

磷酸掺杂型高温质子交换膜的研究进展与改进策略

刘炳辉^{1,2}, 赵成吉¹

(1. 吉林大学化学学院, 长春 130012;

2. 长春工业大学化学与生命科学学院, 长春 130012)

摘要 质子交换膜燃料电池(PEMFC)具有能量转化效率高、启动速度快及操作维护方便等突出优势。在120~250 °C范围内运行的高温质子交换膜燃料电池(HT-PEMFC)无需依靠水进行质子传导,可以有效简化水管理系统,同时提升电极反应动力学并强化铂基电催化剂的抗中毒能力。目前,磷酸(PA)掺杂的聚苯并咪唑(PBI)膜是HT-PEMFC的首选隔膜材料,但其面临着抗氧化稳定性不佳以及PA流失等关键挑战。本文首先阐明了PA掺杂型高温质子交换膜(HT-PEM)的传输机制,并基于近十年的研究进展对此类材料进行了系统分类;然后,重点剖析了HT-PEM面临的关键技术挑战及其应对策略,并展望了未来的发展趋势。

关键词 质子交换膜; 燃料电池; 抗氧化稳定性; 磷酸流失

中图分类号 O632.7

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250262

Research Progress and Improvement Strategies of Phosphoric Acid-doped High-temperature Proton Exchange Membranes

LIU Binghui^{1,2}, ZHAO Chengji^{1*}

(1. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China;

2. College of Chemistry and Life Sciences, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

Abstract Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) has outstanding advantages such as high energy conversion efficiency, fast start-up speed, easy operation and maintenance. In the temperature range of 120 to 250 °C, the operation of high-temperature proton exchange membrane fuel cells (HT-PEMFC) does not rely on the presence of water for proton conduction. This can effectively simplify the water management system, enhance the kinetics of electrode reactions, and strengthen the anti-poisoning ability of platinum-based electrocatalysts. At present, phosphoric acid (PA)-doped polybenzimidazole (PBI) membrane is the preferred membrane material in HT-PEMFC, but it faces key challenges, such as poor antioxidant stability and PA loss. In this review, the transport mechanism of PA-doped high-temperature proton exchange membranes (HT-PEM) is first clarified, and such materials are systematically classified based on the research progress in the past 10 years. Finally, the key technical challenges and coping strategies of HT-PEM are analyzed, and the future development trend is prospected.

Keywords Proton exchange membrane; Fuel cell; Antioxidant stability; Phosphoric acid loss

随着“双碳”目标的提出,我国正加速推动能源结构由化石能源主导向新能源转型。与受地理或材料制约的风能、水能及核能相比,氢能具有资源广泛、能量密度高与零碳排放等突出优势,在构建清洁高效能源体系中发挥着重要作用,被公认为是21世纪最具发展前景的清洁能源,已成为国家未来产业

收稿日期: 2025-09-15. 网络首发日期: 2025-11-19.

联系人简介: 赵成吉,男,博士,教授,主要从事氢能及燃料电池关键材料方面的研究. E-mail: zhaochengji@jlu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22579067)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.22579067).

发展的战略重点方向^[1,2]。在此背景下,发展能量密度高、转化效率高、清洁无污染的燃料电池技术,成为推动我国能源结构调整及新能源产业(尤其是氢能)发展的核心战略举措。燃料电池是一种简便高效的电化学装置,可以将氢气(或含氢气的原料)中的化学能转化为电能和热能供社会生产使用,产物只有水,无含氮化合物和硫化物等污染物排放,展现出广阔的发展前景^[3]。

质子交换膜燃料电池(Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)具有能效高、启动快及维护便捷等优势,在备用电源、交通运输及航空航天等领域广泛应用。质子交换膜(Proton exchange membrane, PEM)作为PEMFC的核心组件,承担着阻隔阴、阳两极气体和传导质子的关键作用。目前,PEMFC广泛采用的是美国杜邦公司生产的全氟磺酸Nafion[®]膜^[4]。但受制于PEM本身的特性,传统PEMFC的工作温度通常在95℃以下,系统需以高纯度氢气为燃料,且对一氧化碳(CO)等杂质气体耐受性较差^[5]。此外,为维持电池功率输出,需配套增湿与加压设备,这不仅增加了系统的复杂性和体积,也给予运行安全性与稳定性带来挑战^[6,7]。因此,提高PEMFC的工作温度已成为进一步提升其综合性能和应用范围的重要途径之一。

与工作温度低于95℃的低温PEMFC相比,高温质子交换膜燃料电池(High temperature proton exchange membrane fuel cell, HT-PEMFC)通常在120℃以上运行,可显著加快电极反应动力学过程和提高对燃料中杂质(如CO)的耐受性^[8]。此外,高温条件下生成的水以气态形式排出,简化了电池的水热管理需求,有助于提高系统整体效率并降低制造成本。目前,磷酸(PA)掺杂的聚苯并咪唑(Polybenzimidazole, PBI)膜是HT-PEMFC中应用最广泛的电解质材料^[9]。然而,PBI基体材料的合成工艺较为苛刻且成本较高,并且在掺杂PA后,面临着高质子传导率与低力学性能之间的矛盾以及严重的PA流失等问题,严重影响了HT-PEMFC池的稳定性^[10]。因此,磷酸掺杂型的高温质子交换膜(High temperature proton exchange membrane, HT-PEM)仍存在较大的研究空间与发展需求。本文将从磷酸掺杂型HT-PEM的传导机制、结构类型、面临的关键挑战及应对策略等方面综合评述HT-PEM的研究进展,以期为新一代高温聚电解质隔膜材料的设计与开发提供参考。

1 质子交换膜燃料电池

PEMFC核心部件如图1所示,主要包括PEM、催化剂层(Catalyst layer, CL)、气体扩散层(Gas-diffusion layer, GDL)以及双极板(Bipolar plate, BP)。其中PEM承担质子传导功能,在催化剂层发生电化学反应^[11]。阳极的氢气在贵金属催化剂的作用下生成质子(H⁺)和电子, H⁺在浓度差以及电势差的驱动下通过PEM传递到电池的阴极,电子通过外电路由电池的阳极移动到阴极。在阴极中,氧气会在催化剂的作用下与来自阳极的H⁺和电子发生反应,生成的水分子会随过量的氧气(或空气)排出电池系统。这一完整的电化学反应过程实现了燃料电池的能量转换与持续放电。

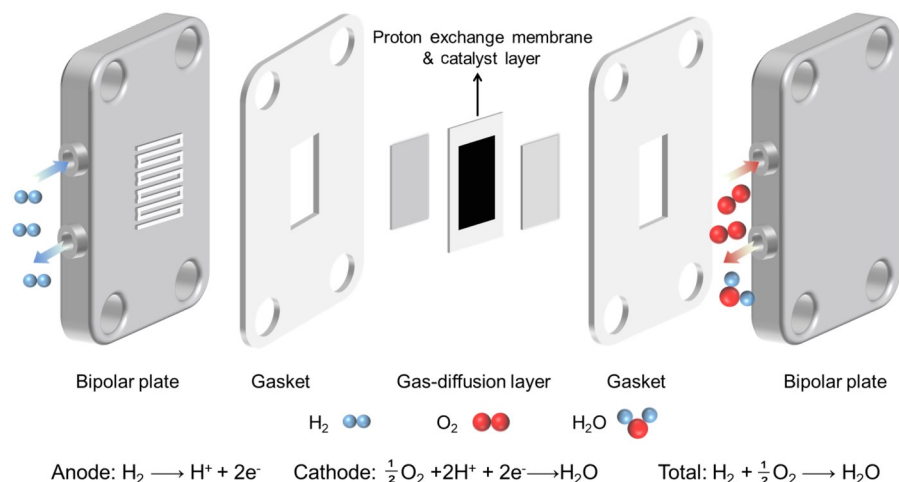


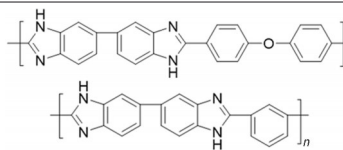
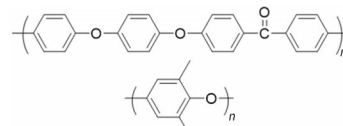
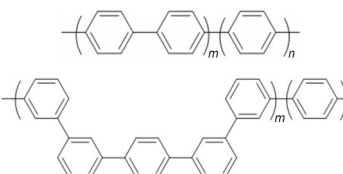
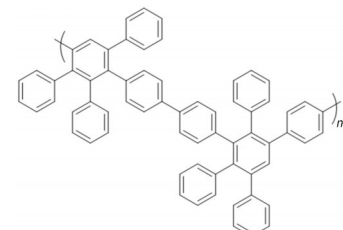
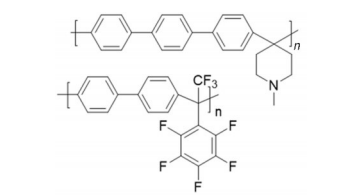
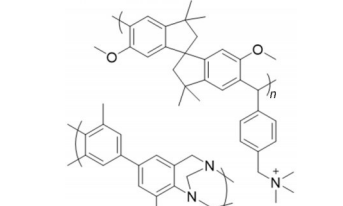
Fig. 1 Schematic diagram of the proton exchange membrane fuel cell

2 高温质子交换膜

PEM是PEMFC的核心材料之一,对电化学体系的性能具有决定作用.目前最广泛使用的商业化产品为Nafion®系列全氟磺酸膜,该膜以疏水性聚四氟乙烯(PTFE)为骨架,接枝亲水性磺酸侧链,形成极性显著差异的结构;在水合状态下发生微相分离,从而具备优异的质子传导能力^[12].PTFE惰性骨架不仅赋予Nafion®膜良好的热稳定性和化学耐久性,还可通过空间位阻效应抑制其溶胀,延长其使用寿命^[13].尽管Nafion®膜凭借上述优势获得了广泛认可并成为当前商业化主流,但其固有材料特性仍存在不可忽视的局限性^[14,15],如,较低的玻璃化转变温度限制工作温度上限($\leq 95\text{ }^{\circ}\text{C}$)、较高的氢气渗透率、质子传导性强烈依赖膜的水合度以及高昂的制造成本.近年来,工作温度处于 $120\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围的HT-PEMFC因具有电极反应动力学更快、铂催化剂用量降低甚至可实现非铂化、催化剂抗毒化能力增强以及水热管理简化等优势而备受关注^[16,17].为适应HT-PEMFC的运行环境,HT-PEM需在高温及无水条件下仍保持较高的质子传导率、良好的机械强度、优异的热稳定性和化学稳定性.

为便于比较常用HT-PEMFC的结构特征与物理化学性质,本文根据聚合物的骨架结构进行了分类,主要包括聚苯并咪唑类、聚芳醚类、聚苯类、苯基聚苯类、聚芳烃类以及自具微孔类,具体见表1.

Table 1 Summary of the relevant properties of polymers with different backbone structures

Polymer type	Representative structure	Advantage	Disadvantage
Polybenzimidazoles		Excellent thermal stability and mechanical properties	Complex preparation process; poor solubility; severe phosphoric acid loss
Polyaryl ethers		Good mechanical strength; simple preparation process; high modifiability	Poor chemical stability
Polyphenyls		High chemical stability and excellent thermal stability	Metal-catalyzed process; poor solubility
Phenylated polyphenylenes		Excellent chemical stability and mechanical properties; excellent solubility	Limited molecular design.
Poly(arylene-alkane)s		No noble metal catalysts required; excellent thermal and chemical stability	The use of strong acid catalysts may cause environmental pollution
Polymers of intrinsic microporosity		Strong phosphoric acid retention capacity	Poor mechanical strength; Limited molecular design

本文将根据该分类逐一讨论各类聚合物的合成方法、结构特点、物理化学性质以及电化学性质。

2.1 聚苯并咪唑类质子交换膜

PBI是一种芳香族线性氮杂环聚合物，具有高的玻璃化转变温度、优异的热稳定性与机械强度等优势。尽管PBI本身为绝缘材料，但其结构中富含的苯并咪唑单元兼具质子供体(酸性)与受体(碱性)的双重功能，因此可通过掺杂无机酸显著提升质子传导性能^[18,19]。PA作为一种高热稳定性、低蒸汽压的电解质，即便在无水条件下仍能保持较高的质子传导率(800 mS/cm@200 °C)，被认为是目前最优异的质子导体之一^[20]。1995年，Wainright等^[21]首次将PA掺杂的聚(2,2'-间苯基-5,5'-联苯并咪唑)(*m*-PBI/PA)膜用于HT-PEMFC，并在120 °C以上表现出优异的质子传导与电化学性能。随后，丹麦电力系统公司(DPS, Dapozol®)和德国巴斯夫(BASF, Celtec®)等企业相继开发出基于该体系的商业化高温膜电极组件，其在140~180 °C温度区间内表现出良好的电池性能。

在高温无水条件下，PA掺杂PBI膜(PBI/PA)的质子传导主要遵循格罗特斯机制(Grötthuss mechanism)^[22]。由图2(A)可见，其核心为膜内形成的连续氢键网络。PA作为质子导体，其在非水条件下的独特自解离能力能够形成质子(H⁺)供给-接受基团，质子可以通过磷酸分子/离子间的氢键网络，即通过氢键的断裂与生成过程进行传递。膜中PA分子以结合酸和游离酸两种形态共存。结合酸通过氢键牢牢固定在PBI碱性基团附近；游离酸与聚合物分子作用较弱，呈动态游离状态。H⁺传递通过游离酸分子间的氢键断裂与重组实现，表现为质子化咪唑环(N-H)与磷酸氢根(H₂PO₄⁻)间的“跳跃式”迁移。因此，质子传导能力取决于氢键网络的强度和分子间距。增加PA含量可拓展质子传递路径并提升传导率，但过量PA会削弱聚合物分子链间的范德华力，导致膜膨胀与机械强度下降；同时，弱结合状态的游离磷酸易受运行中阴极产水引发的化学势差驱动而向外扩散并流失。

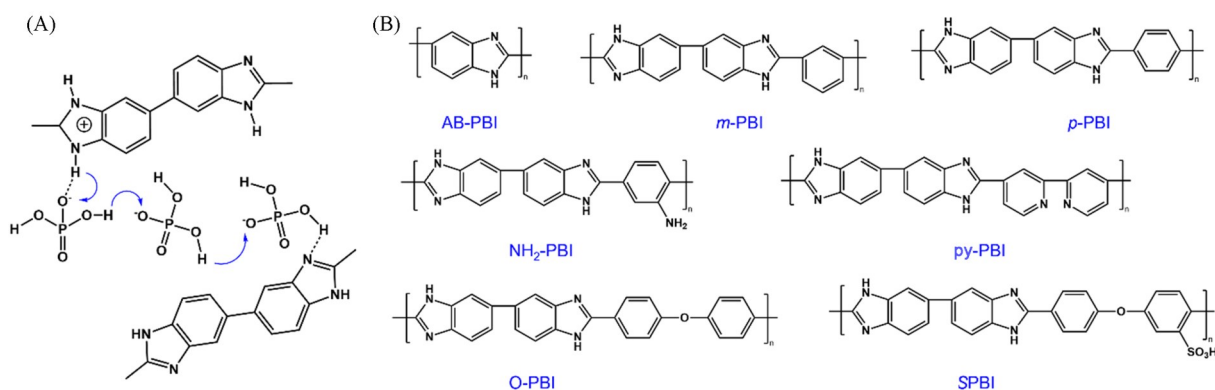


Fig. 2 Grötthuss proton transfer mechanism within PBI/PA membranes(A) and structures of PBI derivatives(B)

1961年，Marvel等^[23]以芳香族二胺与二羧酸衍生物(如二苯基酯)为单体，通过熔融缩合聚合合法制备PBI。近年来，其制备工艺转向四胺与二羰基衍生物的均相溶液聚合^[24]。聚(2,5-苯并咪唑)(AB-PBI)[图2(B)]是结构最简单的PBI单元，具有优异的机械强度与化学稳定性，仅以3,4-二氨基苯甲酸为原料进行一步聚合即可获得；然而，AB-PBI在常规有机溶剂中几乎不溶，极差的可加工性严重制约了其实际应用^[25]。*m*-PBI及含醚键、吡啶、磺酸基及氨基等改性的PBI[图2(B)]因具有相对较好的溶解性而被广泛应用^[26-29]。为了增强薄膜的可加工性，研究者们也提出了多种创新性分子设计策略。Zhuang等^[30]合成了一种含有Tröger's base(TB)单元的新型TB-PBI膜。由于TB结构中有额外的氮原子，TB-PBI膜的磷酸吸收率明显提高，在160 °C时的质子传导率为93.2 mS/cm。Shen等^[31]将卟啉单元引入PBI骨架内，构建了一种具有卟啉支化结构的TCPP-BrPy-OPBI膜。在微相分离和卟啉 π - π 堆积的协同作用下，膜内形成了高密度螺旋纳米通道，不仅维持高PA掺杂水平与质子传导率，同时表现出优异的燃料电池运行稳定性。

虽然PBI/PA是迄今唯一符合美国能源部标准的高温膜材料，但PBI基体材料的合成工艺较苛刻、

价格高昂,且常用的联苯四胺单体具有潜在致癌性,极大地限制了PBI/PA膜的大规模商业化应用。

2.2 聚芳醚类质子交换膜

近年来,具有良好热稳定性和机械稳定性的含碱性基团的芳香族聚合物引起了国内外科学家的关注,利用其所含的碱性基团与PA的络合作用,开发出一系列新型的非PBI类高温质子交换膜。

Na等^[32]以溴甲基化聚芳醚类聚合物为基础,设计了一系列不同化学结构的季铵化聚芳醚酮类聚合物(QPAEK),并在掺杂PA后作为HT-PEM使用[图3(A)].与纯刚性结构的PBI相比,QPAEK的链运动能力提高,强碱性季铵基团(QA⁺)与磷酸氢根(H₂PO₄⁻)之间的分子间作用力更强,微观相分离更明显,具有较高的质子传导率.他们之前采用柔性的1,6-己二胺和刚性的4,4'-二氨基二苯甲烷作为交联剂,制备了一系列不同交联结构的QPAEK交联膜[图3(B)]^[17].PA吸附后,交联膜在200℃时的质子传导率可达45 mS/cm.在180℃的氢/空燃料电池中,交联膜的峰值功率密度达到了323 mW/cm².

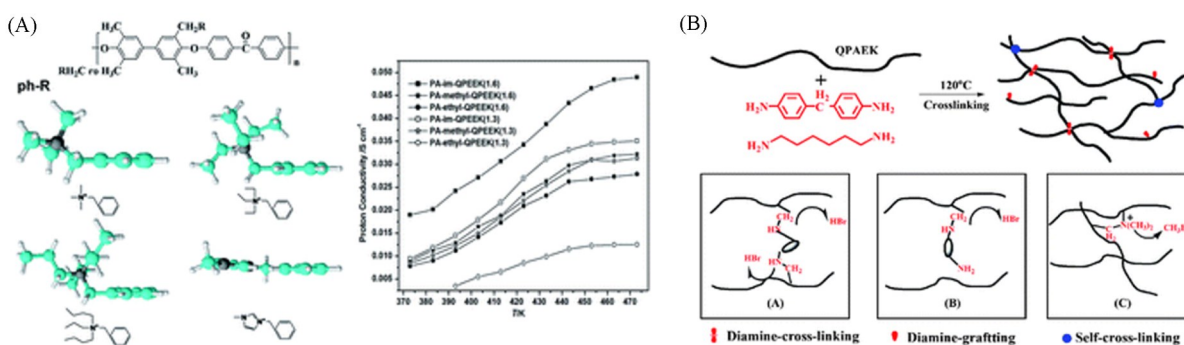


Fig. 3 Structure of polyaryletherketone(QPAEK) containing different quaternary ammonium groups and proton conductivity of phosphoric acid-doped membranes(A)^[32] and schematic representation of QPAEK cross-linked with diamines(B)^[17]

(A) Copyright 2014, the Royal Society of Chemistry; (B) Copyright 2012, the Royal Society of Chemistry.

此外, Bai等^[33]以聚苯醚(PPO)为主链,经Friedel-Crafts反应、咪唑官能化、季铵化以及交联反应制备了咪唑官能化的芳香族聚合物膜PPO-BIm.咪唑基团和交联结构使膜具有较强的PA吸附性,在140℃下的质子传导率为54 mS/cm.在类似的功能化膜研究中,Zhou等^[34]发现,当甲基咪唑与PPO的摩尔比为4:10时,PA掺杂膜在160℃时的质子传导率为67.9 mS/cm,单电池峰值功率密度为260 mW/cm².但PA塑化效应导致其力学强度下降,需依赖交联增强膜的尺寸稳定性。

2.3 无醚型聚芳族质子交换膜

PBI及聚芳醚类聚合物通常需在高温条件下聚合,反应步骤复杂、周期较长.此外,这些材料中可能存在不稳定的醚键结构,导致其抗氧化稳定性较差.在燃料电池运行过程中,产生的·OH自由基易攻击聚合物主链中的醚键,引起链段断裂,进而导致膜出现裂纹及穿孔等宏观损伤,最终造成电池失效^[35,36].近年来,国内外研究者致力于开发无芳醚结构的全碳主链聚合物,以提升质子交换膜的化学稳定性.该类聚合物不仅凭借高刚性苯环结构赋予材料较高的玻璃化转变温度和热稳定性,其无醚键结构更增强了膜在苛刻燃料电池环境中的抗氧化能力.因此,无芳醚全碳主链聚合物已成为一类极具发展潜力的HT-PEM替代材料。

2.3.1 聚苯/苯基聚苯类 聚苯材料通常采用金属偶联反应合成,其主链完全由刚性苯基构成,兼具优异的热稳定性与抗氧化性能.2006年,Yamamoto等^[37]报道了以镁/镍催化1,4-二溴苯的偶联聚合方法,但所得聚合物聚合度普遍较低,仅有5~15.尽管后续研究不断推进,但产物聚合度低的问题仍未彻底解决.目前,以镍催化二氯苯及其衍生物的金属偶联法因操作简便、可获得更高分子量产物,正逐渐成为聚苯合成的主流策略^[38].Meng等^[39]以磺化二氯苯为单体,通过“金属偶联”反应制备了磺化聚苯材料SPP-QP,并将其与PBI复合以增强膜内的微相分离结构,从而显著提升质子传导性能(图4).由

于SPP-QP与PBI之间存在强相互作用[相互作用能(E_{int})为 -38.64 kcal/mol , $1 \text{ cal}=4.18 \text{ J}$],有效抑制了聚合物的降解行为.该复合膜即使在磷酸掺杂后仍保持 20 MPa 的高力学强度.在 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 及 200 mA/cm^2 恒载条件下运行,电池电压衰减速率低至 $66 \mu\text{V/h}$,表现出优异的长期运行耐久性.

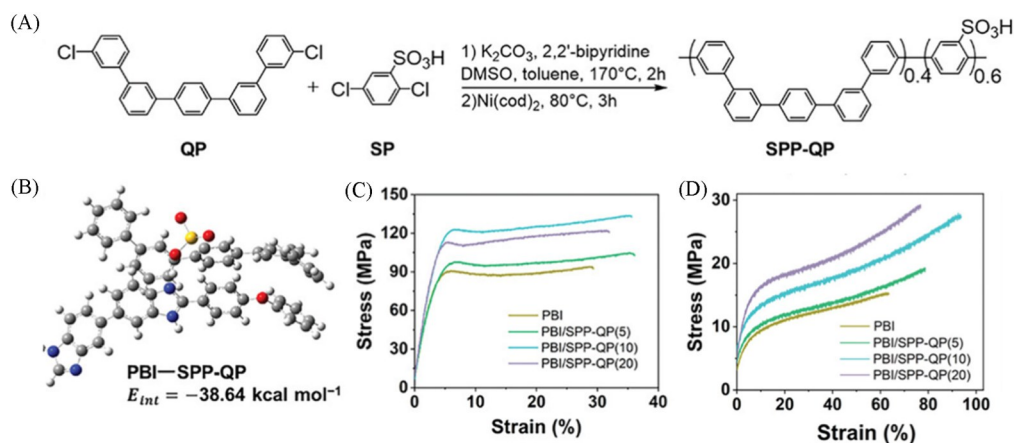


Fig. 4 Synthetic process of the polyphenylene polymer SPP-QP(A), intermolecular interaction energy between PBI and SPP-QP(B), and stress-strain curves of the PBI/SPP-QP composite membranes before (C) and after (D) PA doping^[39]

Copyright 2024, John Wiley & Sons, Inc.

区别于“金属偶联”法,通过[4+2]环加成反应(Diels-Alder)也可合成富含苯基的全碳主链聚合物——苯基聚苯.该方法无需金属催化剂,仅需在加热条件下使双环戊二酮(或其磺化衍生物)与二炔基苯(或其衍生物)发生环加成即可实现聚合^[40,41].Kim等^[42]通过四甲基双环戊二酮与1,4-二乙炔基苯进行Diels-Alder反应构建苯基聚苯骨架,再经多步修饰得到磷酸掺杂的季铵化苯基聚苯膜(PA/QAPOH,图5).所组装的膜电极在 $80\sim 160 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内以 $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速率进行热循环加速应力测试,循环500次后电压衰减速率仅为 1.51 mV/h .而在相同条件下,基于PBI/PA膜的Celtec[®]膜电极仅经历70次循环便完全失效.

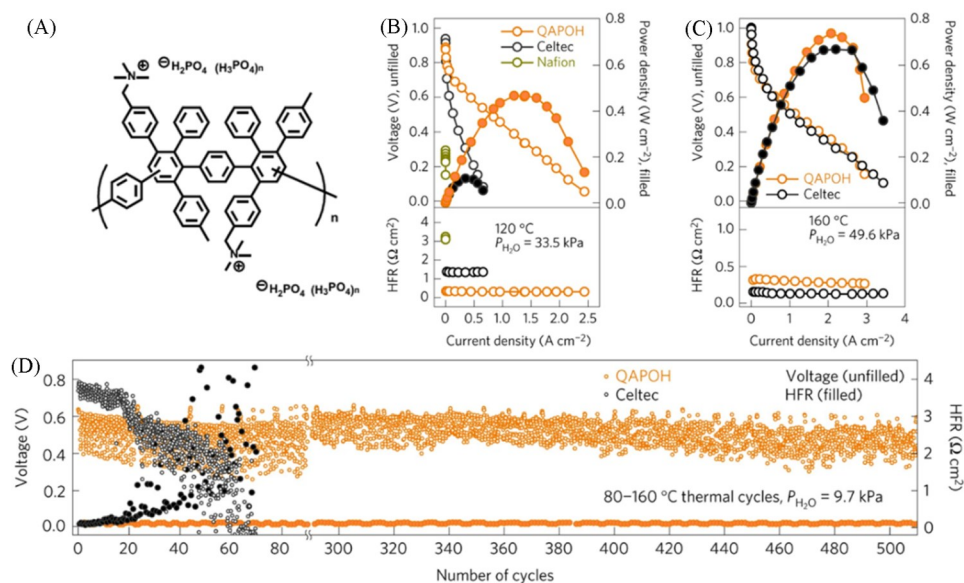


Fig. 5 Structure of phenylated polyphenylene and its performance in the single cell^[42]

(A) Chemical structure of phosphoric acid-doped phenyl polyphenylene QAPOH; (B, C) *i*-Voltage curve, power density, and HFR of QAPOH, Celtec[®], and Nafion at $120 \text{ }^\circ\text{C}$ (B) and $160 \text{ }^\circ\text{C}$ (C); (D) variations of high frequency impedance and cell voltage for QAPOH electrodes and Celtec[®] electrodes during accelerated stress testing.

Copyright 2016, Springer Nature.

尽管聚苯/苯基聚苯结构赋予此类聚合物优异的抗氧化稳定性,并在高温质子交换膜领域展现巨大应用潜力,但其发展仍受多重限制:聚苯类材料的合成通常依赖金属催化偶联反应,并普遍存在溶解性较差、韧性不足及成膜困难等问题;而苯基聚苯则由于可设计的分子结构类型有限,极大地制约了其性能优化与实际应用。

2.3.2 聚芳烃类 超酸催化是通过 Brønsted 超强酸介导芳香族化合物与羰基化合物脱水缩聚的 Friedel-Crafts 聚合方法,与上述金属偶联和 Diels-Alder 聚合体系相比,该方法具有反应条件温和、无需贵金属催化剂等显著优势^[38,43]。所得聚芳烃主链中同时包含高柔性的苯基-烷基键与高键能的苯基-苯基键:前者增强链段运动能力,显著改善材料的溶解性与力学性能;后者则赋予膜优异的抗氧化稳定性。这种“刚柔并济”的分子结构设计使其成为一类极具发展潜力的高性能替代膜材料。

Yang 等^[44]利用联苯或对三联苯与 4-乙酰吡啶通过超酸催化聚合,成功制备出含吡啶基团的聚芳香族材料(PBTP/PTAP)。吡啶基团的强碱性使该材料具有优异的 PA 吸附特性和无水质子传导率,在 180 °C 时的无水质子传导率可达到 102 mS/cm。其中 PTAP 膜在 Fenton 试剂中浸泡 450 h 后,质子传导率仅下降 16%,表现出优异的化学稳定性。除吡啶外,哌啶及咪唑等碱性基团也常被引入该体系[图 6(A)]。Lu 等^[45]采用超酸催化聚合制备了含哌啶疏水芳香骨架的聚芳哌啶类聚合物。掺杂 PA 后,膜内形成了 PA 聚集的离子团簇和明显的相分离形貌。所组装的氢氧燃料电池在 0.15 MPa 背压及 180 °C 的条件下实现了 1.22 W/cm² 的峰值功率密度。近期,Zhao 等^[46]设计了一种羧基功能化微孔聚芳烃材料作为聚芳哌啶的增强相,制备出酸-碱两性复合膜 PTP-10cPIM。当膜的 PA 吸附量为 150% (质量分数)时,借助羧基与 PA 间的氢键作用,复合膜的质子传导率可提升至 108 mS/cm,并实现了 1035 mW/cm² 的高输出功率密度。此外,Zhao 等^[47]也将多苯基支化单元引入聚芳基哌啶主链,开发出一系列支链型聚芳基哌啶电解质膜[图 6(B)]。与三苯基苯/四苯基甲烷相比,四苯基卟啉凭借其 π - π 堆叠效应优化了 PA 掺杂膜的微相分离结构,在 160 °C 时质子传导率最高达 83.73 mS/cm。同时,基于卟啉与 PA 之间的强静电作用,膜电极在 80 °C 及 200 mA/cm² 工况下运行稳定,电压衰减率低至 0.82 mV/h。上述研究结果表明,在分子设计中引入多功能支化单元是提升膜材料综合性能的有效策略。

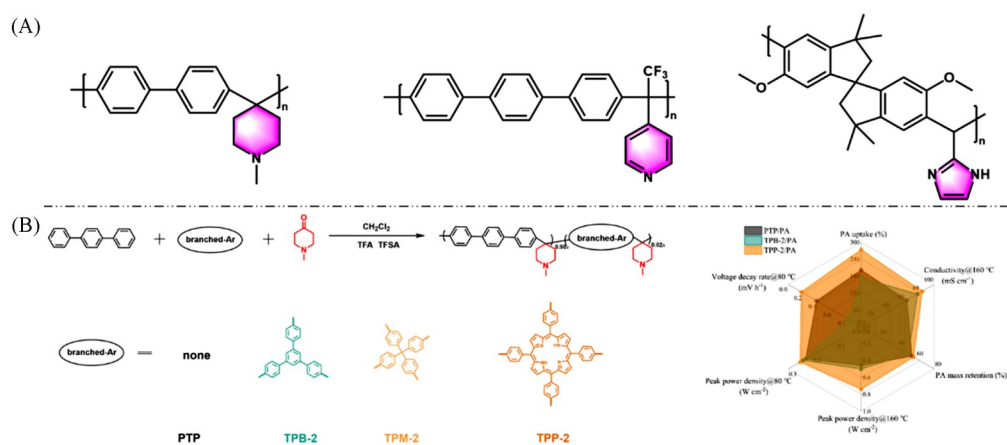


Fig. 6 Chemical structures of representative polyarylene-alkane materials(A) and preparation and key performance comparison of phenyl-branched polyarylpiperidine polymers(B)^[47]

(B) Copyright 2025, Elsevier.

自具微孔聚合物(PIMs)是一类新型多孔材料,与传统致密聚合物体系不同,其微孔结构源自分子内刚性且扭曲的骨架所构建的连续孔隙网络。该类材料通常具有高比表面积,以及由微孔(<2 nm)或超微孔(<0.7 nm)构成的贯通孔道系统^[48,49],该结构特性使其在气体分离与离子传导等领域展现出显著优势^[50]。2015年,Zolotukhin 等^[51]使用 2,2,2-三氟苯乙酮和 4,4'-联苯酚作为原料,通过超酸催化的 Friedel-Crafts 聚合反应制备了一种氟化氧杂蒽基梯型聚合物。Xu 等^[52]对该聚合物进行磺化处理,制备

出具有亚纳米级孔隙的磺化聚氧杂蒽膜 (SPX), 并将其用作 HT-PEMFC 的电极黏合剂. 研究结果表明, SPX 中刚性扭曲的骨架结构不仅减弱了离聚物在 Pt 催化剂表面的吸附, 还有效促进了反应气体与水分在催化剂层内的传质, 从而显著提升了电池性能. 基于 SPX 黏合剂的膜电极在 180 °C 时峰值功率密度达到 805 mW/cm², Pt 催化剂利用率高达 42.51%, 均优于以 PBI 为黏合剂的参考体系.

近年来, 超酸催化法制备的聚芳烃电解质膜在燃料电池领域取得了显著进展. 尽管该聚合方式存在强腐蚀性及水溶性污染等缺陷, 在一定程度上限制了其大规模应用, 但其在实现聚合物分子结构的精确设计与性能调控方面展现出独特优势. 通过该策略可高效构筑兼具高质子传导率、优异热稳定性和良好机械性能的聚电解质膜, 因此仍是当前开发高性能膜材料的重要合成途径之一.

3 高温质子交换膜燃料电池面临的关键问题及改进策略

HT-PEM 的质子传导率通常随 PA 掺杂量的增加而提升, 但过高的 PA 含量会加剧聚合物分子链的塑化效应, 引起膜机械强度下降、抗蠕变能力劣化及 PA 严重流失等问题, 显著制约了电池的长期运行稳定性^[53,54]. 此外, 燃料电池长期运行中阴极反应产生的微量羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 与过氧自由基 ($\cdot\text{OOH}$) 会侵蚀聚合物链段, 导致膜基体降解和离子传导基团失效, 进一步降低电池耐久性^[21]. 针对上述 HT-PEM 面临的关键挑战, 研究人员从物理改性、化学修饰及聚合物分子结构设计等多个方面开展了广泛而深入的研究.

3.1 磷酸流失

目前, 在 160 °C 的干态环境中, 基于 PBI/PA 膜的 HT-PEMFC 可以稳定运行超过 17000 h, 即使在 180 °C 也能持续运行 10000 h. 尽管 PA 分子通过酸碱作用和氢键作用与聚合物中的苯并咪唑基团结合, 但两者间的酸碱 E_{int} 为 61.5 kJ/mol, 该值仅比 PA-水体系 ($E_{\text{int}}=52.7$ kJ/mol) 高 37.7%^[42]. 因此, 在冷启动或频繁启停过程中, 电极反应生成的水分会引发 PA 严重流失, 从而导致电池性能与稳定性显著下降.

为提高膜的 PA 保留能力, Li 等^[55]提出利用高刚性、高自由体积的 Tröger's base (TB) 聚合物所产生的“虹吸效应”来缓解 PA 流失问题 [图 7(A)]. 在严苛的湿度循环测试中, 所制备的 DMBP-TB 膜展现了优异的 PA 保留能力, 其质子传导率保留率比 PBI/PA 膜高出 3 个数量级. 在 -20 °C 低温环境下, 基于 DMBP-TB/PA 组装的 HT-PEMFC 成功完成超过 100 次启停循环, 展现了优异的稳定性. Kim 等^[42]开发了磷酸掺杂季铵化苯基聚苯离子对型 HT-PEM. 该膜通过 QA⁺ 与 H₂PO₄⁻ 之间的强离子对配位作用 (634.7 kJ/mol) 锚定 PA 分子, 其结合强度远超苯并咪唑-PA 以及 PA-水体系, 从而显著抑制 PA 流失 [图 7(B)]. Sun 等^[56]则利用哌啶鎓阳离子与 H₂PO₄⁻ 间的离子对作用 (约 456 kJ/mol) 构建了含间/对三联苯异构单元的聚芳基哌啶鎓离子对型 HT-PEM. 在 80~160 °C 的温度范围内, 该系列膜表现出良好的质子传导率和磷酸保留能力, 所组装膜电极的功率密度达到 1.46 W/cm². 最近, Zhao 等^[57]报道了一种具有超微孔特性且含有季铵基团的多嵌段聚合物膜 QPSBI-b-xTMA [图 7(C)]. 基于超微孔对磷酸的虹吸效应以及 QA⁺ 与 H₂PO₄⁻ 之间离子对相互作用, 该膜组装的膜电极在 160 °C 及 500 mA/cm² 的高电流密度下仍具有优异的稳定性, 电压衰减率低至 4.7 μV/h.

除上述方法外, 构建具有“表面致密、内部多孔储酸”特征的“三明治”结构膜也被证明是抑制 PA 流失的有效策略. Jensen 等^[58]通过热固化在 PBI 膜表面形成致密层, 成功制备了多层复合膜. 该膜借助致密表层与内部多孔储酸层的协同作用, 使电池在 180 °C 下的电压衰减率降低至 2.3 μV/h, 远优于单层膜的 14 μV/h [图 7(D)]. Lu 等^[59]则采用氨基三(亚甲基磷酸) (ATMP) 对多孔 OPBI 膜进行交联, 构建了具有致密“皮肤层”的 p-OPBI-ATMP 膜. 与 PA 流失严重且氢气渗透率高的多孔 OPBI 膜相比, 经 ATMP 交联形成的致密表层可有效将磷酸限制于内部多孔层中, 同时显著降低了氢气的渗透性 [图 7(E)].

目前, 国内外的研究者们已经提出了多种策略来提升 HT-PEM 的 PA 保留能力. 但综合来看, HT-PEMFC 的长期工作条件大多在 160 °C, 很少能够在 200 °C 及以上保持稳定. 这是因为 PA 掺杂的膜材料在更高温度下可能发生严重的蠕变, 从而使膜发生软化甚至破损, 这就要求膜材料应该具有优

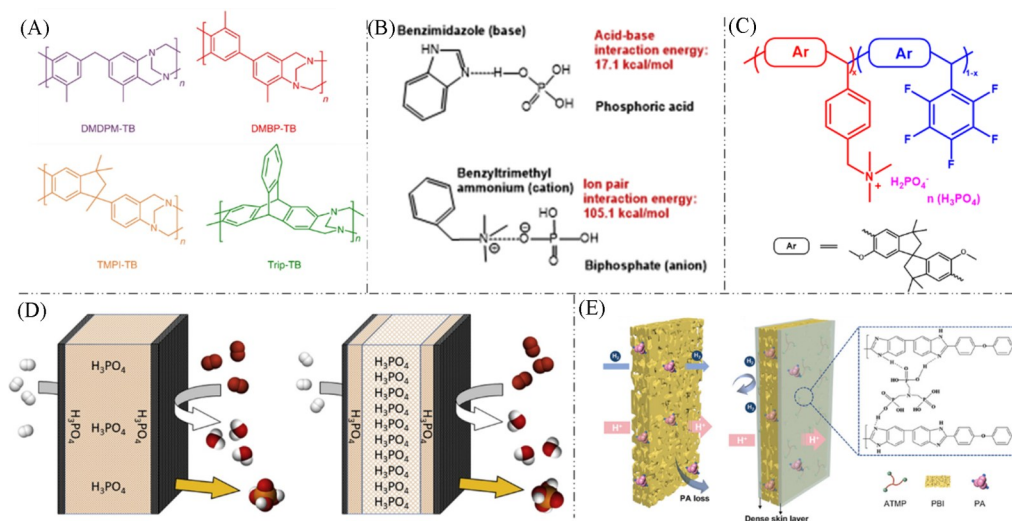


Fig. 7 The ways to enhance phosphoric acid retention capacity

(A) Designing Tröger base polymers with microporous structures^[55]; (B) introducing strong ion-pair interactions between QA⁺ groups and H₂PO₄⁻ ions^[42]; (C) developing multi-block copolymers QPSBI-b-xTMA with ultramicroporous characteristics and QA⁺ groups^[57]; (D) obtaining multilayer PBI membranes *via* surface curing processes^[58]; (E) designing sandwich structures with dense surfaces and porous interiors^[59].

(A) Copyright 2022, Springer Nature; (B) Copyright 2016, Springer Nature; (C) Copyright 2024, American Chemical Society; (D) Copyright 2019, Elsevier; (E) Copyright 2022, John Wiley & Sons, Inc.

异的高温机械稳定性。此外，温度过高还可能引起膜内PA的蒸发或发生焦磷酸化转变，从而显著降低膜的质子传导率。

为提高膜电极的高温适应性及稳定性，Wang等^[60]开发了一种超支化互穿氢键网络质子交换膜PBT。该膜以刚性三蝶烯结构为支化单元，显著提高了材料的玻璃化转变温度，并协同SnP₂O₇纳米颗粒构建双氢键网络，形成高效质子传输通道。基于该膜的单电池在220 °C下实现了0.75 W/cm²的峰值功率密度，但其长期运行稳定性仍需进一步提高。Huang等^[61]采用多聚磷酸溶胶-凝胶法构筑了具有双交联三维层状结构的凝胶态聚苯并咪唑膜。该双交联网络通过磷酸盐桥与支化单元协同作用，高效锚定并保留PA分子，抑制了96%的膜内PA脱水缩合反应，显著提高了酸掺杂水平和抗蠕变性能。在220 °C高温条件下，单电池峰值功率密度达到约1.3 W/cm²，长期运行电压衰减率低至0.27 mV/h [图8(A)]。Lee等^[62]基于*p*-PBI和磷酸氢铈(CeHP)的自组装网络，开发了一种可在250 °C稳定运行的新型HT-PEM。海胆状CeHP颗粒在PBI基质中形成互连网络，使膜在200 °C以上仍表现出优于传统

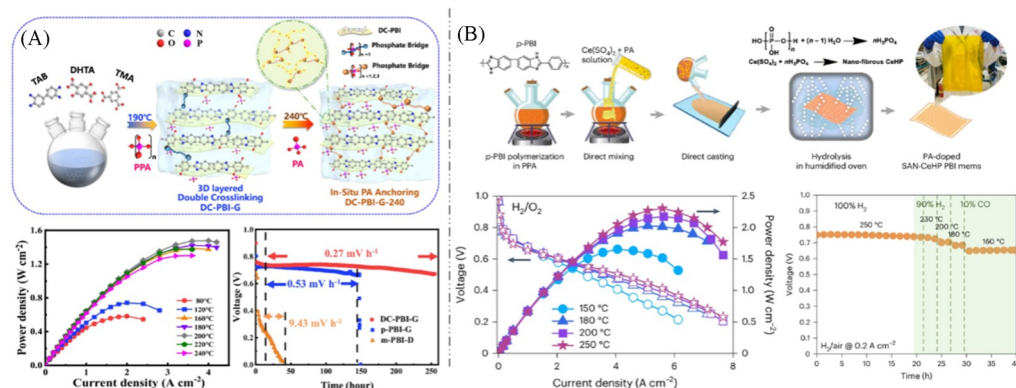


Fig. 8 Preparation process of PA-poped Gel-state membrane DC-PBI-G and cell performance(A)^[61] and polarization curves and long-term durability testing of SAN-CeHP-PBI membranes within the temperature range of 150—250 °C(B)^[62]

(A) Copyright 2024, Springer Nature; (B) Copyright 2024, Springer Nature.

p-PBI膜的质子传导性能. 单电池在 250 °C 时峰值功率密度高达 2.35 W/cm², 在 160~240 °C 温度区间循环 500 h 后性能未见明显衰减. 以甲醇重整粗氢为燃料时, 该膜还展现出优异的 CO 耐受性, 具有与液态氢载体系统集成的良好潜力[图 8(B)].

3.2 化学降解

虽然 PBI 是 HT-PEMFC 中最常用的电解质材料, 并具有优异的热稳定性, 但在电池的长期运行过程中仍会发生降解. 如何提高电解质膜的化学稳定性也是研究者关注的重点.

关于 PBI 膜在高温氧化条件(芬顿试剂)中的降解, 有学者提出了末端断裂机理和中点断裂机理^[63]. 末端断裂机理表现为自由基优先攻击 PBI 末端羧基并沿分子链持续氧化形成稳定氨基, 而中点断裂机理则源于自由基对苯并咪唑与亚苯基连接碳原子的攻击引发咪唑环开环反应. 不论上述哪种机理, 最终结果均导致了 PBI 聚合物的分子量降低, 并发生质量损失. 为了提升 PBI 膜的化学稳定性, Li 等^[64]提出在分子结构中引入芳香萘环的改性策略. 萘环的大共轭效应可降低 C₂ 原子电子云密度, 抑制氧化降解. 由图 9 可见, 传统 PBI 遵循“碎片脱落机制”, 即自由基攻击引发膜表裂缝扩展并相互连通, 最终导致表层碎裂脱落, 而含萘环的 *N*-PBI 膜则呈现“孔隙脱落机制”: 自由基仅诱导表面形成孤立微孔, 无宏观结构崩塌. 因此, 在芬顿试剂处理 72 h 后, *N*-PBI 膜的厚度仅损失 20%.

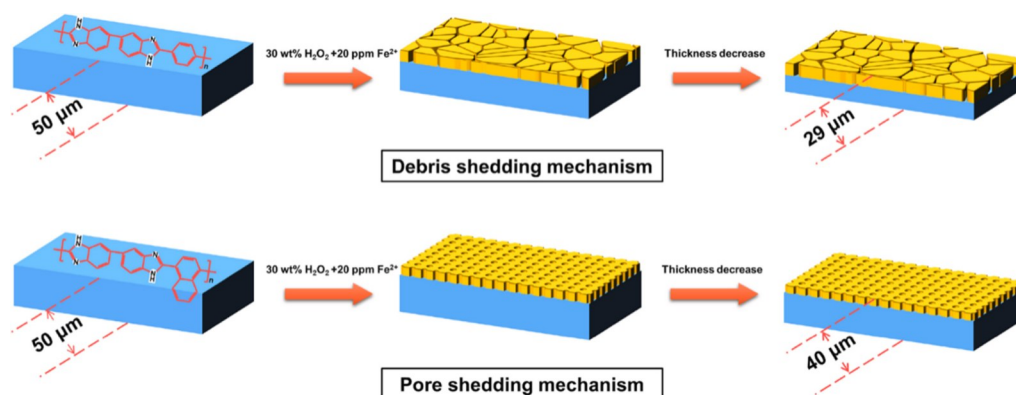


Fig. 9 Oxidation stripping mechanism of *N*-PBI and *P*-PBI^[64]

Copyright 2023, Elsevier.

在膜内添加自由基牺牲剂, 或者将具有自由基牺牲剂作用的功能基团接枝到聚合物链中也是一种有效改进策略^[36, 65-67]. 例如在聚合物结构中引入硫醚键、咖啡酸、受阻胺、氧化铈等组分, 可有效淬灭自由基, 抑制其对聚合物骨架及碱性功能基团的攻击. Zhao 等^[68]利用巯基与溴甲基的亲核取代反应, 将 1, 2, 4-三唑接枝到聚芳醚酮侧链中, 制备了磷酸掺杂三唑功能化聚芳醚酮高温质子交换膜[图 10(A)~(C)]. 经过 80 °C 芬顿试剂处理后, FTIR 谱图显示硫醚键(—S—)被氧化为亚砷(—SO—)和砷基(—SO₂—), 证实其可有效淬灭自由基, 且膜在氧化后仍保持较高的质子传导率. 随后, 进一步将硫醚结构引入聚芳烃聚合物体系, 核磁共振氢谱结果显示氧化后未发生显著结构变化[图 10(D)和(E)]^[69]. 近期, Zhao 等^[70]合成了一种含有五氟苯基结构的自具微孔聚合物, 并通过“点击化学”将对位氟与巯基反应, 制备出带有 *N*-甲基咪唑的磷酸掺杂自具微孔膜(PSBI-IM/PA). 由图 10(F)可见, 该膜结合了高稳定性微孔骨架、高键能 C—F 键以及可清除自由基的硫醚单元, 发挥协同增强效应, 使 PSBI-IM/PA 膜电极峰值功率密度高达 1.62 W/cm², 并且在 160 °C 和 200/400 mA/cm² 条件下稳定运行 500 h, 展现出优异的电池输出性能与运行耐久性.

此外, 引入交联结构以增强膜的致密性也被证明是延缓自由基侵蚀的有效手段. 例如, Xu 等^[71]采用 γ -(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷(KH560)作为交联剂, 制备了硅烷交联型磺化聚(亚胺苯并咪唑)(CSiSPIBI)膜. 该交联膜在芬顿试剂中完全降解时间延长至 1450 min, 显著优于未交联 SPI100 膜的 50 min, 显示出优异的抗氧化稳定性. Gong 等^[72]同样利用 KH560 构建了含吡啶与重氮杂芳结构的交联膜 CSPBI-X, 该材料也表现出显著增强的化学稳定性.

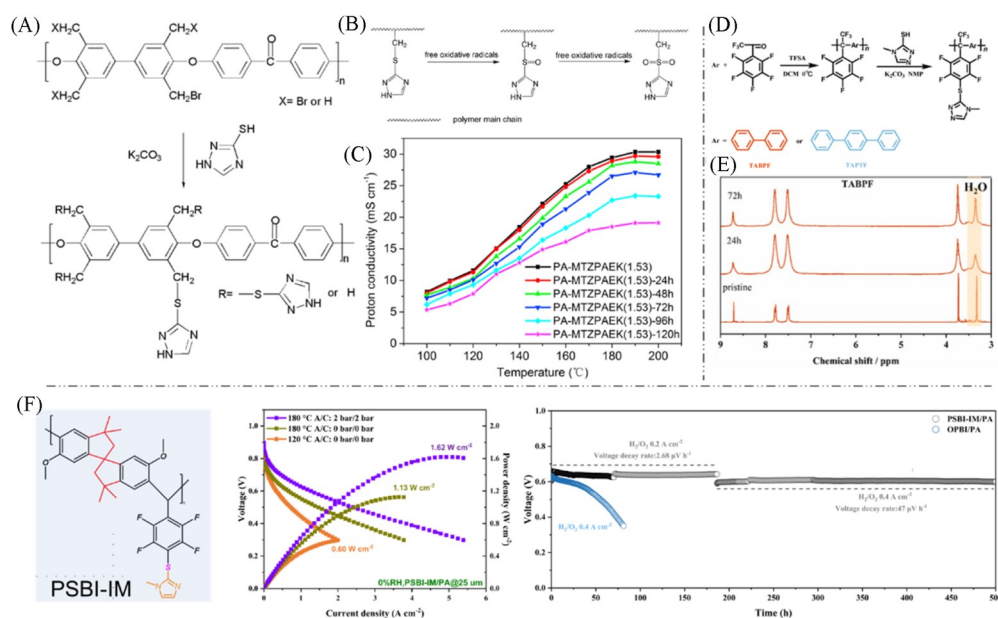


Fig. 10 Applications of thioether bonds in polymers

(A) Preparation process of PAEK polymer containing thiol-triazole groups; (B) antioxidant mechanism of the sulfide bond; (C) proton conductivity of the membrane before and after Fenton reagent treatment^[68]; (D) preparation process of polyarylene-alkane polymers containing thiol triazoles; (E) ¹H NMR structure of the membrane before and after Fenton reagent treatment^[69]; (F) structural formula, single-cell performance, and stability of the intrinsically microporous polymer PSBI-IM containing imidazole groups^[70].
(A—C) Copyright 2017, Elsevier; (D, E) Copyright 2023, Elsevier; (F) Copyright 2025, John Wiley & Sons, Inc.

4 总结与展望

本文综合评述了近十年来PA掺杂型HT-PEM的研究进展,并针对其现存关键问题梳理了相应的解决策略.作为燃料电池的核心组件,HT-PEM不仅需阻隔反应气体,还需实现质子的高效传导.与全氟磺酸膜相比,HT-PEM研究起步较晚,但经过持续探索已取得显著成果.目前,PBI膜在140~180 °C范围内表现出优异的电池性能,但仍存在合成工艺复杂、成本较高、化学稳定性不足以及PA易流失等问题,严重制约其大规模产业化应用.因此,开发兼具经济性与优异功能性的新型聚合物膜材料,对推动HT-PEMFC发展具有重要意义.与改性的聚芳醚类和聚苯类隔膜相比,聚芳烃类膜因具有反应条件温和、无需贵金属催化剂及无醚键结构带来优异化学稳定性等优势,展现出替代传统PBI膜的潜力.该类材料在HT-PEMFC中已表现出良好的综合性能与使用寿命,开发新型聚芳烃类膜成为当前构建高性能HT-PEM的重要方向.

虽然在运行过程中,HT-PEMFC展现了更快的反应动力学特性及显著的CO耐受能力,但仍面临膜材料降解与PA流失导致的性能衰减问题.为提升其化学稳定性,可在聚合物中引入自由基淬灭基团(如硫醚键、受阻胺等),或通过交联增强膜基体致密性,以延缓自由基侵蚀.此外,在膜内引入与磷酸强相互作用的官能团(如季铵基团)、构建具有毛细效应的限域微孔结构、或设计具有“储酸层”的多层膜结构,均为提升PA保持能力的有效策略,有望助力HT-PEMFC在-20~200 °C宽温域内稳定运行.

未来,若能将HT-PEMFC的工作温度稳定提升至200 °C以上,将可匹配甲醇蒸汽重整制氢工艺的温度需求,从而直接使用甲醇等液态燃料,规避氢气制备、储存与运输过程中的技术瓶颈.这将极大拓展PEMFC的应用场景,推动燃料电池技术迈向新的发展阶段.

参 考 文 献

- [1] Thomas J., Edwards P., Dobson P., Owen G., *J. Energy Chem.*, 2020, 51, 405—415
- [2] Zhu Y. H., Liu Y., Zhang F., Fan Z. H., Kang Z. Y., Wan X. H., Wang G. X., Li J., Tian C., Lei H., Wang W. N., Tian X. L., *Chem.*

- Res. Chinese Universities*, **2025**, *41*(3), 484—494
- [3] Hou M., Yi B. L., *J. Electrochem.*, **2012**, *18*(1), 1—13(侯明, 衣宝廉. 电化学, **2012**, *18*(1), 1—13)
- [4] Meng H., Song J., Guan P., Wang H., Zhao W., Zou Y., Ding H., Wu X., He P., Liu F., Zhang Y., *J. Power Sources*, **2024**, *602*, 234205
- [5] Cheng H. L., Han K. H., Li A., Tao L. J., Yi F. Y., Sun J. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *45*(8), 20240217(程海龙, 韩康辉, 李奥, 陶璐静, 易飞扬, 孙娇娇. 高等学校化学学报, **2024**, *45*(8), 20240217)
- [6] Wang S., Jiang S. P., *Natl. Sci. Rev.*, **2017**, *4*(2), 163—166
- [7] Dong W. Y., Pan J. X., Guo W., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *45*(2), 20230397(董文雅, 潘建欣, 郭伟. 高等学校化学学报, **2024**, *45*(2), 20230397)
- [8] Gong L., Tao L., Wang L., Fu X., Wang S., *Chinese J. Catal.*, **2025**, *68*, 155—176
- [9] Aili D., Henkensmeier D., Martin S., Singh B., Hu Y., Jensen J. O., Cleemann L. N., Li Q., *Electrochem. Energy Rev.*, **2020**, *3*(4), 793—845
- [10] Wang Z. Q., Yang L. L., Sun H., *Chem. Ind. Eng. Pro.*, **2020**, *39*(6), 20(王子乾, 杨林林, 孙海. 化工进展, **2020**, *39*(6), 20)
- [11] Han S., Lv Y., Yang M. Y., Li Y. P., Tan C., Liu F., Yang H., Chu J. N., Liu M., Zhu C. Y., Gao R., Song Y. J., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2025**, *41*(5), 1217—1224
- [12] Adamski M., Peressin N., Holdcroft S., *Mater. Adv.*, **2021**, *2*(15), 4966—5005
- [13] Mauritz K. A., Moore R. B., *Chem. Rev.*, **2004**, *104*(10), 4535—4585
- [14] Amiin I. S., Li W., Wang G., Tu Z., Tang H., Pan M., Zhang H., *Electrochim. Acta*, **2015**, *160*, 185—194
- [15] Yang J., Xu H., Li J., Gong K., Yue F., Han X., Wu K., Shao P., Fu Q., Zhu Y., Xu W., Huang X., Xie J., Wang F., Yang W., Zhang T., Xu Z., Feng X., Wang B., *Science*, **2024**, *385*(6713), 1115—1120
- [16] Ma W., Zhao C., Lin H., Zhang G., Ni J., Wang J., Wang S., Na H., *J. Power Sources*, **2011**, *196*(22), 9331—9338
- [17] Ma W., Zhao C., Yang J., Ni J., Wang S., Zhang N., Lin H., Wang J., Zhang G., Li Q., Na H., *Energy Environ. Sci.*, **2012**, *5*(6), 7617—7625
- [18] Staiti P., Minutoli M., *J. Power Sources*, **2001**, *94*(1), 9—13
- [19] Wu X., Scott K., *Fuel Cells*, **2012**, *12*(4), 583—588
- [20] Li Q., Jensen J. O., Savinell R. F., Bjerrum N. J., *Prog. Polym. Sci.*, **2009**, *34*(5), 449—477
- [21] Wainright J. S., Wang J. T., Weng D., Savinell R. F., Litt M., *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, *142*(7), L121
- [22] Melchior J. P., Majer G., Kreuer K. D., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, *19*(1), 601—612
- [23] Vogel H., Marvel C. S., *Prog. Polym. Sci.*, **1961**, *50*(154), 511—539
- [24] Seselj N., Aili D., Celenk S., Cleemann L. N., Hjuler H. A., Jensen J. O., Azizi K., Li Q., *Chem. Soc. Rev.*, **2023**, *52*(12), 4046—4070
- [25] Asensio J. A., Gómez-Romero P., *Fuel Cells*, **2005**, *5*(3), 336—343
- [26] Wu A., Liu J., Wei G., Liu D., Wang L., *J. Power Sources*, **2022**, *545*, 231925
- [27] Wang S., Zhao C., Ma W., Zhang G., Liu Z., Ni J., Li M., Zhang N., Na H., *J. Membr. Sci.*, **2012**, *411/412*, 54—63
- [28] Luo Y., Yu D., Gao T., Bai W., Zhang S., Guan X., Wu W., Wang S., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2024**, *77*, 784—794
- [29] Cao K. Y., Peng J. W., Li H. B., Shi C. Y., Wang P., Liu B. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, *42*(6), 2049—2055(曹凯悦, 彭金武, 李宏斌, 石垚荧, 王鹏, 刘佰军. 高等学校化学学报, **2021**, *42*(6), 2049—2055)
- [30] Dai J., Zhang Y., Gong C., Wan Y., Zhuang Y., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *466*, 143151
- [31] Xu Z., Wang Q., Guo L., Li Y., Wang J., Yu S., Liao J., Xu Y., Shen J., *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, *34*, 2310762
- [32] Zhang N., Wang B., Zhao C., Wang S., Zhang Y., Bu F., Cui Y., Li X., Na H., *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*(34), 13996—14003
- [33] Li Q., Liu L., Liang S., Li Q., Jin B., Bai R., *Polym. Chem.*, **2014**, *5*(7), 2425—2432
- [34] Wu W., Zou G., Fang X., Cong C., Zhou Q., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2017**, *56*(37), 10227—10234
- [35] Zhao Y. Y., Tsuchida E., Choe Y. K., Wang J., Ikeshoji T., Ohira A., *J. Membr. Sci.*, **2015**, *487*, 229—239
- [36] Pang Y., Duan Y., Li Q., Liu B., Hu X., Liu Q., Zhao C., *J. Membr. Sci.*, **2023**, *686*, 121999
- [37] Yamamoto T., Hayashi Y., Yamamoto A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2006**, *51*(7), 2091—2097
- [38] Li T. T., Li H. B., Liu B. H., Zhao C. J., Li H. L., *Prog. Chem.*, **2023**, *35*(11), 1559—1578(李婷婷, 李海宾, 刘炳辉, 赵成吉, 李昊龙. 化学进展, **2023**, *35*(11), 1559—1578)
- [39] Bai Y., Xiao M., Wang C., Wang S., Meng Y., Miyatake K., *Adv. Energy Mater.*, **2024**, *14*(33), 2400751
- [40] Holmes T., Skalski T. J. G., Adamski M., Holdcroft S., *Chem. Mater.*, **2019**, *31*(4), 1441—1449
- [41] Peressin N., Adamski M., Schibli E. M., Ye E., Frisken B. J., Holdcroft S., *Macromolecules*, **2020**, *53*(8), 3119—3138
- [42] Lee K., Spendelow J., Choe Y., Fujimoto C., Kim Y., *Nat. Energy*, **2016**, *1*(9), 16120
- [43] Wang J., Zhao Y., Setzler B. P., Rojas-Carbonell S., Ben Yehuda C., Amel A., Page M., Wang L., Hu K., Shi L., Gottesfeld S., Xu B., Yan Y., *Nat. Energy*, **2019**, *4*(5), 392—398
- [44] Jin Y., Wang T., Che X., Dong J., Li Q., Yang J., *J. Power Sources*, **2022**, *526*, 231131
- [45] Bai H., Peng H., Xiang Y., Zhang J., Wang H., Lu S., Zhuang L., *J. Power Sources*, **2019**, *443*, 227219
- [46] Liu B., Duan Y., Li T., Pang Y., Liu Q., Li Q., Hu X., Zhao C., *J. Membr. Sci.*, **2024**, *692*, 122273

- [47] Liu B., Mu T., Liu Q., Pang Y., Lou J., Cao J., Zhao C., *J. Membr. Sci.*, **2025**, 733, 124327
- [48] Feng X., Zhu J., Jin J., Wang Y., Zhang Y., van der Bruggen B., *Prog. Mater. Sci.*, **2024**, 144, 101285
- [49] Carta M., Malpass-Evans R., Croad M., Rogan Y., Jansen J. C., Bernardo P., Bazzarelli F., McKeown N. B., *Science*, **2013**, 339(6117), 303—307
- [50] Chen X., Wu L., Yang H., Qin Y., Ma X., Li N., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(33), 17875—17880
- [51] Olvera L. I., Zolotukhin M. G., Hernández-Cruz O., Fomine S., Cárdenas J., Gaviño-Ramírez R. L., Ruiz-Trevino F. A., *ACS Macro Lett.*, **2015**, 4(5), 492—494
- [52] Yang S., Li H., Zou W., Ling R., Ma X., Chen S., Yang Z., Xu T., *JACS Au*, **2024**, 4(8), 3277—3283
- [53] Guo Z., Perez-Page M., Chen J., Ji Z., Holmes S. M., *J. Energy Chem.*, **2021**, 63, 393—429
- [54] Li J., Yang C., Zhang X., Xia Z., Wang S., Yu S., Sun G., *J. Mater. Chem. A*, **2023**, 11(34), 18409—18418
- [55] Tang H., Geng K., Wu L., Liu J., Chen Z., You W., Yan F., Guiver M. D., Li N., *Nat. Energy*, **2022**, 7(2), 153—162
- [56] Li J., Yang C., Lin H., Huang J., Wang S., Sun G., *J. Energy Chem.*, **2024**, 92, 572—578
- [57] Liu B., Liu Q., Pang Y., Mu T., Zhao C., *Macromolecules*, **2024**, 57(21), 10338—10348
- [58] Kannan A., Aili D., Cleemann L. N., Li Q., Jensen J. O., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2020**, 45(1), 1008—1017
- [59] Li W., Liu W., Zhang J., Wang H., Lu S., Xiang Y., *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(6), 2210036
- [60] Zeng L., Dong D., Lu J., He K., Liu X., Wang J., Wei Z., Gresil M., Ratcliffe J., Li Z., Wang H., *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(31), 2424662
- [61] Zhang L., Liu M., Zhu D., Tang M., Zhu T., Gao C., Huang F., Xue L., *Nat. Commun.*, **2024**, 15(1), 3409
- [62] Lee S., Seong J., Jo Y., Hwang S., Gwak G., Park Y., Kim Y., Lim K., Park H., Jang J., Kim H., Nam S., Lee S. Y., *Nat. Energy*, **2024**, 9(7), 849—861
- [63] Liao J., Li Q., Rudbeck H., Jensen J., Chromik A., Bjerrum N., Kerres J., Xing W., *Fuel Cells*, **2011**, 11(6), 745—755
- [64] Ju Q., Chao G., Wang Y., Lv Z., Geng K., Li N., *J. Membr. Sci.*, **2023**, 686, 121970
- [65] Liu B., Duan Y., Pang Y., Li Q., Zhao C., *Chem. Eng. J.*, **2023**, 477, 146955
- [66] Wang J., Dai Y., Wan R., Wei W., Xu S., Zhai F., He R., *Chem. Eng. J.*, **2021**, 413, 127541
- [67] Duan Y., Pang Y., Liu B., Wu L., Hu X., Li Q., Zhao C., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2023**, 11(13), 5270—5283
- [68] Bu F., Zhang Y., Hong L., Zhao W., Li D., Li J., Na H., Zhao C., *J. Membr. Sci.*, **2018**, 545, 167—175
- [69] Hu X., Ao Y., Gao Y., Liu B., Zhao C., *J. Membr. Sci.*, **2023**, 687, 122102
- [70] Liu B., Liu Q., Pang Y., Duan Y., Zhao C., *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(1), 2408291
- [71] Yue Z., Cai Y. B., Xu S., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2016**, 41(24), 10421—10429
- [72] Zhang W., Wang W., Xie D., Li J., Li H., Dai J., Tang Y., Yang T., Jin W., Zhou P., Gong C., *J. Power Sources*, **2024**, 623, 235410

(Ed.: W, K, M)