交换膜在PEFCs中的重要作用, 然后考察了质子交换膜的结构特点及其应用于PEFCs的传质特性. 重点强调了质子交换膜结构对低温PEFCs性能的影响, 主要包括全氟质子交换膜、含氟质子交换膜和非氟质子交换膜, 以及近期开发的新一代质子交换膜. 在低温质子交换膜的基础之上, 还针对高温PEFCs介绍了高温质子交换膜的发展和面临的挑战. 最后, 展望并预测了未来质子交换膜的发展方向.

关键词 聚电解质燃料电池, 质子交换膜, 主链, 侧链, 结构优化

随着人类文明的发展和现代经济的腾飞, 人民的生活水平在日益提高. 然而, 人类赖以生存的自然环境却被不断破坏, 主要体现在化石能源的逐渐枯竭和温室气体(以CO₂为代表)导致的全球变暖. 为了解决这一传统经济与自然环境间不可调和的矛盾, 可再生能源逐渐登上历史的舞台, 由于其所具备的可再生性和无污染性, 近20年得到了飞速发展. 其中, 氢气(H₂)以储能的形式更是大放异彩. H₂既可以在氢发动机中以燃烧的形式放出能量, 也可以在燃料电池中发生氧化还原反应由化学能转变成电能. 整个过程除了能量转换只有产物的产生, 因此氢能已然成为当今能源革命的引领者^[1].

作为能量转换装置, 相比较氢发动机, 氢燃料电池不受卡诺循环限制, 能量转换最高可达80%. 同时, 燃料电池可在燃料不断供应时连续发电, 具有无须充电、功率密度高等优点. 自1839年Grove博士发明燃料电池

以来, 经过100多年的发展, 燃料电池逐渐得到完善并被推广应用, 同时也衍生出不同种类. 其中, 聚电解质燃料电池(polyelectrolyte fuel cells, PEFCs)被广泛应用于新能源汽车领域和能量转存系统^[2].

1 聚电解质燃料电池

依据离子交换膜(ion exchange membrane, IEM)的差异, PEFCs可以被划分为两大类: 质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane fuel cells, PEMFCs)和阴离子交换膜燃料电池(anion exchange membrane fuel cells, AEMFCs)(图1). 二者在电池结构上具有相似性, 每个PEFCs都是由膜电极(membrane electrode assembly, MEA)、双极板(bipolar plate, BP)以及密封件(sealant)组成. 但是由于电池环境的酸碱性差别, 阴阳极反应有所不同, 同时也给两种燃料电池的材料研发带来差异性^[4].

引用格式: 梁铨, 吴亮, 杨正金, 等. 聚电解质燃料电池中的质子交换膜研究进展. 科学通报, 2022, 67: 2226–2240

Liang X, Wu L, Yang Z J, et al. Advances in proton exchange membranes in polyelectrolyte fuel cells (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 2226–2240, doi: 10.1360/TB-2021-1361

1.1 聚电解质燃料电池及基本原理

1.1.1 质子交换膜燃料电池

PEMFCs由气体扩散层(gas diffusion layer, GDL)、质子交换膜(proton exchange membrane, PEM)、催化层(catalyst layer, CL)与双极板等部件组成。通常, PEM采用磺酸膜, 催化剂使用贵金属催化剂(如铂碳或者铂钨碳等), 阳极燃料为氢气, 阴极氧化剂为氧气或空气。依据工作温度的差异, PEMFCs又可分为低温质子交换膜燃料电池(low temperature PEMFCs, LT-PEMFCs, 工作温度为60~90°C)和高温质子交换膜燃料电池(high temperature PEMFCs, HT-PEMFCs, 工作温度为120~250°C)。两种PEMFCs的工作原理相似, 如图1(a)所示。

氧化剂(阴极)和燃料(阳极)首先通过两侧双极板上的气体通道分别到达电池阴、阳极, 然后再通过气体扩散层均匀分散至对应电极的催化层。燃料(如氢气)在阳极催化剂的活性位点发生氢氧化反应(hydrogen oxidation reaction, HOR)被解离为 H^+ 和电子, H^+ 通过PEM转移至阴极, 电子则通过外电路转移至阴极。与此同时, 氧化剂(氧气)在阴极与电子作用发生氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)变成氧负离子, 进而氧负离子与氢离子生成水^[5]。

1.1.2 阴离子交换膜燃料电池

早在20世纪60年代中期, 碱性燃料电池(alkaline

fuel cell, AFC)技术就已经在航天领域崭露头角(双子座和阿波罗飞船的动力源)。然而, 液体电解质(KOH、NaOH等)的碳化和电极溢流/干燥问题限制了传统AFC的商业化。为了解决这些问题, 科学家在质子交换膜燃料电池的基础上开发了以固态阴离子交换膜(anion exchange membrane, AEM)为电解质的碱性燃料电池, 称为阴离子交换膜燃料电池。AEMFCs的结构与PEMFCs相似, 主要由气体扩散层、阴离子交换膜、催化层及双极板等构成。工作原理如图1(b)所示, 与PEMFCs相似, 氧化剂(阴极)和燃料(阳极)首先通过两侧双极板上的气体通道分别到达电池阴、阳极。然后再通过气体扩散层均匀分散至对应电极的催化层, 氧化剂(氧气)在阴极与水和电子发生ORR变成 OH^- , OH^- 通过AEM从阴极输送至阳极, 并在阳极与燃料(如氢气)发生HOR产生水。电子通过外电路由阳极转移至阴极^[6]。

1.2 质子交换膜在聚电解质燃料电池中的角色

在PEFCs中, PEM作为阴阳极间的隔离带, 起着阻隔气体、传递质子的作用, 通常非常薄, 属于微米量级。当今开发的PEM在结构和性能上具有一定的相似性: 结构上, 都包括三大部分, 即主链、固定基团、离子交换基团; 性能上, 无论是哪一种PEM, 都要求其既需要隔离阴阳极的反应气体, 又要促进质子和水在阴阳极

图1 (网络版彩色)聚电解质燃料电池^[3]。(a) 质子交换膜燃料电池; (b) 阴离子交换膜燃料电池

Figure 1 (Color online) Polyelectrolyte fuel cells^[3]. (a) Proton exchange membrane fuel cell; (b) anion exchange membrane fuel cell

间的传递,还要保证阴阳极间不通过PEM传递电子,所以PEM应具有极低的气体渗透性、较高的质子电导率、快速的水传输性和电绝缘性.并且,由于PEM是整个电池中机械强度最低的部分,同时还需兼备优秀的化学稳定性和机械稳定性,以保证电池的稳定运行^[7].

质子在PEM中的传递机理较为复杂,主要分为两大类,即离子跳跃机理和离子运输机理.离子跳跃机理认为,离子在膜内的传递是基于氢键网络,质子载体(如磺酸根等)处于静止状态,在一定浓度差下,质子从某一载体上通过氢键的伸缩振动跳跃到相邻的质子载体,原来的质子载体重新恢复接受质子的能力,从而形成质子的定向连续传递.质子运输机理认为,质子载体处于运动状态,质子和质子载体(一般为水分子)相结合后,在载体浓度差推动下,质子随载体同时在膜内定向扩散,达到质子的定向传递^[8,9].

目前,已经商业化的PEM以全氟磺酸膜居多.为了降低电池运行过程中的内阻,通常选用厚度较薄的PEM来缩短质子传输距离,从而提高质子传导性,进而提高电池性能.以Nafion系列膜为例,当用于燃料电池时,PEM的厚度从175 μm (Nafion 117)降到25 μm (Nafion 211).然而,随着PEM厚度的减小,一方面膜的机械性能会降低,另一方面膜的透气量会增大且阻隔电子的能力会被减弱,从而导致阴极短接,进而影响电池的稳定运行.因此,制备一种兼具超薄、高机械强度、高质子传导率等特点的PEM是提高燃料电池性能的重要手段之一.

2 质子交换膜在聚电解质燃料电池中的发展

作为离子交换膜的一类,质子交换膜在燃料电池中除了阻断阴阳极间气体和电子的传输,主要起着质子传导的作用.质子传导的快慢取决于质子载体的量、分子间质子转移所需的活化能及传输介质的黏度、温度、湿度等诸多因素.通常情况,质子交换膜应具备以下优势,才能保证其能更好地应用于PEMFCs: (1) 高质子传导率,确保燃料电池的高输出功率; (2) 优异的热稳定性和水解稳定性,保证质子交换膜在高温和高湿度下的长期运行; (3) 高吸水率和低溶胀率,确保膜电极稳定运行不变形; (4) 低燃料渗透率,保证电极稳定运行; (5) 高机械和化学稳定性,确保燃料电池长期稳定运行; (6) 低成本且易生产,有利于工业推广.为了满足以上需求,质子交换膜经历了不同时期的发展,从最初的全氟磺酸膜,到低氟或非氟的碳氢膜,再

到高电导率和高稳定性的新型复合膜,一直都在朝着低成本、高性能的目标迈进.

2.1 全氟质子交换膜

全氟磺酸(perfluorosulfonic acid, PFSA)膜是当今应用最多且已大面积商业化的PEM.最具代表性的主要有Nafion膜(DuPont)、Aciplex膜(Asahi Chemical)、Flemion膜(Asahi Glass)和Chinafion膜(山东东岳)等.全氟磺酸膜的分子结构可以表示为如图2(a)所示^[10].该类膜具有优良的化学稳定性和质子传导性,已成为目前最普及的质子交换膜.

PFSA膜的优异性能取决于它们的特殊分子结构:一部分是可以提高膜稳定性的聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene, PTFE)疏水主链,另一部分是带磺酸基的亲水侧链.由于亲水和疏水结构的合理分布,在含水环境中,PFSA膜会形成以主链为主体的疏水区和以离子交换基团为主体的亲水簇.亲水簇通过嵌入疏水区中形成短而窄的纳米连接通道.随着含水量的增加,亲水簇的体积变大,连接通道间的距离减小,此时离子运输机理和结构运输机理(浓差扩散)并存,能够大大增加质子电导率.因此,PFSA膜在高含水条件下具有优异的质子传导性.此外,相比较烃类聚合物,全氟主链优异的化学稳定性可以增强质子交换膜的本征稳定性,而且由于F原子的强吸电子性,既可以保护支链上的醚键不易被自由基破坏,又能够使氟化侧链具有更强的酸性,提供更高的质子传导率.因此,PFSA膜能够在PEMFCs中呈现出优异的性能^[10].例如,Nafion系列PFSA膜,常温质子电导率可以达到80 mS cm^{-1} 左右,80°C的质子电导率可以达到160 mS cm^{-1} 左右.其中,Nafion 211膜在80°C下的单电池功率密度可达1.5~2.0 W cm^{-2} .

PFSA膜的优异性能除了与分子结构有关,还与膜内的微观结构相关.本质的亲水性差异会使PFSA膜更易发生微相分离(亲、疏水相),在电池运行过程中更易形成连续的离子和水传输通道.也正因为这种特殊结构,PFSA膜才会具有较高的质子电导率^[11,12].微观结构不同,所形成的离子通道也不同.目前,PFSA膜的微观结构主要包含:离子簇-网络模型(cluster-network model, 图2(b))、从球形(spherical domains)向棒状结构(rod-like aggregates)的演化(图2(c))、细长型棒状聚合物聚集模型(rod-like elongated polymeric aggregate model, 图2(d))、局部扁平带状模型(locally flat ribbon-

图2 (网络版彩色)PFSA膜的分子结构和微观结构模型^[10]。(a) PFSA膜的分子结构示意图; (b) 离子簇-网络模型; (c) 从球形向棒状结构演化; (d) 细长形棒状聚合物聚集模型; (e) 局部扁平带状结构模型

Figure 2 (Color online) Molecular structure and microscopic structure model of PFSA membranes^[10]. (a) The molecular structure of PFSA membranes; (b) cluster-network model; (c) from spherical to rod-like aggregates; (d) rod-like elongated polymeric aggregate model; (e) locally flat ribbon-like model

like model, 图2(e))等. 所有这些分子结构模型都研究了膜内微观结构和膜性能之间的关系^[13~18].

虽然PFSA膜应用于质子交换膜燃料电池具有先天的优势, 但是仍有一定的不足需要克服: (1) 由于其在运行时与水的配合度高, 对运行时的含水量和温度要求比较严格; (2) 高温环境下(高于90°C)的化学稳定性差, 容易发生分解, 造成氟污染; (3) 生产过程复杂且成本高. 针对这些缺点, 学者提出各种改性方法, 如热处理^[19]、交联^[20]、原位聚合^[21]等.

2.2 含氟质子交换膜

针对PFSA膜的高成本和高温性能低等缺点, 部分氟化的PEM应运而生. 含氟PEM往往以PTFE^[22]、聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)^[23,24]、乙烯与四氟乙烯共聚物(tetrafluoroethylene and ethylene copolymer, ETFE)^[25]等结构稳定的聚合物为主链, 施以辐射接枝^[26,27]等方法将离子交换基团(如磺酸基)接枝到主链上. 其中, 最为典型的是Ballad公司(加拿大)生产的BAM系列PEM(图3(b))^[28]. 该系列膜稳定性好、当量

值(equivalent weight, EW)低、含水量高,比Nafion 117等膜的质子电导率高、成本低。

辐射接枝型PEM是通过电离辐射将多功能单体(如苯乙烯)接枝到商用聚合物膜基质上,再经磺化获得,如图3(a)。这种膜无成膜步骤且参数可调,因此具有高度的可定制性。目前,主要采用的基材种类很多,包括PTFE、聚(四氟乙烯)-共聚全氟烷基乙烯基醚(PFA)、PVDF、P(VDF-co-氯三氟乙烯)(P(VDF-co-CTFE))和ETFE膜等。获得的膜即使在接枝率很小的情况下仍然具有与Nafion膜相似的电导率^[29]。

但是,辐射接枝型PEM的制备成本依然较高。为此,有学者利用含氟单体(如全氟联苯等)与不含氟单体(如双酚类单体)间的缩聚反应(如亲核缩合反应)制备主链含氟的聚合物,再经过磺化制得质子交换膜。例如,可

以使用全氟联苯和双酚A聚合成主链,然后磺化得到质子交换聚合物ESFX-BP(图3(c))^[30],或者使用双酚A和含氟单体聚合主链,再对双酚A进行磺化,得到pfsPAE-F(图3(d))^[31],或者采用含碳氟长链单体和联苯缩聚得到聚合物主链,再对苯环磺化得到SPAF-QP($m:n$)(图3(e))^[32]。这种方法制备的质子交换膜成本低,而且兼备含氟主链的疏水性,具有较好的微相分离,因此拥有较高的质子电导率。在聚电解质燃料电池应用中,此类膜可以表现出与Nafion膜相当的性能。

2.3 非氟质子交换膜

无论是PFSA膜,还是含氟PEM,均存在高透气性、低热稳定性、高生产成本(氟化工艺)和环境不相容性等问题,这都限制了PEMFCs的广泛应用。因此,寻

图3 (网络版彩色)含氟质子交换膜。(a)通过紫外光接枝制备质子交换膜^[29]; (b) BAM质子交换膜的结构示意图^[28]; (c) ESFX-BP^[30]; (d) pfsPAE-F^[31]; (e) SPAF-QP($m:n$)^[32]

Figure 3 (Color online) Fluorine-containing proton exchange membrane. (a) Preparation of proton exchange membranes by UV-photografting^[29]; (b) the molecular structure of BAM proton exchange membranes^[28]; (c) ESFX-BP^[30]; (d) pfsPAE-F^[31]; (e) SPAF-QP($m:n$)^[32]

找合适的非氟PEM可以有效解决全氟和含氟PEM存在的问题, 对PEMFCs的商业化意义重大. 目前, 可生产PEM的非氟聚合物主要有磺化聚酰亚胺类^[33]、磺化聚芳醚酮类^[34]、磺化聚苯并咪唑类^[35]、磺化聚苯乙烯或聚乙烯类^[36]等. 这些材料都具有以下特点: (1) 玻璃态转化温度高; (2) 燃料渗透率低; (3) 稳定性好; (4) 工艺简单; (5) 成本低; (6) 低污染等.

Zhang和Xu^[37]制备了一种由萘二亚胺与磺化单元组成的磺化聚酰亚胺(sulfonated polyimide, SPI)质子交换膜(图4(a)). 这种质子交换膜由长脂肪族间隔交替分段组成, 避免了传统的芳族酰亚胺单元, 允许萘二亚胺的堆叠和磺酸基团的聚集, 具有较高的质子电导率和优异的化学稳定性. 30°C的质子电导率为114 mS cm⁻¹, 80°C的质子电导率为178 mS cm⁻¹, 性能优于Nafion 115. Zhang等人^[38]制备了一种带有3-甲基苯基(Me)的磺化聚(醚醚酮酮)(SPEEKK)质子交换膜(图4(b)), 其中, Me-*m*-SPEEKK的质子电导率在100°C下可达173 mS cm⁻¹, 在80°C和100%相对湿度下, Me-*m*-SPEEKK的最大单电池功率密度为657 mW cm⁻², 高于Nafion 115(552 mW cm⁻²).

此外, 还可以采用铃木偶联法直接将磺化单体聚合并制备出质子交换膜. Miyake等人^[39]提出的一种基于聚苯基的质子交换膜(SPP-QP), 满足燃料电池应用所需的特性(图4(c)). SPP-QP型质子交换膜表现出非常高的质子传导性、优异的膜柔韧性、低气体渗透性和极高的稳定性, 即使在加速降解条件下, 其降解也可以忽略不计. 这是现有非氟质子交换膜从未实现的. SPP-QP还表现出相当高的燃料电池性能, 在实际条件下具有出色的耐久性. 有学者提出, 可采用超酸催化的方法来制备碳氢主链的质子交换膜, 这种方法操作条件温和(冰浴或常温)且可使用非金属催化剂. 如图4(d)所示, Lim等人^[40]以2,2'-联苯酚、联苯和吡啶酮为原料, 通过超酸催化的多羟基烷基化反应合成了一系列亚苯基聚合物, 再经与3-溴丙烷磺酸钾盐的磺化反应得到主链具有全碳结构且无醚键的非氟质子交换膜(PSPPIB). 在PSPPIB分子结构中, 柔性磺烷基连接到2,2'-双酚单元并形成接枝结构, 能有效防止由于亲核取代造成的降解, 因此具有更好的稳定性. 并且, 该膜拥有良好的相分离, 具备较高的质子电导率. 80°C和100%相对湿度时, PSPPIB膜的质子电导率大于100 mS cm⁻¹, 单电池

图4 部分非氟质子交换膜的制备. (a) SPI^[37]; (b) Me-*m*-SPEEKK^[38]; (c) 铃木偶联法制备的质子交换膜(SPP-QP)^[39]; (d) 超酸催化法制备的质子交换膜(PSPPIB)^[40]

Figure 4 Preparation of partially fluorine-free proton exchange membranes. (a) SPI^[37]; (b) Me-*m*-SPEEKK^[38]; (c) proton exchange membrane prepared by Suzuki coupling method (SPP-QP)^[39]; (d) proton exchange membrane prepared by superacid catalysis method (PSPPIB)^[40]

功率密度峰值大于 600 mW cm^{-2} . 该膜整体性能接近Nafion 211, 并优于普通的磺化聚醚砜材料.

2.4 新一代质子交换膜

2.4.1 传统质子交换膜结构改性

虽然非氟质子交换膜拥有众多优点, 但是此类质子交换膜的主链疏水性不及氟化类聚合物主链, 加上亲水的离子交换基团(磺酸基)直接与主链相连, 会导致质子交换膜内的微相分离不明显, 极易出现狭窄的离子通道和死端, 因此会增大膜内的传质阻力, 从而降低质子传导率. 为此, 提高磺化度(提高亲水基团数量)可以增强非氟质子交换膜内的微相分离, 然而却会导致膜因过度吸水溶胀而降低机械稳定性. 所以, 结合含氟质子交换膜与非氟质子交换膜在结构和性能上的优缺点, 通过调控膜内微观结构, 促进微相分离, 在不过分增大磺化度的情况下, 有效提高质子传导率, 才能最终提高电池性能.

Wang和Guiver^[41]通过6-磺酸盐-1,4-萘二甲酸、2,5-二氨基-1,4-苯二硫醇二盐酸盐和1,4-萘二甲酸或2,2-双(4-羧基苯基)间的缩聚合成制备了磺化聚苯并噻唑(sPBT-6F)(图5(a)). 由于sPBT-6F系列引入了六氟异丙基, 具有更好的链柔韧性, 因此表现出高质子传导性, 90°C 的质子电导率可达 170 mS cm^{-1} , 远高于Nafion 117, 适用于聚电解质燃料电池. Jannasch课题组^[42,43]在超酸催化的基础上, 开发出含少量氟的质子交换膜, 根据所含离子交换基团的差异可以分别应用于低温质子交换膜燃料电池和高温质子交换膜燃料电池中. 如Jannasch课题组^[42]报道的聚(对三联苯-全氟苯磺酸)(SPx), 在超强酸催化下, 间三联苯和全氟苯乙酮首先发生Friedel-Crafts缩聚, 然后再通过硫醇化-氧化对五氟苯基侧链进行磺化, 最终得到SPx型质子交换膜(图5(b)). 由于所得聚合物结构具有精确排序的高酸性单元, 因此可诱导有效的离子聚集, 防止过分溶胀, 拥有出色的抗自由基能力和非常高的质子传导性. 120°C 和90%相对湿度时, SPx的电导率可以达到 232 mS cm^{-1} , 性能优于Nafion NR212. 近期, Jannasch课题组^[43]在前期工作的基础上, 以对三联苯、2,2,2-三氟苯乙酮和全氟苯乙酮为原料, 在三氟甲磺酸催化下制备了聚(对三联苯-全氟亚烷基)(Px), 然后通过Michaelis-Arbuzov反应, 将所得聚合物在全氟苯基侧链单元的对位进行定量和选择性膦酸化, 最终制得全氟苯基膦酸功能化的聚合物(PPx)(图5(c)). 以膦化聚合物制备的质子交换膜展现出

几个明显优于磺化质子交换膜的优势, 包括高热稳定性和化学稳定性. X射线散射数据显示, 基于膦化聚合物的质子交换膜拥有有效的离子簇, 尽管吸水溶胀性能适中(即使在高温下), 但显示出较高的质子电导率, 80°C 时高达 111 mS cm^{-1} . 并且, 膦化的质子交换膜稳定性非常好, 热分解温度在 400°C 以上. 所以, 此类聚合物不仅可以应用于LT-PEMFCs, 还可以应用于HT-PEMFCs中.

总体而言, 采用铃木偶联和超酸催化两种方法制备的新型质子交换膜能有效防止自由基对主链的进攻, 并能在燃料电池中表现出较好的稳定性, 与现有的PFSA膜相比, 将有助于降低成本和提高性能.

2.4.2 新型质子交换膜

从上述内容可以看出, 质子交换膜中的主链起着增强膜强度、调控离子通道的作用, 而侧链则负责离子的快速传输. 为此, 调控质子交换膜中主链和侧链的协同作用能提高其在燃料电池中的表现, 优化质子膜结构或制备新型结构质子膜可以大幅度增强膜在电池中的离子传导和稳定性.

Park等人^[44]报道了一种改善质子交换膜吸水性的方案. 在磺化聚醚砜膜基体的表面通过等离子技术沉积一层疏水层, 该疏水层在基体吸水后会形成纳米级裂纹(图6(a)). 这种“纳米裂纹”有利于碳氢聚合物膜中的水含量调节. 裂缝可以起到纳米级阀门的作用, 以阻止低湿度下快速失水并能保持膜中的离子电导率. 尤其是, 燃料电池在高温低湿度下运行时, 膜能通过电化学反应产生的水进行自我加湿, 从而表现出优异的单电池性能和稳定性. 测试结果表明, 在 120°C 和35%相对湿度时, 其单电池功率密度峰值可以达到 900 mW cm^{-2} , 而没有改性的聚醚砜膜在同等条件下功率密度峰值只有不到 200 mW cm^{-2} . 这说明“纳米裂纹”可以有效改善质子交换膜的控水能力. 在稳定性测试中, 含有“纳米裂纹”的磺化聚醚砜膜同样优于NRE 212. 所以, 对普通碳氢类聚合物进行亲疏水性改性, 可以有效提高其在燃料电池中的应用价值. 但是等离子技术所需成本较高, 有必要寻求成本更为低廉的方法来实现“纳米裂纹”调控.

Ge等人^[45]从改善膜内部离子传导环境入手, 利用超分子领域的主客体识别技术, 将轮烷结构引入离子交换膜中(图6(b)). 基于轮烷的机械互锁结构的移动特性, 实现侧链在主链中的穿梭运动, 诱导功能基团局部扰动, 促进离子快速传导. 该类型膜表现出明显的温度

图 5 (网络版彩色)传统质子交换膜结构改性。(a) sPBT^[41]; (b) 聚(对三联苯-全氟苯磺酸)(SPx)^[42]; (c) 磷化聚(对三联苯-全氟亚烷基)(PPx)^[43]
 Figure 5 (Color online) Structural improvement of traditional proton exchange membranes. (a) sPBT^[41]; (b) poly(p-terphenyl perfluorophenylsulfonic acid)s (SPx)^[42]; (c) phosphonated poly(p-terphenyl perfluoroalkylene)s (PPx)^[43]

响应特性, 离子电导率随着温度升高表现出明显的非线性增长, 特别是在高温下表现出优异的高质子电导率(85°C时的质子电导率可达280 mS cm⁻¹)。

此外, 有学者将微孔聚合物引入质子交换膜的制备中, 从而有效提高质子在燃料电池运行中的传导。如, Montoro等人^[46]将聚亚胺共价有机框架(covalent or-

ganic framework, COF)膜引入到质子交换膜燃料电池中, 制备了一种新型质子交换膜(图7(a))。这种COF膜基体(RT-COF)由1,3,5-三(4-氨基苯基)苯和1,3,5-苯三甲醛结构单元组成, 然后采用LiCl处理后形成LiCl@RT-COF-1。其电导率可达6.45 mS cm⁻¹(40°C和100%相对湿度), 能够用于构建质子交换膜燃料电池。在50°C下,

图6 (网络版彩色)改进型质子交换膜。(a) 纳米裂纹调节自加湿质子交换膜的制备及性能^[44]；(b) 聚轮烷型质子交换膜的制备及性能^[45]
 Figure 6 (Color online) Improved proton exchange membranes. (a) Preparation and performance of nanocrack-regulated self-humidifying proton exchange membranes^[44]; (b) preparation and performance of polyrotaxane proton exchange membranes^[45]

LiCl@RT-COF-1膜的最大功率与电流密度可以分别达到12.95 mW cm⁻²和53.1 mA cm⁻²。虽然该COF膜性能不是很高,但是为聚电解质燃料电池用质子交换膜提

供了一条新的途径。

Zuo等人^[47]报道了一种使用离子导电的固有微孔聚合物(polymers of intrinsic microporosity, PIMs)制备

图7 (网络版彩色)微孔型质子交换膜。(a) 聚亚胺共价有机框架型质子交换膜^[46]；(b) 固有微孔聚合物型质子交换膜^[47]；(c) CdPS_3 纳米片基膜^[48]
 Figure 7 (Color online) Microporous proton exchange membranes. (a) Imine-based covalent organic framework PEMs^[46]；(b) polymers of intrinsic microporosity-based PEMs^[47]；(c) CdPS_3 nanosheets-based membranes^[48]

的质子交换膜(图7(b))。该聚合物是用刚性和扭曲的主链合成的，这些主链结合了疏水性氟化和亲水性磺酸

官能团，以生产具有带负电荷的亚纳米级受限离子通道的膜，通过这些通道质子可以进行快速传输。当聚合

物的离子交换容量较低($\text{IEC} < 1.0 \text{ mmol g}^{-1}$)时, 该膜依然可以表现出较高的质子电导率(80°C 时的质子电导率可达 180 mS cm^{-1}), 与Nafion系列膜性能相当. 并且, 该类微孔膜能在质子交换膜燃料电池中高效稳定运行.

近期, 有学者通过调控纳米结构, 制备出含无机纳米材料的新型质子交换膜. Qian等人^[48]研发了一类由二维过渡金属三硫族化合物磷纳米片组装而成的膜, 其中过渡金属空位(Cd空位)可实现极高的离子电导率(图7(c)). 源于丰富的质子供体中心、较好的质子解吸和Cd空位引起的优异水合作用, CdPS₃纳米片基膜在 90°C 和98%相对湿度下表现出高达 0.95 mS cm^{-1} 的质子电导率. 这种膜为未来质子交换膜的开发打开了一条新途径.

2.4.3 高温质子交换膜

LT-PEMFCs虽已商业化, 但其存在的本征问题限制了PEMFCs的进一步发展. 例如, LT-PEMFCs在工作时会因为水蒸气和液态水的存在而面临严重的水管理问题, 因此需要复杂的流场设计; 需要使用不含/低杂质的高纯度燃料(氢气)以避免催化剂中毒(CO 含量小于 12.5 mg/m^3); 在高电流密度下存在氧传输受限问题. 为此, HT-PEMFCs因具有更好的热和水管理、流场设计简单、对燃料/空气杂质的耐受性高以及反应动力学快(能量效率高)等优点被广泛研究. 但是, HT-PEMFCs中所使用的PEM与LT-PEMFCs有所不同. 前面所述的PEM在LT-PEMFCs中都可以表现出较好的性能, 但是, 在高温下($120\sim 250^\circ\text{C}$)却很难实现高电导率和高稳定性. 主要原因有两个: (1) 部分膜材料(如PFSA型PEMs)的玻璃化转变温度较低($120\sim 140^\circ\text{C}$), 高温会造成膜材料降解; (2) 高温时, 辅助 H^+ 传导的水分子会快速蒸发, 从而导致 H^+ 传输速率迅速下降, 膜材料的 H^+ 电导率急速降低. 为了保证PEM在HT-PEMFCs中的性能(热稳定性和质子电导率), 不同类型的HT-PEM得到了发展^[49].

传统的PFSA膜在高温下热稳定性差, 为此有学者在PFSA膜制备过程中添加一些改性材料, 如氧化锆、氧化石墨烯/离子液体、无机杂多酸(磷钨酸)和PBI等, 制备出耐高温的PEM. 也有学者在磺化碳氢膜的基础上制备耐高温的改性PEM, 如磺化聚醚酮复合材料、磺化聚醚砜复合材料和磷酸(phosphoric acid, PA)掺杂的聚(四苯醚酮砜)等^[49]. 但是, 无论是改性PFSA膜还是改性磺化碳氢膜, 在 $100\sim 120^\circ\text{C}$ 内, 都能表现出较高的质子电导率, 而温度高于 120°C 后, 则很难维持高质子

传导性所需的水平衡, 并且PEM也会因为脱水而发生降解.

与改性PFSA膜和改性磺化碳氢膜相比, 基于聚苯并咪唑(polybenzimidazole, PBI)的膜通常更适用于HT-PEMFC, 其在 $100\sim 250^\circ\text{C}$ 内可以无须加湿即可获得优异的质子传导率和热性能. 这类膜通常以磷酸、硝酸、硫酸、高氯酸和盐酸等酸为质子供体掺杂到PBI基膜中制备而得. 其中, PA掺杂PBI(PA-PBI)膜因具有优异的高温电导率、出色的热稳定性和非常低的高温蒸气压被广泛使用. H^+ 在PA-PBI膜中的传递不同于磺酸膜. H^+ 具有正电荷, 可在水溶液中形成 H_2PO_2^+ 、 NH_4^+ 和 H_3O^+ , 并能在氮等高电负性原子存在下形成氢键. 由于每个PBI重复单元都包含两个碱性氮原子, H^+ 便可以借助游离酸分子的氧原子(如果有的话)和连接到碱性氮原子上的氢键网络以“离子跳跃”的形式进行传递. 然而, PA-PBI膜在使用过程中, 容易发生磷酸泄漏, 而且催化剂会因为泄漏的PA发生中毒, 同时PBI膜也会因为高温、高酸环境和电化学副反应而引发降解^[49].

为了增强HT-PEMFCs的稳定性, 有学者对PA型PEM进行了改性, 有效地抑制了PA泄漏和膜机械性能衰减. 如, Lee等人^[50]提出了一种基于季胺-磷酸氢盐离子对(benzyltrimethylammonium-biphosphate, BTMA-BPA)相互作用的PA型PEM(PA-QAPOH)制备方法. 这种方法利用季胺基团对磷酸二氢离子的吸引, 防止了PA在低温高湿度下的泄漏, 不仅有效地保持了质子电导率, 而且大幅度增强了电池稳定性(图8(a)). 此外, Atanasov等人^[51]还针对磷化聚合物中因磷酸基团交联(酸酐的形成)而导致的质子电导率降低问题, 设计并制备了聚(2,3,5,6-四氟苯乙烯-4-膦酸)(PWN70), 有效地降低了磷酸酐的形成. 当电极中使用PWN70, 质子膜采用PA-QAPOH膜时, 其 H_2/O_2 燃料电池的峰值功率密度可达 1130 mW cm^{-2} (160°C)和 1740 mW cm^{-2} (240°C)(图8(b)). Li等人^[52]利用双氯/联苯并咪唑(A2B2型)为交联剂, 通过交联剂间的自反应以及交联剂与PBI分子间的相互作用, 在PA-PBI膜中构筑了一种具有优异抗增塑能力的交联网络, 进而制备了一款富含咪唑的PA-PBI交联膜. 该膜表现出较高的酸掺杂量、高离子电导率、出色的机械稳定性和燃料电池性能(图8(c)). 近期, Tang等人^[53]提出了一种PA掺杂Tröger碱(Tröger base, TB)衍生聚合物(PA-TB)膜, 该膜具有较高的自由体积且富含平均孔径为 $3.3 \text{ \AA}$ 的孔隙, 对PA显示出较好的虹

图 8 (网络版彩色)部分高温质子交换聚合物. (a) 季胺-磷酸氢盐离子对型质子交换膜^[50]; (b) 聚(2,3,5,6-四氟苯乙烯-4-膦酸)(PWN70)质子交换树脂^[51]; (c) 富咪唑PA-PBI交联型质子交换膜^[52]; (d) PA掺杂Tröger碱(Tröger base, TB)衍生聚合物(PA-TB)膜^[53]. (c)中的文献编号来自文献^[52] **Figure 8** (Color online) Partial high temperature proton exchange polymers. (a) Quaternary ammonium-biphosphate ion pairs proton exchange membrane^[50]; (b) poly(2,3,5,6-tetrafluorostyrene-4-phosphonic acid) (PWN70) proton exchange polymer^[51]; (c) imidazole-rich cross-linked PA-PBI proton exchange membrane^[52]; (d) PA-doped Tröger's base-derived polymer (PA-TB) proton exchange membrane^[53]. The references in (c) are taken from Ref. [52]

吸效应, 即使在高温条件下也能保持PA的高保留率. 与传统的PA-PBI膜相比, 其质子电导率保留率高出3个数量级, 并且该膜能在 $-20\sim 200^{\circ}\text{C}$ 温度范围内工作(图8(d)).

3 总结与展望

本文介绍并评述了近20年来质子交换膜在聚电解质燃料电池中的研究进展. 聚电解质燃料电池因具有功率密度高、操作温度低、无污染物排放等特点, 是当今燃料电池领域的主要发展方向之一. 作为电池的重要部件之一, 质子交换膜近些年得到了飞速发展, 其对应的单电池性能也得到了极大改善. PFSA膜因具有较好的微相分离(疏水骨架和亲水侧链之间的有序排列), 是最广泛使用和商业化的PEM. 此外, 为了降低PEM的成本, 又逐渐开发出一系列含氟PEM和非氟PEM, 比如通过Suzuki-Miyaura偶联反应或超强酸催化

法制备的具有较好微相分离的含氟PEM. 还有一些研究突破了原有的 H^+ 离子传输机制, 通过离子通道改性有效地提高了 H^+ 离子传输速率, 如聚轮烷膜、COFs-PEM和PIMs-PEM等. 同时, 以PA型PEM为代表的HT-PEMs扩展了PEMFCs的工作温度范围, 同样引起了较多关注.

虽然PEM已经得到了飞速发展, 但是还有以下几个方面值得重点关注: (1) 质子交换膜的制备成本依旧较高, 因此降低膜的制备成本是其广泛应用的重要前提; (2) 低IEC下提高质子交换膜的质子传导率, 这需要提出新的质子传导机制; (3) 增强质子交换膜的化学和机械稳定性, 以保证质子交换膜在燃料电池运行中不发生降解和机械疲劳. 因此, PEM的发展不仅要提高 H^+ 离子电导率, 还要增强PEMs与PEMFCs其他组分间的协同作用. 未来的研究更应该关注PEM在电池实际运行环境中的性能.

参考文献

- 1 Yi B L. Fuel Cells: Theory, Technology and Application (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2003. 20–30 [衣宝廉. 燃料电池: 原理·技术·应用. 北京: 化学工业出版社, 2003. 20–30]
- 2 Wu H W. A review of recent development: Transport and performance modeling of PEM fuel cells. *Appl Energy*, 2016, 165: 81–106
- 3 Liang X, Wu L, Xu T W. Role of ionomer in membrane electrode assembly for proton exchange membrane fuel cells (in Chinese). *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 1040–1057 [梁铤, 吴亮, 徐铜文. 离聚物在质子交换膜燃料电池膜电极中的应用进展. 中国科学: 化学, 2018, 48: 1040–1057]
- 4 Tawfik H, Hung Y, Mahajan D. Metal bipolar plates for PEM fuel cell—A review. *J Power Sources*, 2007, 163: 755–767
- 5 Xiao G. Fuel Cell Technology (in Chinese). Beijing: Electronic Industry Press, 2009. 56–62 [肖钢. 燃料电池技术. 北京: 电子工业出版社, 2009. 56–62]
- 6 Dekel D R. Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells. *J Power Sources*, 2018, 375: 158–169
- 7 Zhang B, Edwards B J. Modelling proton conductivity in perfluorosulfonate acid membranes. *J Electrochem Soc*, 2015, 162: F1088–F1095
- 8 Agmon N. The grotthuss mechanism. *Chem Phys Lett*, 1995, 244: 456–462
- 9 Hu Y, Li X, Yan L, et al. Improving the overall characteristics of proton exchange membranes via nanophase separation technologies: A progress review. *Fuel Cells*, 2017, 17: 3–17
- 10 Kusoglu A, Weber A Z. New insights into perfluorinated sulfonic-acid ionomers. *Chem Rev*, 2017, 117: 987–1104
- 11 Sondheim S J, Bunce N J, Fyfe C A. Structure and chemistry of Nafion-H: A fluorinated sulfonic acid polymer. *J Macromol Sci-Rev Macromol Chem Phys*, 1986, 26: 353–413
- 12 Mauritz K A, Moore R B. State of understanding of Nafion. *Chem Rev*, 2004, 104: 4535–4586
- 13 Hsu W Y, Gierke T D. Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes. *J Membr Sci*, 1983, 13: 307–326
- 14 Loppinet B, Gebel G. Rodlike colloidal structure of short pendant chain perfluorinated ionomer solutions. *Langmuir*, 1998, 14: 1977–1983
- 15 Fujimura M, Hashimoto T, Kawai H. Small-angle X-ray scattering study of perfluorinated ionomer membranes. 1. Origin of two scattering maxima. *Macromolecules*, 1981, 14: 1309–1315
- 16 Kusoglu A, Dursch T J, Weber A Z. Nanostructure/swelling relationships of bulk and thin-film PFSA ionomers. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 4961–4975
- 17 Haubold H G, Vad T, Jungbluth H, et al. Nano structure of Nafion: A SAXS study. *Electrochim Acta*, 2001, 46: 1559–1563
- 18 Schmidt-Rohr K, Chen Q. Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes. *Nat Mater*, 2008, 7: 75–83
- 19 Alberti G, Narducci R, Di Vona M L, et al. Annealing of Nafion 1100 in the presence of an annealing agent: A powerful method for increasing ionomer working temperature in PEMFCs. *Fuel Cells*, 2013, 13: 42–47
- 20 Kim H J, Talukdar K, Kabir M D L, et al. Proton-conducting polymer membrane consisting of cross-linked poly(2-hydroxyethyl methacrylate) with Nafion® for fuel cell application. *J Nanosci Nanotechnol*, 2018, 18: 5692–5696
- 21 Peng K J, Lai J Y, Liu Y L. Preparation of poly(styrenesulfonic acid) grafted Nafion with a Nafion-initiated atom transfer radical polymerization for proton exchange membranes. *RSC Adv*, 2017, 7: 37255–37260
- 22 Lu S F, Xiu R J, Xu X, et al. Polytetrafluoroethylene (PTFE) reinforced poly(ethersulphone)-poly(vinyl pyrrolidone) composite membrane for high temperature proton exchange membrane fuel cells. *J Membr Sci*, 2014, 464: 1–7
- 23 Sharma P P, Gahlot S, Kulshrestha V. One pot synthesis of PVDF based copolymer proton conducting membrane by free radical polymerization for electro-chemical energy applications. *Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp*, 2017, 520: 239–245
- 24 Sores B. PVDF and P(VDF-HFP)-based proton exchange membranes. *Solid State Ion*, 2004, 166: 383–389
- 25 Sawada S, Hasegawa S, Zhao Y, et al. Block-type proton exchange membranes prepared by a combination of radiation-induced grafting and atom-transfer radical polymerization. *J Membr Sci*, 2017, 532: 105–114
- 26 Ahmadian-Alam L, Kheirmand M, Mahdavi H. Preparation, characterization and properties of PVDF-g-PAMPS/PMMA-co-PAMPS/silica nanoparticle as a new proton exchange nanocomposite membrane. *Chem Eng J*, 2016, 284: 1035–1048
- 27 Luan Y, Zhang Y, Zhang H, et al. Annealing effect of perfluorosulfonated ionomer membranes on proton conductivity and methanol permeability. *J Appl Polym Sci*, 2008, 107: 396–402
- 28 Kim E, Weck P F, Balakrishnan N, et al. Nanoscale building blocks for the development of novel proton exchange membrane fuel cells. *J Polym Sci Pol Chem*, 2008, 45: 2624–2637
- 29 Asano M, Chen J, Maekawa Y, et al. Novel UV-induced photografting process for preparing poly(tetrafluoroethylene)-based proton-conducting membranes. *J Polym Sci Polym Chem*, 2007, 45: 2624–2637
- 30 Lee K S, Jeong M H, Lee J S, et al. Optimizing end-group cross-linkable polymer electrolytes for fuel cell applications. *J Membr Sci*, 2010, 352: 180–188

- 31 Danyliv O, Gueneau C, Iojoiu C, et al. Polyaromatic ionomers with a highly hydrophobic backbone and perfluorosulfonic acids for PEMFC. *Electrochim Acta*, 2016, 214: 182–191
- 32 Long Z, Miyake J, Miyatake K. Proton exchange membranes containing densely sulfonated quinquephenylene groups for high performance and durable fuel cells. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 12134–12140
- 33 Tseng C Y, Ye Y S, Cheng M Y, et al. Sulfonated polyimide proton exchange membranes with graphene oxide show improved proton conductivity, methanol crossover impedance, and mechanical properties. *Adv Energy Mater*, 2011, 1: 1220–1224
- 34 Liang Y F, Pan H Y, Zhu X L, et al. Studies on synthesis and property of novel acid-base proton exchange membranes. *Chin Chem Lett*, 2007, 18: 609–612
- 35 Giffin G A, Galbiati S, Walter M, et al. Interplay between structure and properties in acid-base blend PBI-based membranes for HT-PEM fuel cells. *J Membr Sci*, 2017, 535: 122–131
- 36 Mendoza-Reyes L G, Gutiérrez-Sánchez A, Ruiz-Segura J C, et al. Crosslinking effects on hybrid organic-inorganic proton conducting membranes based on sulfonated polystyrene and polysiloxane. *Polym Adv Technol*, 2016, 27: 404–413
- 37 Zhang Z H, Xu T W. Proton-conductive polyimides consisting of naphthalenediimide and sulfonated units alternately segmented by long aliphatic spacers. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 11583–11585
- 38 Zhang H, Stanis R J, Song Y, et al. Fuel cell performance of pendent methylphenyl sulfonated poly(ether ether ketone)s. *J Power Sources*, 2017, 368: 30–37
- 39 Miyake J, Taki R, Miyatake K, et al. Design of flexible polyphenylene proton-conducting membrane for next-generation fuel cells. *Sci Adv*, 2017, 3: eaao0476
- 40 Lim Y, Lee S, Kim W, et al. Synthesis and characterization of pendant propane sulfonic acid on phenylene based copolymers by superacid-catalyzed reaction. *Renew Energ*, 2015, 79: 85–90
- 41 Wang G, Guiver M D. Proton exchange membranes derived from sulfonated polybenzothiazoles containing naphthalene units. *J Membr Sci*, 2017, 542: 159–167
- 42 Kang N R, Pham T H, Jannasch P. Polyaromatic perfluorophenylsulfonic acids with high radical resistance and proton conductivity. *ACS Macro Lett*, 2019, 8: 1247–1251
- 43 Kang N R, Pham T H, Jannasch P, et al. Durable and highly proton conducting poly(arylene perfluorophenylphosphonic acid) membranes. *J Membr Sci*, 2021, 623: 119074
- 44 Park C H, Lee S Y, Lee Y M, et al. Nanocrack-regulated self-humidifying membranes. *Nature*, 2016, 532: 480–483
- 45 Ge X, He Y, Liang X, et al. Thermally triggered polyrotaxane translational motion helps proton transfer. *Nat Commun*, 2018, 9: 2297
- 46 Montoro C, Rodríguez-San-Miguel D, Zamora F, et al. Ionic conductivity and potential application for fuel cell of a modified imine-based covalent organic framework. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 10079–10086
- 47 Zuo P, Yang Z J, Xu T W, et al. Sulfonated microporous polymer membranes with fast and selective ion transport for electrochemical energy conversion and storage. *Angew Chem Int Edit*, 2020, 59: 9564–9573
- 48 Qian X, Chen L, Ren W, et al. CdPS₃ nanosheets-based membrane with high proton conductivity enabled by Cd vacancies. *Science*, 2020, 370, 596–600
- 49 Haider R, Wen Y, Ma Z F, et al. High temperature proton exchange membrane fuel cells: Progress in advanced materials and key technologies. *Chem Soc Rev*, 2021, 50: 1138–1187
- 50 Lee K, Spendlow J, Kim Y S, et al. An operationally flexible fuel cell based on quaternary ammonium-biphosphate ion pairs. *Nat Energy*, 2016, 1: 16120
- 51 Atanasov V, Lee A S, Kim Y S, et al. Synergistically integrated phosphonated poly(pentafluorostyrene) for fuel cells. *Nat Mater*, 2021, 20: 370–377
- 52 Li X, Ma H, Guiver M D, et al. Highly conductive and mechanically stable imidazole-rich cross-linked networks for high-temperature proton exchange membrane fuel cells. *Chem Mater*, 2020, 32: 1182–1191
- 53 Tang H, Geng K, Li N, et al. Fuel cells with an operational range of –20°C to 200°C enabled by phosphoric acid-doped intrinsically ultramicroporous membranes. *Nat Energy*, 2022, doi: 10.1038/s41560-021-00956-w

Summary for “聚电解质燃料电池中的质子交换膜研究进展”

Advances in proton exchange membranes in polyelectrolyte fuel cells

Xian Liang^{1,2}, Liang Wu^{1*}, Zhengjin Yang^{1*} & Tongwen Xu^{1*}¹ CAS Key Laboratory of Soft Matter Chemistry, Collaborative Innovation Centre of Chemistry for Energy Materials, School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;² School of Chemistry and Materials Engineering, Huainan Normal University, Huainan 232038, China* Corresponding authors, E-mail: liangwu8@ustc.edu.cn; yangzj09@ustc.edu.cn; twxu@ustc.edu.cn

Polyelectrolyte fuel cells (PEFCs) are promising devices for clean power generation in automotive, stationary, and portable applications. As a transition, the proton exchange membrane (PEM) is one of the important components in PEFCs, always promotes H^+ ion transport, isolates the reaction gas (H_2 and O_2), and prevents electronic transmission between cathodes and anodes. Therefore, the performance of PEMs will directly affect the efficiency and stability of PEFCs, and the PEM with excellent performance is of great significance to PEFCs. Generally, PEMs should have extremely low gas permeability, high ion conductivity, fast water transmission and electrical insulation. To achieve this goal, PEM materials usually consist of three parts: Main chains, fixed groups, and ion exchange groups. Ion exchange groups provide faster ion transmission, while main chains and fixed groups endow PEMs with excellent chemical and mechanical stability for more stable mass transport in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs).

Nowadays, due to better microphase separation (ordered arrangement between hydrophobic backbones and hydrophilic side chains), perfluorosulfonic acid (PFSA) membranes are the most widely used and commercialized PEMs. Moreover, to reduce the cost of PEMs, fluorine-containing PEMs and non-fluorine PEMs have been well developed. Specifically, the fluorine-containing PEMs with better microphase separation, fabricated by Suzuki-Miyaura coupling reactions or superacid catalysis methods, can provide high H^+ conductivity and low cost. Surprisingly, some research has broken through the original H^+ ion transport mechanism (Vehicular and Grotthuss mechanisms) and effectively improved the H^+ ion transport rate by the modification of ion channels, such as polyrotaxane prepared via host-guest interactions, COFs-PEMs and PIMs-PEMs.

This review mainly summarizes the research advances in PEMs in the past two decades. It starts from the principle of PEFCs and the important role of PEMs in PEFCs. The structural characteristics and mass transport characteristics of PEMs are then investigated while emphasizing the influence of molecular structures on the performance of PEFCs, mainly including PFSAPEMs, fluorine-containing PEMs and non-fluorine PEMs, as well as the recently developed new generation PEMs (polyrotaxane, COFs-PEMs and PIMs-PEMs). Meanwhile, the development and challenges of high-temperature proton exchange membranes (HT-PEMs) are introduced. HT-PEMs can effectively extend the operating temperature range of PEMFCs. HT-PEMFCs have attracted more attention due to several advantages, including improved electrode reaction kinetics, enhanced tolerance to fuel/air impurities, simple plate design, and better heat/water management. These advantages may mean the potential for using low Pt metal loading or even Pt metal free catalysts.

Finally, according to the study of PEMs in recent years, this review looks forward to and predicts the direction of low-cost, high-performance PEMs in future. Up to now, although PEMs have been well developed, some performances are still not enough for the harsh environment during fuel cell operation, such as poor resistance to free radical, trade-off effects between cost and performance, and so on. Therefore, the development of PEMs should not only improve the H^+ ionic conductivity, but also enhance the synergy between PEMs and other components in PEMFCs. Future research should focus on the performance of PEMs in the actual operating environment of PEMFCs.

polyelectrolyte fuel cells, proton exchange membrane, main chain, side chain, structure optimizationdoi: [10.1360/TB-2021-1361](https://doi.org/10.1360/TB-2021-1361)