

高温低湿用全氟磺酸质子交换膜改性研究进展

魏刚, 季辉, 李永哲, 王凯, 刘丰宇, 张波, 王丽*

(山东东岳未来氢能材料股份有限公司, 淄博 256400)

摘要: 高温质子交换膜燃料电池(HT-PEMFC)因电极反应快、转化率高、水热管理简单、耐受性好等优点被广泛关注. 高温质子交换膜作为质子交换膜燃料电池的核心部件, 对整个高温质子交换膜燃料电池系统的运行起着至关重要的作用. 目前最广泛商业化应用的质子交换膜材料—Nafion膜对高温和低相对湿度的运行环境表现出质子导电率降低、机械性能变差等问题. 本文综述了近年来关于提高Nafion膜质子传导率的研究进展, 讨论了Nafion膜在高温和低相对湿度的运行机理, 从分子设计的角度对Nafion的结构改性方法研究进行了总结和分析, 重点探讨了无机、有机复合材料掺杂对Nafion膜质子传导性能的提升, 展望了高温质子交换膜的未来发展方向, 为后续的高温质子交换膜的研究工作提供指导.

关键词: 高温质子交换膜; Nafion膜; 改性掺杂

中图分类号: TQ028; TM911.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)06-0178-08

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.06.020

质子交换膜燃料电池(PEMFC)是一种以全固态聚合物作为电解质的燃料电池技术. 由于能量转换率高、能量密度大、排放清洁、工作噪音低、启动速度快等优势, 质子交换膜燃料电池无疑成为了现阶段主流商业化技术路线^[1-2]. 其中, 质子交换膜是PEMFC的核心部件, 不仅将阳极处的燃料和阴极处的氧化剂隔绝, 而且起着传递阴阳极间质子的作用, 其传递质子的快慢直接决定着燃料电池的整体性能^[3].

1 高温质子交换膜的发展与质子传输机理

质子交换膜按照不同温湿度的运行环境可以分为: 低温质子交换膜和高温质子交换膜. 与低温质子

交换膜燃料电池相比, 高温质子交换膜燃料电池除了可以有效规避低温质子交换膜燃料电池质子传导率随温度升高而锐减的问题外, 还具备更快的电极反应动力学、更强的抗CO中毒能力、更简单的水管理系统、更高效的热管理和更低的催化剂负载量等优势^[3]. 目前商业化质子交换膜仍然以中温操作的全氟磺酸质子交换膜为主, 然而, 当操作温度超过100℃, 全氟磺酸质子交换膜的质子传导率无法满足离子传导的要求^[4], 这大大限制了高温质子交换膜燃料电池操作温度与推广应用.

1.1 高温质子交换膜的发展

经过近20年的发展, 人们致力于开发各种质子交换膜材料, 例如聚醚醚酮、聚苯醚、聚砜和聚酰亚胺的磺化产品, 高温质子交换膜的研究体系也从

收稿日期: 2024-08-26; 修改稿收到日期: 2024-09-13

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFB4001102)

第一作者简介: 魏刚(1982-), 男, 山东莱芜人, 高级工程师, 硕士, 研究方向为燃料电池质子膜测试方法研究. * 通讯作者, E-mail: li.wang@dyfhem.com

引用本文: 魏刚, 季辉, 李永哲, 等. 高温低湿用全氟磺酸质子交换膜改性研究进展[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(6): 178-185.

Citation: Wei G, Ji H, Li Y Z, et al. Progress in the modification of perfluorosulfonic acid proton exchange membranes for high temperature and low humidity applications[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(6): 178-185.

早期的商业化全氟磺酸型质子交换膜发展到碳氢类聚合物磺化、磷化交换膜^[5]。然而,功能化碳氢类聚合物交换膜的主链通常含有杂原子,在实际工作条件下容易断裂,导致化学稳定性降低,且主侧链相分离困难^[6]。相比之下,经过分子设计和掺杂改性后全氟类聚合物仍是高温质子交换膜的优选材料。

1.2 高温质子交换膜的质子传输机理

质子在质子交换膜中的传导是一个复杂过程,其传导机理主要包括跳跃机理、表面机理和运载机理^[7]。跳跃机理由 Grotthuss 提出,机理认为载体分子相对静止,而质子沿氢键在载体分子间迁移。在大部分的传递过程中,质子都是以 H_3O^+ 的形式存在,当第一个 H_3O^+ 的能量超过氢键中的能垒时,水合氢离子离解为水分子和质子,质子与邻近水分子结合,生成第二个 H_3O^+ ,水分子可以再次结合新传递的质子,通过该方式实现质子的跳跃传导。当质子交换膜水含量较低时,质子以膜表面的阴离子为载体质子,在水合氢键网络中,质子从载体上解离后首先跳跃到水分子上,经水分子传递并接近下一个载体,实现质子的跳跃传导,这也是表面机理的来源^[8-9]。运载机理由 Kreue 提出,该机理认为结合质子的水分子以水合离子作为载体在离子通道内进行整体迁移扩散,而失去质子的水分子逆向扩散,重新结合新的质子,质子传导的主要动力为质子浓度差,质子传导速率与扩散速率有关^[10]。

质子在高温质子交换膜内的传导受各个因素控制。跳跃机理、表面机理和运载机理可以在不同结构的高温质子交换膜的质子传输机理中协同存在^[11]。通过掺杂的方式调控高温质子交换膜的微观结构,促使膜内形成更加稳定的微观相分离,形成为质子的传递提供良好的纳米离子通道的稳定亲水区域,是解决质子交换膜在高温低湿条件下的质子传导性能不佳的主要研究策略。

2 全氟磺酸高温质子交换膜侧链分子结构设计

全氟磺酸高温质子交换膜是以全氟磺酰树脂(PFSA)为基体材料制成的离子交换膜。其性能不仅取决于全氟磺酸树脂的离子交换容量,还取决于树脂功能侧链的化学结构和相分离形貌。不同长短侧链的单体对全氟磺酰树脂的结构存在显著影响,侧链较短的全氟磺酸聚合物能够束缚主链的运动,减少主链运动的自由体积,提高相应树脂的玻璃化

转变温度^[12]。调整全氟磺酰树脂侧链的结构和性质,重构疏水-亲水相团聚体,有助于构建高效质子传输通道^[13-14]。

2.1 不同侧链长度对质子交换膜质子传导率的影响

与传统的长侧链全氟磺酸膜相比,短侧链全氟磺酸离聚物不但能够在较低的离子交换当量(IEC)范围内保持稳定,而且比长侧链全氟磺酸离聚物拥有更强物理保水能力、更高的质子传导性、更长的机械耐久时间和更高的运行温度。调整具有不同侧链长度的树脂结构,增加侧链之间的长度间隙,促进疏水-亲水相的分离和有效质子传输通道的形成,提高全氟磺酸质子膜的运行温度。

Choi 等^[15]基于小角 X 射线散射结果对 2 种 PFSA 膜的结晶域、离子域进行描述,并对 2 种 PFSA 膜侧链长度的不同行为进行说明。结果表明,短侧链束缚的 PFSA 膜短侧链不灵活,无法为末端磺酸基提供灵活的运动,磺酸基在水合过程中并不容易形成离子簇排列,反而形成具有更多重复单元、不规则分布但尺寸较小的离子域;此外,锚定在亲水域中的磺酸基团与疏水域部分之间的短侧链阻碍主链中的链移动性,从而抑制结晶过程,结晶度仅有 5.3%,远远低于长侧链束缚的 PFSA 膜结晶度 11.4%。Sunda 等^[16]通过在 300 K 和 350 K 下采用经典分子动力学模拟,研究水合作用和温度对侧链纳米结构和水及水合氢离子迁移率的影响,结果表明,随着水合作用的增强,不同长度侧链对水合氢离子的传递能力表现出极大的差异。

2.2 引入侧链间基团对质子交换膜质子传导率的影响

在聚合物链中引入交联基团可以有效提高质子交换膜的整体性能,促进疏水-亲水相分离,有利于分子间三维网络的形成^[17]。此外,交联基团可以作为质子传输点,近一步增强质子的传输能力。

Tan 等^[18]通过接枝反应将亲水单体 N,N -二甲基乙二胺引入 PFSA 侧链,然后掺杂三氟甲磺酸,得到具有不同链长的双质子导电结构的聚合物,并以此制备质子交换膜。实验结果表明,磺酰亚胺磺酰亚胺酸具有较高的酸度和较低的水合数,提供较高浓度的质子,三氟甲磺酸离子液体在充当传输位点的同时延长烷基亲水侧链,促进疏水-亲水相分离,构建膜内新的质子传输通道。该双质子传导结构显着提高质子交换膜在低湿度下的电导率。

3 多介质掺杂全氟磺酸高温质子交换膜性能的研究进展

为了进一步提高高温质子交换膜的性能,在全氟磺酸树脂基质中加入一系列的改性填料也是较为理想的方式^[19]. 针对质子交换膜的高温改性,可以向膜基质体系中添加制备复合膜的物质分为:无机粒子、功能基团修饰的多孔复合改性材料、高效率质子导体材料等.

3.1 无机粒子改性材料

有机-无机杂化是一种有效的将有机相与无机相组合在一起的方法. 将该类无机修饰材料引入到全氟磺酸基体中或定向填充到质子传输通道中后,可以增强其在高温低湿条件下的保水性能,降低膜内质子传导对水含量的依赖^[20]. 常用的无机吸湿性修饰材料有:二氧化硅(SiO_2)、二氧化钛(TiO_2)、二氧化锆(ZrO_2)、三氧化二铝(Al_2O_3)等.

大量实验表明,通过掺入 SiO_2 、 TiO_2 和 ZrO_2 等吸湿性无机纳米颗粒的改性质子交换膜可以提高保水能力并增强质子传导性. Segale 等^[21]通过浸渍法制备 Nafion/二氧化硅纳米颗粒复合膜. 结果表明,随二氧化硅负载量增加,拉伸应力、膜支撑体与离子交换剂之间的结构相互作用、热稳定性、结晶性质以及纳米复合膜的机械稳定性均有所提高. Liu 等^[22]在原位溶胶-凝胶反应过程中,以 Nafion212 膜和四乙氧基硅烷(TEOS)溶液为原料制备了一系列 Nafion/ SiO_2 复合膜. 结果表明,在 3 °C 下制备的 Nafion/ SiO_2 复合膜具有良好的分离相结构和优异的保水性能及机械强度. 在 110 °C 时, Nafion/ SiO_2 复合膜的质子传导率达到 0.172 S/cm,与 Nafion 膜相比表现出稳定的提高.

除了单组分改性之外,通过 2 种组分的协同作用改性制备复合膜也有利于进一步提高改性复合膜的综合性能. 二元组分体系颗粒表面既可以暴露出更多的酸性位点,有利于质子的高效传输^[23];又可以通过组分配比排列,调整粒径,增加表面积,并促进水分子的结合^[24].

Ohno 等^[25]以钽(Ta)掺杂 TiO_2 (Ta-TiO_2) 亲水颗粒为填料制备复合 PFSA 膜. 结果表明,亲水性 Ta-TiO_2 填料具有独特的熔凝网络微观结构,在复合膜中分散良好,而且填料的加入使得复合膜的水簇尺寸在较宽的湿度范围内保持恒定,这也使得该复合 PFSA 膜的单个电池在 120 °C、20% RH 下

的电流-电压性能高于使用商业 Nafion 膜的电池. Choi 等^[26]采用溶胶-凝胶法合成了不同 Zr/Ti 比例的 ZrO_2 - TiO_2 纳米粒子,将这些颗粒掺入 Nafion 膜中,制备了具有不同 Zr/Ti 比例的 Nafion/ ZrO_2 - TiO_2 复合膜. 结果表明, ZrO_2 - TiO_2 纳米粒子具有 Zr-O-Ti 键的独特的晶相峰,由于 ZrO_2 - TiO_2 纳米粒子对膜内水含量和离子交换能力作用力的改善,当复合膜纳米粒子中的 Zr/Ti 摩尔比为 1:3 时,复合膜高温和低湿条件的极化曲线表现出优于 Nafion 膜的性能.

3.2 功能基团修饰的多孔复合改性材料

功能基团修饰的无机粒子、多孔复合改性材料与吸湿保水的无机粒子材料的作用机理不同,功能基团修饰的无机粒子、多孔复合改性材料不单依靠有序结构和孔通道促进膜对水的吸收的保留,而且自身孔通道内的酸性基团还可以为质子传输提供额外的通道,更为有效地改善膜的质子传导性能. 常用的功能基团修饰的复合改性材料有:磺化无机粒子^[27]、磺化纳米颗粒、氧化石墨烯(GO)^[28]、碳纳米管(CNT)^[29]、笼型倍半硅氧烷(POSS)^[30]、无机纳米片、有机金属骨架^[31]、中空微孔球等.

Xu 等^[32]合成了一种具有高磺酸盐浓度的纳米粒子形态的超支化聚酰胺,并将其无损地填充到 Nafion 基质中. 结果表明,超支化聚酰胺不仅与 Nafion 基质中的磺酸基团形成强氢键,还可以充当离子簇的角色,构建纳米粒子间的簇网络,在 110 °C 和 60% RH 下,复合膜的质子电导率为 0.047 S/cm,比原始 Nafion 膜高 1.9 倍.

Barik 等^[33]制备了一种混合二氧化铈增强磷酸化氧化石墨烯(sPGO)/Nafion 膜. 结果表明,磷酸化氧化石墨烯增加 Nafion 基质中的酸性位点数量,混合二氧化铈纳米粒子氧化还原特性和保湿特性增加 Nafion 基质耐久性,混合二氧化铈增强的 sPGO/Nafion 电解质膜质子电导率、化学耐久性分别比重铸 Nafion 高 1.2 倍和 8.1 倍.

Rao 等^[34]通过在碳纳米管上原位生长希夫碱(SNW-1)的方式,制备基于碳纳米管和希夫碱网络互连的共价多孔材料(CNT@ZSNW-1),并将共价多孔材料与 Nafion 集成,获得具有增强质子传导的复合质子交换膜. 结果表明,共价多孔材料不但提供了额外的质子传导位点,而且提高了保水能力,诱导更连续的离子簇排列,显著降低复合质子交换膜的质子传输势垒,在 90 °C、95% RH 条件下,复合质

子交换膜的质子传导率高达 0.287 S/cm,是重铸 Nafion 的 2.2 倍。

Yang 等^[35]开发了 α -氨基酮连接的共价有机骨架离聚物,并将其与 Nafion 溶液混合,制备含有共价有机骨架的 Nafion 复合膜。结果表明,以铂/碳催化剂的商用质子交换膜燃料电池为例,在 105 °C 的运行条件下,在阴极处实现了每毫克铂的峰值功率密度和额定功率密度分别为 18.1 W 和 9.5 W,与未掺杂 α -氨基酮连接的共价有机骨架离聚物的电池相比分别提高了 101% 和 187%。这与 α -氨基酮连接的共价有机骨架离聚物具有大孔结构好氢键位点有关,不仅可以在高温下利用协同氢键作用保留水分,增强水合作用和质子传输,而且降低氧气传输阻力,改善氧气传输通道。

3.3 高效率质子导体材料

用于质子交换膜性能提升的高效质子导体有两大类,一类是在高温条件下具有一定的质子传导性,可以减缓 Nafion 膜在高温低湿条件下的电导率的衰退趋势,但自身不能完全替代 Nafion 膜的质子传导的功能,该类物质以杂多酸为主;另一类是在高温低湿条件下具有卓越的质子传导能力,可以通过特殊处理或结构设计,构建新的质子传输通道,辅助提升 Nafion 膜质子传导率,该类物质以磷酸、离子液体为主。

3.3.1 杂多酸质子导体

杂多酸(HPA)在完全水合状态下是超离子质子导体,具有较好的质子导电率和热稳定性,在温度高于 80 °C 时仍具有较高的电导率。磷钨酸(HPW)在聚合物基质中,通过提供质子跳跃的优先途径并在其水合球中维持大量水分子,增强了质子传导性和燃料电池性能^[36]。在 Keggin 型杂多酸中,因磷钨酸具有最高的电导率常被用于质子交换膜的改性,但由于其易溶于水,其在复合膜中的稳定性也需要被重视^[37]。

Zhai 等^[38]通过水热法合成了磷钨酸功能化的共价有机框架纳米杂化物(P-COF),成功将磷钨酸通过化学键固定在共价有机框架的空腔内。结果表明,在 25 °C、55%RH 下,含有质量分数 4%P-COF 的 Nafion 纳米复合膜的质子电导率达到 0.061 S/cm,比重铸的 Nafion 膜性能提高了 307%。这与磷钨酸的强酸性和共价有机框架纳米杂化物的有序结构促进了 Nafion/P-COF 纳米复合膜中快速有效的质子传导有关,从而在低湿度下的 H₂/O₂ PEMFC 中具

有优异的质子传导性和出色的性能。

3.3.2 磷酸质子导体

磷酸因其高热稳定性、低挥发性和高本然质子电导率而成为 HT-PEMFC 中应用最广泛的掺杂剂^[39],纯液态磷酸表现出最高的本征质子电导率可达 0.15 S/cm^[40]。磷酸除了可以通过电离同时具有质子供体和受体的功能外,其结构内强且可极化的氢键 P—O—H ··· O=P 可以产生耦合的质子运动和质子介电响应,从而形成延伸的极化氢键链^[41]。此外,磷酸的质子转移能量低于磺酸,可以进一步提高其质子转移效率^[42]。这无疑显著提升了磷酸快速质子传导的能力。

Berber 等^[43]通过将具有多磷酸基分子结构的植酸(IP6)分子掺杂到 Nafion 117 膜中,制备了一种新型质子传导膜,研究 IP6 对 Nafion 膜的理化性能、机械特性、氧化耐久性、质子电导率和燃料电池性能的协同影响。结果表明,与原始的 Nafion 相比,Nafion-IP6 膜在 100 °C、25% RH 下的杨氏模量增加了 3 倍,吸水量增加了 83%,质子电导率增加了约 6 倍。与原始的基于 Nafion 的膜电极组件(MEA)相比,基于 Nafion-IP6 的 MEA 的输出功率密度增加了 71%,极限电流密度增加了 54%。

Huang 等^[44]使用精密涂布法将合成的含有膦酸基团和咪唑基团的共聚物与 PFSA 树脂混合,制备 PFSA 复合膜,并对其微观结构和性能进行了研究。研究发现,当咪唑基团掺入复合膜中时,咪唑基上的氮原子与水分子之间形成分子间氢键,不仅通过保水保留更多的质子传输载体,提高了质子交换膜(PEM)亲水区域的连续性,而且形成酸碱对限制部分 PFSA 分子链的运动,显著提高 PFSA 复合膜的玻璃化转变温度(T_g)。以增加质子传输途径的连续性,同时;膦酸基团和磺酸基团之间形成大量氢键,形成互相贯穿的网络结构,使得 PFSA 分子链难以移动,从而提高了 PFSA 膜的 T_g 。表明含有膦酸基团和咪唑基团的共聚物 PFSA 复合膜的可以在 100 °C 以上稳定高效地运行,且所制备的 PEM 的单电池表现出比 Nafion 211 膜保持更高的电池电压和更低的电池阻抗。

Yang 等^[45]根据磷酸(PA)与共价有机框架(COF)之间的氢键相互作用,制备了 3 种孔径相似但亲水基团数量不同的 PA 掺杂 COF。结果表明,PA 不仅可以进入 COF 的通道,还可以插入进入其二维夹层中,这无疑构筑了从一维到三维的质子传

导路径,在大幅提升质子传导率的同时,建立更加稳定的磷酸氢键网络。

3.3.3 离子液体质子导体

离子液体(IL)是由有机阳离子和(无机)有机阴离子组成的盐。由于其广泛的液体范围、良好的热稳定性、抗氧化性能和高离子迁移率,而在质子交换膜应用中受到关注^[46]。

Goh 等^[47]分别将离子液体 2-羟乙基甲酸铵和硝酸丙铵添加至 Nafion 基质,制备相应复合膜,研究不同离子液体对所制备膜的接枝、形貌、热稳定性、离子交换容量、吸水率、膨胀和质子电导率的影响。结果表明,Nafion/2-羟乙基甲酸铵和 Nafion/硝酸丙铵复合膜的质子电导率随着离子液体浓度的增加,且 Nafion/硝酸丙铵复合膜的质子电导率最大值相当于纯重铸 Nafion 膜的 3.5 倍。Choi 等^[48]通过向 Nafion 基质中添加杂环咪唑的方式制备复合膜。结果表明,咪唑的吸湿性质为 Nafion 的纳米通道提供了足够量的水分子,提供了更宽且连续的纳米通道配置;此外,水分子与咪唑环上 2 个氮原子之间的氢键相互作用增强了质子传导。与原始 Nafion 相比,制备的复合膜在高湿度和低湿度条件下的质子电导率分别提高了 23% 和 50%。Ryu 等^[49]将杂多酸 HPA 掺入沸石咪唑骨架(ZIF-67)纳米粒子,制备具有中空结构的杂多酸功能化质子导体(HZF),并以此制备 HZF/Aquivion 复合膜,当 HPA 质量分数为 3% 时,中空 HZF/Aquivion 复合膜表现出比纯 Aquivion 膜更高的质子电导率;此外,由于中空结构的存在,表面层的杂多酸与 2-甲基咪唑、解离的钴离子存在强烈的相互作用,这不仅为复合膜表现出优异的机械性能和良好的抗聚合物链溶胀,还为质子传导提供新的通道。

4 总结

尽管全氟磺酸质子交换膜是低温质子交换膜中使用最广泛的聚合物电解质膜,但全氟磺酸质子交换膜在高温下其物理和化学性能下降,以及在水条件下质子传导率低等缺陷,制约了其在高温质子交换膜电池的应用。通过对全氟磺酸质子交换膜结构与性能关系的研究,许多可行性研究策略被提出:

1) 通过在全氟磺酸树脂侧链结构中引入功能基团或引入长短侧链来调控链结构的排布,调整分子链的自由体积,限制分子链运动,提高膜玻璃化转

变温度,增强膜的质子传导性能。

2) 通过对全氟磺酸基质进行无机粒子的掺杂,改善膜保水性能,以此提高质子交换膜的使用温度。

3) 通过磷酸、离子液体等高效率质子导体对全氟磺酸基质进行掺杂改性,可以减轻膜本身对水的依赖性,建立氢键网络结构,协助质子的传递。虽然质子导体的水溶性限制了膜的应用和开发,但无机填充、离子置换、多孔微结构的引入和化学键锚合已被证明是解决水溶性质子导体流失的有效策略。

综上所述,单一介质材料很难满足全氟磺酸质子交换膜在高温下的应用。基于材料的结构-性能关系,通过调整填料的定向填充和形成高效协同憎水-亲水区是制备性能优良的全氟磺酸高温质子交换膜的两大研究方向。

在高温低湿环境下长时间运行,及多种降解过程限制了燃料电池中全氟磺酸高温质子交换膜的寿命。在化学过程中,作为电化学反应副产品形成的氢氧自由基攻击离聚物,导致其分解;而水合过程中膨胀引起的机械应力和高温质子导体质子导体迅速流失,导致针孔生长、分层和蠕变,从而导致电池失效。此外,全氟磺酸高温质子交换膜的成本仍旧是不可忽略的问题。

参考文献:

- [1] İnci M. Future vision of hydrogen fuel cells: A statistical review and research on applications, socio-economic impacts and forecasting prospects[J]. *Sustain Energy Techn*, 2022, 53: 102739.
- [2] 黄梓俊,赵腾腾,任艳蓉,等. 燃料电池用跨温区质子交换膜材料研究进展[J]. *化学研究*, 2023, 34(4): 283—296.
- [3] Asghar M R, Xu Q. A review of advancements in commercial and non-commercial Nafion-based proton exchange membranes for direct methanol fuel cells[J]. *J Polym Res*, 2024, 31(5): 125.
- [4] 谢旭秋,王丽,赵淑会,等. 含磷酸结构全氟磺酸质子交换膜研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2023, 43(6): 202—211.
- [5] 卢善富,徐鑫,张 劲,等. 燃料电池用磷酸掺杂高温质子交换膜研究进展[J]. *中国科学:化学*, 2017, 47(5): 565—572.
- [6] Li T, Chai S, Liu B, *et al.* All-carbon backbone aromatic polymers for proton exchange membranes[J]. *J*

- Polym Sci, 2023, 61(22): 2796—2814.
- [7] Peckham T J, Holdcroft S. Structure-morphology-property relationships of non-perfluorinated proton-conducting membranes[J]. Adv Mater, 2010, 22(42): 4667—4690.
- [8] Gonçalves R, Tozzi K A, Saccardo M C, *et al.* Nafion-based ionomeric polymer/metal composites operating in the air: Theoretical and electrochemical analysis[J]. J Solid State Electr, 2020, 24(8): 1845—1856.
- [9] 杨轶. 基于离子液体及聚乙烯醇的聚集体微观结构调控质子/阴离子传导膜性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2016.
- [10] Cheng X, You J, Shen S, *et al.* An ingenious design of nanoporous nafion film for enhancing the local oxygen transport in cathode catalyst layers of PEMFCs[J]. Chem Eng J, 2022, 439: 135387.
- [11] 王蔼廉, 计文希, 李晶, 等. 聚苯并咪唑/磷酸掺杂高温质子交换膜的研究进展[J]. 高分子通报, 2024, 37(2): 137—149.
- [12] Safronova E Y, Lysova A A, Voropaeva D Y, *et al.* Approaches to the modification of perfluorosulfonic acid membranes[J]. Membranes, 2023, 13(8): 721.
- [13] Guan P, Lei J, Liu X, *et al.* Origins of water state and ionic cluster morphology for high proton conductivity of short side-chain perfluorinated sulfonic acid membranes[J]. Chem Mater, 2022, 34(17): 7845—7857.
- [14] Guan P, Zou Y, Zhang M, *et al.* High-temperature low-humidity proton exchange membrane with “stream-reservoir” ionic channels for high-power-density fuel cells[J]. Sci Adv, 2023, 9(17): eadh1386.
- [15] Choi S Y, Ikhsan M M, Jin K S, *et al.* Nanostructure-property relationship of two perfluorinated sulfonic acid (PFSA) membranes[J]. Int J Energy Res, 2022, 46(8): 11265—11277.
- [16] Sunda A P, Venkatnathan A. Molecular dynamics simulations of side chain pendants of perfluorosulfonic acid polymer electrolyte membranes[J]. J Mater Chem A, 2013, 1(3): 557—569.
- [17] Al Munsur A Z, Goo B H, Kim Y, *et al.* Nafion-based proton-exchange membranes built on cross-linked semi-interpenetrating polymer networks between poly (acrylic acid) and poly (vinyl alcohol)[J]. ACS Appl Mater & Interfaces, 2021, 13(24): 28188—28200.
- [18] Tan H, Zhao S, Ali S E, *et al.* Perfluorosulfonic acid proton exchange membrane with double proton site side chain for high-performance fuel cells at low humidity[J]. J Mater Sci Technol, 2023, 166: 155—163.
- [19] Song J, Zhao W, Zhou L, *et al.* Rational materials and structure design for improving the performance and durability of high temperature proton exchange membranes (HT-PEMs)[J]. Adv Sci, 2023, 10(30): 2303969.
- [20] 徐国效. Nafion膜高温低湿改性及燃料电池应用研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2021.
- [21] Segale M E, Mokrani T, Sigwadi R A. Synthesis and characterization of enhanced proton-conducting Nafion® 117-Silica composite membranes for fuel cell applications[J]. J Nano Res, 2024, 82: 95—116.
- [22] Liu S, Yu J, Hao Y, *et al.* Impact of SiO₂ modification on the performance of nafion composite membrane[J]. Int J Polym Sci, 2024, 2024(1): 6309923.
- [23] Thmaini N, Charradi K, Ahmed Z, *et al.* Nafion/SiO₂@TiO₂-palygorskite membranes with improved proton conductivity[J]. J Appl Polym Sci, 2022, 139(21): 52208.
- [24] 徐国效, 吴君丽, 李静, 等. Nafion膜高温改性研究进展[J]. 膜科学与技术, 2023, 43(6): 180—190.
- [25] Ohno R, Shudo K, Tano T, *et al.* Development of polymer composite membranes with hydrophilic TiO₂ nanoparticles and perfluorosulfonic acid-based electrolyte for polymer electrolyte fuel cells operating over a wide temperature range[J]. ACS Appl Energy Mater, 2023, 6(19): 10098—10104.
- [26] Choi D W. Electrochemical analysis of polymer membrane with inorganic nanoparticles for high-temperature PEM fuel cells[J]. Membranes, 2022, 12(7): 680.
- [27] Xu G, Wei Z, Li S, *et al.* In-situ sulfonation of targeted silica-filled Nafion for high-temperature PEM fuel cell application[J]. Inter J Hydrogen Energ, 2019, 44(56): 29711—29716.
- [28] Hu Y, Li J, Wang S. Examination of the performance of degraded Nafion membrane with graphene oxide[J]. Int J Hydrogen Energ, 2023, 48(81): 31734—31744.
- [29] Wang T, Lee J, Wang X, *et al.* Surface-engineered Nafion/CNTs nanocomposite membrane with improved voltage efficiency for vanadium redox flow battery[J]. J Appl Polym Sci, 2022, 139(7): 51628.
- [30] Guan Z, Wang S, Deng Z, *et al.* A novel proton ex-

- change membrane with long-range ordered proton transport pathways through modulation of interfacial interactions via amino-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane-grafted graphene oxide[J]. *Eur Polym J*, 2023, 200: 112529.
- [31] Song S, He H, Chai S, *et al.* Advanced Nafion/nanofiller composite proton exchange membranes for fuel cell applications[J]. *Polymer*, 2024, 307: 127241.
- [32] Xu G, Ke A, Xu G, *et al.* Enabling high-temperature application of Nafion membrane via imitating ionic clusters in proton conduction channels [J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2024, 56: 330—337.
- [33] Barik B, Kumar A, Namgung Y, *et al.* Mixed-ceria reinforced acid functionalized graphene oxide-Nafion electrolyte membrane with enhanced proton conductivity and chemical durability for PEMFCs[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2023, 48(75): 29313—29326.
- [34] Rao Z, Zhu D, Xu Y, *et al.* Enhanced proton transfer in proton-exchange membranes with interconnected and Zwitterion-functionalized covalent porous material structures [J]. *ChemSusChem*, 2023, 16 (11): e202202279.
- [35] Yang J, Xu H, Li J, *et al.* Oxygen-and proton-transporting open framework ionomer for medium-temperature fuel cells[J]. *Science*, 2024, 385(6713): 1115—1120.
- [36] Pourzare K, Mansourpanah Y, Farhadi S, *et al.* Improvement of proton conductivity of magnetically aligned phosphotungstic acid-decorated cobalt oxide embedded Nafion membrane[J]. *Energy*, 2022, 239: 121940.
- [37] Xu G, Xue S, Wei Z, *et al.* Stabilizing phosphotungstic acid in Nafion membrane via targeted silica fixation for high-temperature fuel cell application[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2021, 46(5): 4301—4308.
- [38] Zhai S, Lu Z, Ai Y, *et al.* High performance nanocomposite proton exchange membranes based on the nanohybrids formed by chemically bonding phosphotungstic acid with covalent organic frameworks[J]. *J Power Sources*, 2023, 554: 232332.
- [39] Tang H, Gao J, Wang Y, *et al.* Phosphoric-acid retention in high-temperature proton-exchange membranes [J]. *Chem — A Eur J*, 2022, 28 (70): e202202064.
- [40] Maiti T K, Singh J, Majhi J, *et al.* Advances in polybenzimidazole based membranes for fuel cell applications that overcome Nafion membranes constraints[J]. *Polymer*, 2022, 255: 125151.
- [41] Teixeira F C, de Sá A I, Teixeira A P S, *et al.* Nafion phosphonic acid composite membranes for proton exchange membranes fuel cells[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, 487: 889—897.
- [42] Barik B, Yun Y, Kumar A, *et al.* Highly enhanced proton conductivity of single-step-functionalized graphene oxide/Nafion electrolyte membrane towards improved hydrogen fuel cell performance[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2023, 48(29): 11029—11044.
- [43] Berber M R, Hafez I H. Boosting the proton conductivity, chemical stability, and fuel cell performance of Nafion membrane at high operating temperatures and low humidity levels by incorporating phytic acid[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2024, 57: 1126—1138.
- [44] Huang H, Zeng X, Zhang X, *et al.* Proton exchange membrane with excellent proton conductivity and superior stability for application at high operating temperatures[J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37(22): 17516—17525.
- [45] Yang Q, Li X, Xie C, *et al.* Expanding the dimensionality of proton conduction enables ultrahigh anhydrous proton conductivity of phosphoric acid-doped covalent-organic frameworks[J]. *Nano Res*, 2023, 16 (8): 10946—10955.
- [46] Ling Z, Wang B, Zhou Y, *et al.* Fabricating rapid proton conduction pathways with sepiolite nanorod-based ionogel/Nafion composites via electrospinning [J]. *Polymer*, 2024, 306: 127211.
- [47] Goh J T E, Abdul Rahim A R, Masdar M S, *et al.* Enhanced performance of polymer electrolyte membranes via modification with ionic liquids for fuel cell applications[J]. *Membranes*, 2021, 11(6): 395.
- [48] Choi S Y, Cho S, Kim D, *et al.* Boosting the proton conduction using protonated imidazole for advanced ion conducting membrane [J]. *J Membrane Sci*, 2021, 620: 118904.
- [49] Ryu G Y, Jae H, Kim K J, *et al.* Hollow heteropoly acid-functionalized ZIF composite membrane for proton exchange membrane fuel cells[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2023, 6(8): 4283—4296.

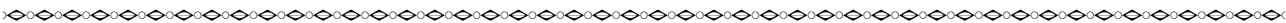
Progress in the modification of perfluorosulfonic acid proton exchange membranes for high temperature and low humidity applications

WEI Gang , JI Hui , LI Yongzhe ,WANG Kai ,LIU Fengyu ,
ZHANG Bo , WANG Li

(Shandong Dongyue Future Hydrogen Energy Material Co. , Ltd. , Zibo 256400, China)

Abstract: High-temperature proton exchange membrane fuel cell (HT-PEMFC) has been widely noticed due to the advantages of fast electrode reaction, high conversion rate, simple hydrothermal management, and good tolerance, etc. High-temperature proton exchange membrane, as the core component of the proton exchange membrane fuel cell, plays a crucial role in the operation of the whole HT-PEMFC system. Nafion membrane, which is currently the most widely commercialized proton exchange membrane material, exhibits reduced proton conductivity and deteriorated mechanical properties for high temperature and low relative humidity operating environments. In this paper, the research progress on improving the proton conductivity of Nafion membranes in recent years is reviewed, the operation mechanism of Nafion membrane at high temperature and low relative humidity is discussed, the research of structural modification methods of Nafion is summarized and analyzed from the perspective of molecular design, and the research focuses on the inorganic and organic composite materials doping on the Nafion membrane proton conductivity is discussed, and the improvement of high temperature PEM is anticipated. It is also expected that the future development of high-temperature proton exchange membranes will be guided by the subsequent research on high-temperature proton exchange membranes.

Key words: high-temperature proton exchange membrane; Nafion membrane; modified doping



第六届中国膜科学与技术报告会在郑州成功召开

2024 年 12 月 13 日—15 日,由中国膜工业协会与中国膜学会(筹)共同主办,《膜科学与技术》编辑部、郑州大学、河南省科学院化学研究所有限公司、河南师范大学、河南一膜环保技术有限公司共同承办的第六届中国膜科学与技术报告会在河南省郑州市隆重召开。

本届会议在组织的过程中,得到了中国科学院、各高校科研院所及企业的关注与支持。来自全国 150 多家科研院所和企事业单位的近 700 名膜科技工作者及国家千人计划、国家杰出青年基金获得者等有影响力的膜界专家参加了本次大会,大会就膜材料、膜过程及膜产业所涉及的科学、技术及政策等问题进行了全方位的交流研讨,会议取得了圆满成功。

12 月 14 日上午,大会在郑州华智酒店举行了隆重的开幕式。本届大会组织委员会主席、中国膜工业协会王继文秘书长主持了开幕式。中国工程院院士、中国膜工业协会名誉理事长高从堦先生、中国科学院邓麦村研究员、郑州大学刘春太副校长、河南省科学院化学研究所有限公司化林所长分别致辞。

本届大会邀请膜科技领域具有影响力的专家作大会报告,各高校、科研院所的教师和研究生及企业的研发、工程技术和科技工作人员等通过口头报告、墙报等形式进行充分交流。大会设立 1 个主会场和 6 个分会场,其中包含 7 个大会报告、21 个分会场主旨报告、43 个分会场邀请报告、147 个口头报告、79 个墙报。

大会报告由会议学术委员会副主任、《膜科学与技术》郑根江主编,南京工业大学金万勤教授及东南大学汪勇教授担任会议主席。中国科学技术大学徐铜文教授、大连理工大学贺高红教授、上海交通大学张永明教授、华南理工大学韩宇教授、浙江大学徐志康教授、中国科学院大连化学物理研究所杨维慎研究员、北京理工大学赵之平教授分别做了大会报告。

安全福、金焱、贺高红、张亚涛、王保国、王景涛、徐铜文、仲兆祥、张林、罗建泉、武春瑞、刘壮 12 位专家筹划了 6 个主题的分会场报告,分会主题分别为液体分离膜、气体分离膜、新能源膜、特种分离膜、医药生物用膜、博士后及学生论坛。内容涵盖膜材料与膜过程的所有领域,充分展示近年来我国膜科学与技术领域的研发现状和最新进展。会议还设置了企业展台与墙报展示区。

根据分会主席、博士后及学生论坛和墙报评审专家的意见,评出了 9 篇优秀报告和 13 篇优秀墙报。郑州大学化工学院张亚涛副院长宣布获奖名单。高从堦院士、浙江大学陈欢林教授、沃顿股份有限公司金焱总经理和天津大学王志教授为获奖的同学颁发了证书。

高从堦院士对会议的筹备与召开做了全面总结。他希望通过本届会议的成功召开,各位膜界同仁能面向膜科学与技术的国际前沿,进一步推动我国膜科学与技术领域的交流合作、互惠共赢、快速发展。

大会的最后,由郑州大学王景涛教授宣布本届大会圆满成功并正式闭幕。