

·综述·

文章编号: 1001-5493(2024)05-0366-10

DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2024050366

燃料电池用高性能耐高温质子交换膜的研究进展*

王乐乐[#], 王潜[#], 李雷, 吕睿轩, 金朔, 杨景帅^{**}

(东北大学理学院化学系, 沈阳 110819)

摘要: 在120~200 °C的操作温度范围内, 高温质子交换膜燃料电池 (HT-PEMFC) 表现出了诸多优势, 包括较快的电极反应动力学、较高的一氧化碳 (CO) 耐受性以及简化的热和水管理系统。HT-PEMFC的核心材料之一是高温质子交换膜 (HT-PEM), 其性能直接决定了燃料电池的整体表现及使用寿命。目前, 以磷酸 (PA) 掺杂聚苯并咪唑 (PBI) 膜为代表的HT-PEM受到了广泛关注。文章首先阐述了PA掺杂型HT-PEM的传质机理, 继而结合HT-PEM的发展历史, 系统地总结了当前HT-PEM的主要类别。然后详细讨论了基于PBI的HT-PEM、含有主链碱性基团的非PBI类HT-PEM以及侧链含有碱性基团的HT-PEM的结构特性及其对性能的影响规律。最后, 概述了HT-PEM领域当前面临的主要问题与挑战, 旨在为高性能、低成本HT-PEM的设计与开发提供有价值的参考和启示。

关键词: 电解质膜, 燃料电池, 耐高温, 高性能

中图分类号: TM911.4 **文献标志码:** A

1 前言

在追求“碳达峰、碳中和”目标的当下, 开发和利用可再生资源以及环境友好的新型绿色能源变得尤为迫切^[1-2]。燃料电池技术作为一种高效的清洁能源转换方式, 能够将燃料的化学能直接转化为电能, 且不受卡诺循环的限制, 因而具有更高的工作效率。在众多种类的燃料电池中, 质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 以其快速启动、无噪声运行、高效清洁无污染、高功率密度和优异的能量转化效率等优势, 已成为氢能产业链的重要应用领域之一^[3-4]。质子交换膜 (PEM) 是 PEMFC 的关键材料, 其中美国 Dupont 公司开发的全氟磺酸膜 (Nafion 膜, 现属于 Chemours 公司) 因其卓越的化学稳定性和高

质子电导率而被广泛商业化使用^[5-6]。然而, 从技术角度来看, 当前 PEMFC 面临的多数问题与全氟磺酸膜的使用温度低有关^[7]。此外, Nafion 膜的复杂生产工艺和高昂成本也限制了 PEMFC 的大规模应用^[8]。鉴于此, 近年来学术界对新型 PEM 的关注集中在开发能在 100 °C 以上工作的高性能、低成本的高温质子交换膜 (HT-PEM)^[7,9]。

2 高温质子交换膜的优势

受限于 Nafion 膜的水合传质机制, 以其组装的 PEMFC 最佳工作温度通常为 80 °C^[7]。然而, PEMFC 运行温度偏低, 导致其内部气液两相交错混杂、水热管理系统复杂, 同时对 CO 的耐受性较弱, 因此需要使用浓度高、纯度高的

* 收稿日期: 2024-01-22

基金项目: 国家自然科学基金项目 (基金号 51603031)。

作者简介: 王乐乐 (1999—), 硕士研究生; 王潜 (2000—), 硕士研究生。#以上作者有同等贡献。

**通信作者: 杨景帅, E-mail: yjs@mail.neu.edu.cn。

引用本文: 王乐乐, 王潜, 李雷, 吕睿轩, 金朔, 杨景帅. 燃料电池用高性能耐高温质子交换膜的研究进展 [J]. 离子交换与吸附, 2024, 40(5): 366-375.

Citation: WANG Le-le, WANG Qian, LI Lei, LV Rui-xuan, JIN Shuo, YANG Jing-shuai. Progress in High-Performance High Temperature Proton Exchange Membranes for Fuel Cells [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2024, 40(5): 366-375.

原料气体^[10]。相比之下,运行温度在100~200 °C的HT-PEMFC具有多种优势。首先,高温环境不仅能够提升电极反应动力学,提高阴阳极的催化效率^[11],还能在一定程度上抑制铂催化剂对CO的吸附,防止催化剂中毒^[12];其次,HT-PEMFC内部几乎无液相存在,不存在气液两相混杂的问题,使得水管理系统更为简化^[7]。此外,相比于PEMFC运行中可能产生的产热与散热不平衡导致的过热现象,HT-PEMFC由于与体系外的温差更大、散热更快,也将简化电池的热管理系统^[13-14]。因此,开发能够在100~200 °C工作的高性能HT-PEM,无疑将对PEMFC的进一步发展产生极大的推动作用。

3 磷酸掺杂型HT-PEM的传导机制

PEM是PEMFC的核心组件之一,它不仅隔离阳极和阴极,防止电极反应的相互干扰,而且在内部电路中起到传导质子的作用。Nafion膜因其较高的质子电导率、机械性能和化学稳定性而被广泛应用^[5, 15]。然而,由于其依赖水分子作为质子载体,在高温条件下水分的逐渐流失会导致其电导率的下降。HT-PEM除了需要具备传统PEM的功能外,还应具有高耐热性和在高温下良好的机械性能,以确保HT-PEMFC的长期稳定运行^[7, 16]。目前,磷酸(PA)掺杂的聚苯并咪唑(PBI)膜是最成功的HT-PEM之一。

关于PEM中的质子(H^+)传导机制,学术界普遍认为主要存在以下2种:一种是迁移速率较低的离子载体机理(Vehicle mechanism),另一种是迁移速率较高的格罗特斯跳跃机制(Grötthuss shuttling mechanism)^[17-18]。在离子载体机理中, H^+ 以水合氢离子(H_3O^+)的形式通过载体进行扩散传递;而在格罗特斯跳跃机制中, H^+ 的传递是通过空间连续的氢键网络结构,沿着载体分子之间以结构扩散或跳跃的形式进行。对于PA掺杂的HT-PEM而言,在高温、低湿度下, H^+ 传导主要通过Grötthuss机制实现^[18-19]。PA被用作HT-PEM的质子导体,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。如图1所示, Ma等^[20]提出不同种类离子间质子传递速率的顺序: $H_3PO_4-H_2O$ (1) > $H_3PO_4-H_2PO_4^-$ (2) > $N-H^+-H_2PO_4^-$ (3), $N-$

$H^+-H_2O > N-H^+-N-H$ 。根据阿伦尼乌斯方程(Arrhenius Equation),计算PBI/PA膜传质的活化能为15~25 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[21],略高于浓磷酸水溶液的传质活化能。值得注意的是, H^+ 在HT-PEM中的传导是一个相对复杂过程,Grötthuss机制和Vehicle机制几乎同时存在,共同发挥作用。

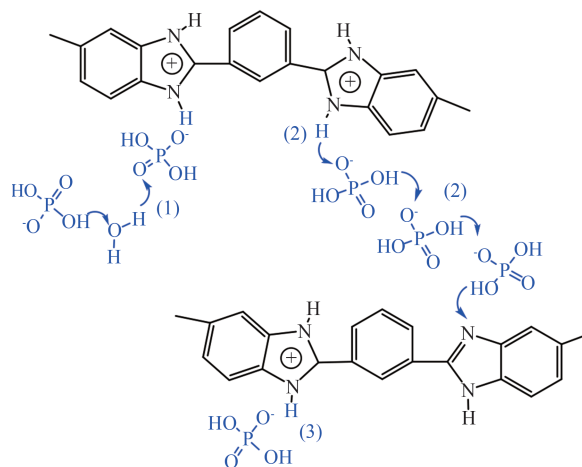


图1 磷酸掺杂PBI膜可能存在的质子传递机理。

Figure 1 Possible proton conducting mechanism of the PA doped PBI membrane.

4 主链含碱性基团的HT-PEM材料

如图2(a)所示,自Savinell等^[22]于1995年首次将PBI/PA膜应用于HT-PEMFC以来,关于PBI系列材料的研究一直在持续进行。这些研究致力于不断提升该类聚合物膜的性能。然而,PBI类聚合物在实际应用中通常面临着诸如难以溶解于有机溶剂、联苯四胺单体具有潜在致癌性等挑战。鉴于此,研究者相继开发了多种非PBI类型的HT-PEM,如图2所示的典型代表。碱性基团的存在是赋予聚合物膜PA掺杂能力的关键因素。根据碱性基团在聚合物结构中的分布位置,HT-PEM大致可以分为两大类:一类是主链含碱性基团的HT-PEM,例如含吡啶(图2(b)^[23]、2(i)^[24])、吡咯烷酮(图2(e)^[25-26])、甲基哌啶(图2(g)^[27-28])、咪唑(图2(h)^[29]、图2(l)^[30])和Tröger碱(图2(j)^[31-32])结构的HT-PEM;另一类则是碱性基团(主要有季铵基团(图2(c)^[33]、图2(f)^[34]、图2(m)^[35])和咪唑鎓盐(图2(d)^[36]、图2(k)^[37])通过侧链接枝的方式引入的HT-PEM。接下来,本文将详细阐述不同类型HT-PEM的结构与性能特点。

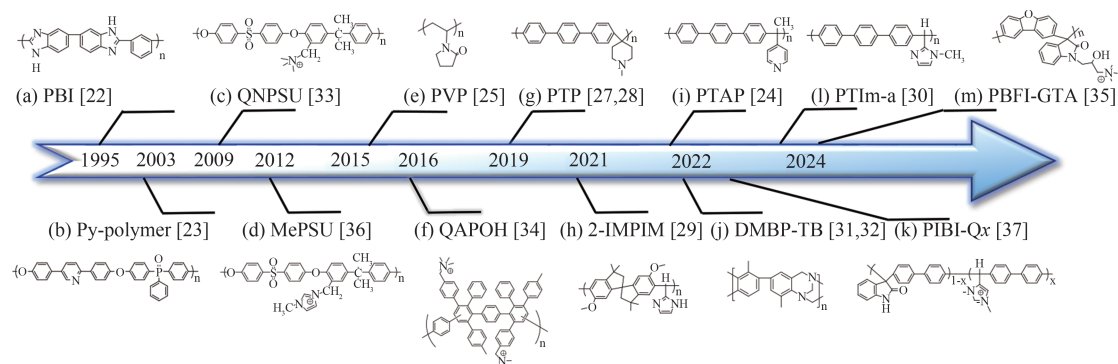


图2 高温质子交换膜的典型代表.

Figure 2 Typical examples of high temperature proton exchange membranes.

4.1 PBI类HT-PEM

PBI是一类由苯并咪唑重复单元构成的直链杂环聚合物，属于半结晶型聚合物，热分解温度通常在400℃以上，具有优异的化学稳定性和酸碱稳定性^[38]。掺杂PA后，PBI膜保持了良好的拉伸强度，满足膜电极组装和燃料电池运行的要求，因此被广泛用作HT-PEM^[39]。目前商业化较为广泛的PBI聚合物主要包括聚(2,2'-(*m*-苯基)-5,5'-联苯咪唑) (*m*PBI)和含醚键的OPBI(结构式如图3所示)。由于刚性苯并咪唑环之间强烈的氢键作用，*m*PBI在常见极性溶剂中溶解

性较差，这为膜材料的制备与功能改性带来了挑战^[40]。如图3所示，从PBI分子结构设计角度出发，通过引入特定基团至PBI主链中，如柔性醚键(—O—)^[41-42]或者砜基(—SO₂—)^[43]/六氟代异丙基(—C(CF₃)₂)^[44-45]等大体积、非共面基团，可以有效降低高分子主链的刚性和对称性，从而改善聚合物的溶解性。此外，在PBI结构中引入额外的碱性基团(如季铵盐、咪唑、吡啶等)或氢键结合位点(如羟基(—OH)^[46-47]和磺酸基团(—SO₃H)^[48]等)，能提升膜材料质子传导性能。

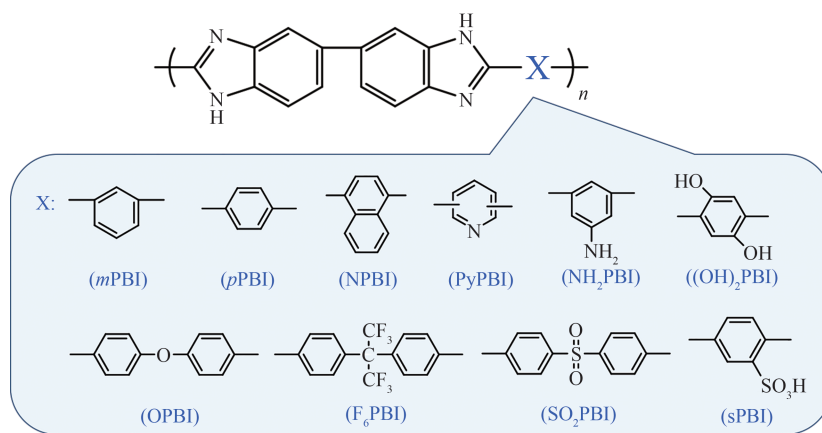


图3 燃料电池用PBI聚合物的化学结构.

Figure 3 Chemical structures of PBI polymers in fuel cells.

化学交联是提升PA掺杂PBI膜的机械性能和化学稳定性的有效策略之一。交联方法大致可以分为离子交联和共价交联两大类。离子交联通常采用含有磺酸基团的化合物或聚合物作为交联剂^[49]。例如，Henkensmeier等^[50]使用磺化聚砜作为交联剂，结合热处理过程，以增强PBI膜的力学性能。同时，由于PBI结构中的亚胺基团(—NH—)具有亲核性，可以和带有双官

能团的双卤化合物或者环氧树脂发生共价交联反应^[38]。本课题组曾提出利用含有交联官能团的大分子聚合物(如聚苯乙烯苄基氯和氯甲基化聚砜)作为交联剂，通过“聚合物交联聚合物”的策略，成功制备了基于SO₂PBI^[43]和F₆PBI^[45]的新型电解质膜材料。与未交联的膜材料以及小分子交联的膜材料相比，大分子交联的膜材料展现出更优异的尺寸稳定性和更高的机械强

度。然而,值得注意的是,化学交联过程可能会消耗一部分咪唑基团,减少酸碱复合位点,并且降低了自由体积,可能会导致膜材料的PA掺杂含量和电导率下降。因此,选用本身含碱性基团的交联剂,可以在提升化学交联膜材料力学性能的同时,兼顾其传质性能。

4.2 非PBI类的HT-PEM

PBI之所以能被PA掺杂,源于其本身含有的碱性基团:苯并咪唑。基于此可以推断,当聚合物主链中引入其他类型的碱性基团时,该聚合物也将具备PA掺杂的能力,从而具有作为HT-PEM的应用潜力。遵循这一思路,Kallitsis等^[23]于2003年成功合成了一系列主链含有吡啶

基团的聚芳醚类聚合物。如图4所示,先通过Suzuki偶联反应,合成了含有吡啶结构的双酚单体,再通过与双氟单体间的缩聚反应,得到了主链含吡啶基团的聚芳醚聚合物。通过改变双酚单体或双氟单体的化学结构,该研究组进一步合成出多种新型的主链含吡啶基团聚合物^[51-52]。Ic1-Th.CL膜于80 °C下经85% PA掺杂后,其PA掺杂含量达到145%,在180 °C下的电导率高达70 mS·cm⁻¹^[52]。尽管这类聚合物膜展现出了良好的PA结合能力和优良的电池性能,但是含吡啶基团双酚单体的合成过程较为复杂,且存在的醚键可能增加抗氧化变差的风险,这对其大规模应用的可行性构成了挑战。

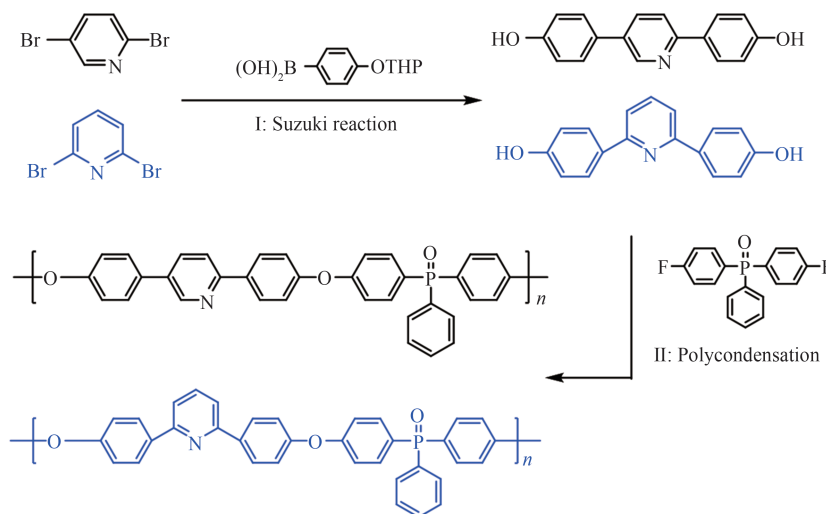


图4 主链含有吡啶基团的聚芳醚类聚合物.

Figure 4 Polyarylethers containing pyridine groups in the main chain.

近期,超酸催化的Friedel-Crafts反应已被用来合成全碳型芳基聚合物^[53-54]。该类反应通常在室温或冰浴条件下进行,非活性芳香单体(如三联苯)与含有吸电子基团的酮/醛类活性化合物,在Brønsted超强酸的作用下发生聚合^[55]。Jannasch课题组^[56]和严玉山课题组^[57]独立合成了聚三联苯吡啶酮聚合物(PTP,图2(g)),并用碘甲烷对其进行季铵化处理,制备了耐碱稳定性良好的阴离子交换膜。随后,卢善富课题组^[27]和本课题组^[28,58]各自将PTP膜掺杂PA后用作HT-PEM。研究结果显示,PTP/159.93%PA膜在160 °C下的电导率接近0.1 S·cm⁻¹,组装氢-氧HT-PEMFC后,在阴极施加0.15 MPa的背压,电池的峰值功率密度高达1.2 W·cm⁻²^[27]。然而需要指出的是,PTP类膜材料在Fenton试剂中容易降解,其抗氧化性

有待提高^[28]。基于类似的合成方法,本课题组在2022年以对三联苯/联苯与乙酰基吡啶为反应单体,合成了聚亚芳基吡啶聚合物(PTAP和PBAP,图2(i))^[24]。由于存在着垂坠的吡啶基团,PTAP和PBAP膜具有良好的PA掺杂能力。相较于PTP,PTAP膜展现出更优异的抗氧化性,这可能归因于PTAP骨架由芳香性的苯环与吡啶环共同构成。经过450 h的Fenton测试,PTAP膜仍保持良好的PA掺杂能力,180 °C下,其电导率为Fenton测试前的85%。以PTAP/205%PA膜组装的H₂-O₂燃料电池,在无背压、无加湿条件下,180 °C时的峰值功率密度为743 mW·cm⁻²,同时也表现出良好的电池循环稳定性。此外,采用三元单体共缩聚^[59]和三苯基苯枝化^[60]的方法,可进一步提升该类膜材料的性能。

4.3 主链含碱性基团HT-PEM的性能调控

在聚合物膜中引入限域微孔结构,能增加膜材料的自由体积,进而提升膜的PA掺杂能力和质子电导率。如张所波研究团队通过超酸催化的Friedel-Crafts反应,利用二甲氧基螺双苄和咪唑甲醛合成了一种自具微孔聚合物2-IMPIM(图2(h))^[29]。得益于咪唑基团和限域微孔的协同作用,该聚合物膜实现了高达424%的PA掺杂含量,并在180 °C下展现出了330 mS·cm⁻¹的高电导率。同样地,李南文课题组^[31]和本研究团队^[32]均通过二甲基联苯胺与甲醛缩二醇之间的亲电芳香取代反应,成功合成了具有扭曲结构的Tröger碱型聚合物DMBP-TB(图2(j))。由于存在着微孔结构(比表面积_{BET}=339 m²·g⁻¹)和大量的叔胺基团,DMBP-TB膜表现出卓越的PA掺杂能力,在85%的磷酸溶液中,PA掺杂含量高达1077%^[32]。然而值得注意的是,基于自具微孔聚合物制备的HT-PEM可能会因为过强的PA掺杂能力而出现尺寸过度膨胀的问题。为了解决这一问题,可以考虑将其与具有良好成膜性、刚性结构和价格低廉的聚芳醚酮类树脂复合^[32]来提升膜材料的尺寸稳定性和机械强度。

此外,PBI等聚合物主链中的碱性基团还可以和卤代烃、环氧化合物或者磺酸内脂等反应,将侧链功能基团引入聚合物骨架中,进一步调控和改善膜材料的性能。如唐浩林课题组^[42]将OPBI和缩水甘油基三甲基氯化铵反应,合成了不同接枝度的季铵基团接枝的QA_x膜。结果表明侧链季铵基团的引入,显著提高了OPBI的PA掺杂含量和保留率。

5 仅侧链含有碱性基团的HT-PEM材料

5.1 侧链固有碱性基团的HT-PEM材料

除了以上主链含碱性基团型HT-PEM,侧链含碱性基团的聚合物也是制备HT-PEM的主要材料,大体上分为以下两大类:一类是聚合物本体固有碱性基团的聚合物,另一类是通过后接枝技术引入碱性基团的聚合物。前者的典型代表包括聚乙烯吡咯烷酮(PVP,图2(e))^[25-26]聚乙烯亚胺(PEI)^[61-62]。这2种聚烯烃类聚合物因其柔性主链和高密度碱性基团,展现出卓越的PA掺杂能力,甚至在加热条件

下,PVP和PEI均能溶解于85%的PA溶液中。这也导致纯的PVP和PEI膜在力学和化学稳定性方面存在不足,需通过复合增强材料或化学交联等手段进行改性。卢善富课题组采用聚醚砜(PES)与PVP共混,并结合SiO₂共混、HF刻蚀的方法,制备了多孔的PES/PVP膜,在180 °C下的H₂-O₂燃料电池功率密度达到454 mW·cm⁻²^[63]。

5.2 侧链接枝碱性基团的HT-PEM材料

工程塑料如双酚A型聚砜(PSF)、聚芳醚酮(PAEK)和聚苯醚(PPO),以其低廉的成本以及良好的力学性能和热稳定性而受到关注。先通过氯/溴甲基化预处理,在聚合物基体中引入卤甲基侧链,再通过与三级胺或唑类化合物的亲核取代反应,实现碱性基团的侧链接枝,从而赋予聚合物膜PA掺杂能力和质子传导能力(代表性聚合物结构如图2(c)、图2(d)、图2(f)所示)^[33-34,36]。该设计策略的灵活性以及对底物的广泛选择性,为制备具有高性能的HT-PEM提供了丰富的选择。例如,本课题组研究了咪唑鎓侧链结构对PSF型HT-PEM性能的影响,发现在咪唑环C-2和N-3位置引入大位阻基团,能显著提升膜材料的抗氧化性^[64]。

上述芳烃类聚合物制备HT-PEM过程中,通常需进行卤甲基化反应。然而,这一过程往往涉及使用高毒性的卤甲基化试剂,例如氯甲基甲醚。鉴于此,寻找能够直接与碱性化合物发生反应的聚合物显得尤为重要,这可以有效避免高毒性试剂的使用,并简化膜材料的制备流程。如图5所示,本课题组选取了成本较低的含Cardo结构的聚芳醚酮(图5(A))^[65]和聚氯乙烯(图5(B))^[66-67]作为起始原料,分别通过内酰胺化反应和亲核取代反应,成功地将不同碱性基团接枝到这些聚合物中。此外通过含有咪唑和靛红基团的聚合物(PBFI)与含有环氧基团的季铵盐发生开环反应(图5(C)),也是一种制备具有扭曲结构和多氢键结合位点HT-PEM的简便方法^[35]。研究表明,所得膜材料的性能与其碱性基团的化学结构有着密切的联系。特别是引入大体积碱性基团后,膜材料的磷酸掺杂能力和电导率得到了显著提升。然而,需要指出的是,侧链含有碱性基团的HT-PEM通常会面临抗氧化能力不足的问题。无论是苯基侧链

还是接枝的季碱基团, 在 Fenton 测试中均表现出较高的降解倾向, 这表明提高该类膜材料的

抗氧化性是未来工作亟待解决的关键问题之一[65, 68-69]。

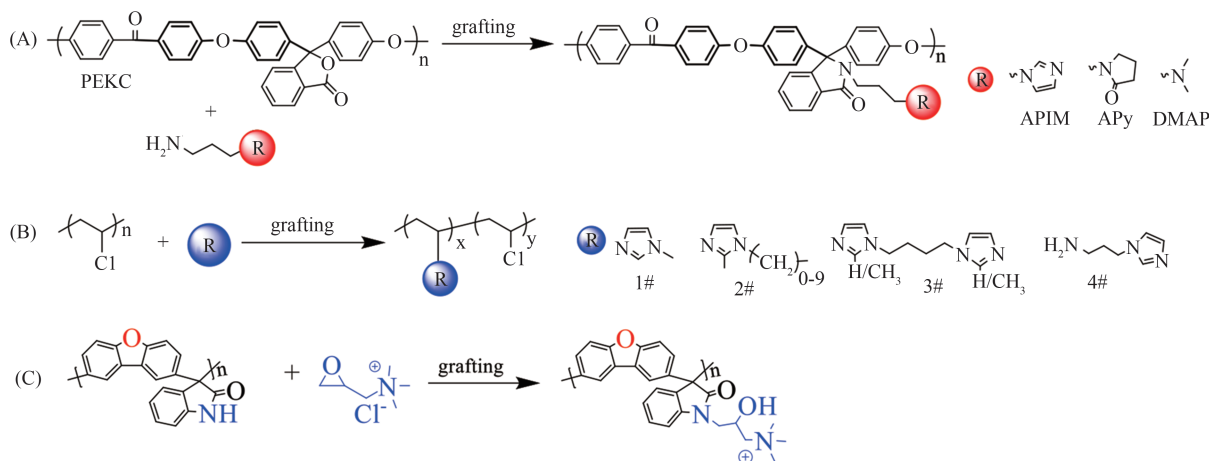


图5 碱性基团接枝含Cardo结构的聚芳醚酮(A)、聚氯乙烯(B)和聚(二苯并咪喃红)(C)的HT-PEM.

Figure 5 HT-PEMs based on basic group grafted poly(ether ketone cardo) (A), poly(vinyl chloride) (B) and poly(dibenzofuran isatin) (C).

6 HT-PEM面临的挑战

尽管 HT-PEMFC 在技术层面展现出显著优势, 但其商业化应用仍面临重大挑战^[7]。HT-PEM 面临的主要问题包括: (1) 由 PA 掺杂引发的电导率和机械性能之间的权衡 (Trade-off) 效应^[45]。由图 1 的传质机理可知, 增加膜材料中 PA 掺杂含量, 是提升电导率的最直接方法。但是 PA 分子具有较强的增塑作用, 会降低聚合物链间的作用力, 从而降低 HT-PEM 的机械稳定性, 尤其是在高温环境下更为明显^[70, 71]。(2) 在 HT-PEMFC 的长期运行过程中, PA 的流失以及对电池阴极的毒化作用是导致其性能衰减和使用寿命下降的关键因素之一^[7, 9, 72]。目前, 关于 PA 流失的具体机理尚未完全阐明。(3) 非全氟类聚合物本身的化学稳定性不足也是一个不容忽视的问题。鉴于上述问题, 开发兼具高性能、长使用寿命和低成本的 HT-PEM 材料, 将是未来 HT-PEMFC 研究领域的一个关键课题。

7 结论与展望

HT-PEM 在燃料电池中承担着隔离气体与电子、传递质子的多重功能, 其性能直接决定了整个电池系统的输出功率。根据碱性基团在聚合物中位置的不同, HT-PEM 可大体上分为主链固有碱性基团型和侧链含碱性基团型两大类。

在众多 HT-PEM 中, PA 掺杂 PBI 类 HT-PEM 能够较好地满足美国能源部 (DOE) 提出的大部分性能要求。然而, 该类膜材料仍面临诸多挑战: 质子电导率与机械性能间的 Trade-off 效应、合成条件苛刻、聚合物溶解性差、使用高毒性单体等。侧链接枝型 HT-PEM 因其结构设计的灵活性而备受关注。但由于存在苜基和季碱基团, 其化学稳定性和热稳定性通常不如主链固有碱性基团型膜材料。此外, 通过在聚合物膜中引入限域微孔, 可有效增大膜的自由体积, 从而提高 PA 掺杂含量和质子电导率, 但需要提高膜的尺寸稳定性和机械强度。近期, 采用超酸催化反应合成的非醚键、刚性结构的聚全芳烃聚合物, 在 HT-PEMFC 中展现出了优异的性能和较长的使用寿命, 显示出替代 PBI 膜的潜力, 是一个值得关注的研究方向。

HT-PEMFC 的性能除了与 HT-PEM 有密切关系外, 还与催化剂的组成、电极制备方法、电池运行条件等因素密切相关。在 HT-PEMFC 长期运行过程中, PA 流失亦是一个亟待解决的技术难题。此外, 如果能够提出新的传质机理, 使得 HT-PEM 的工作温度进一步提高至 200~300 °C, 那么将进一步提高 HT-PEMFC 对 CO 等杂质气体的抗中毒能力, 甚至可实现与甲烷重整装置的耦合应用, 无疑将进一步推动 HT-PEMFC 技术的发展。

参考文献

- 1 Ueckerdt F, Bauer C, Dirnaichner A, Everall J, Sacchi R, Luderer G. Potential and risks of hydrogen-based e-fuels in climate change mitigation[J]. *Nature Climate Change*, **2021**, 11(5):384-393.
- 2 Alharbi S S, Al Mamun M, Boubaker S, Rizvi S K A. Green finance and renewable energy: a worldwide evidence[J]. *Energy Economics*, **2023**, 118: 106499.
- 3 Staffell I, Scamman D, Abad A V, Balcombe P, Dodds P E, Ekins P, Shah N, Ward K R. The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system[J]. *Energy & Environmental Science*, **2019**, 12(2): 463-491.
- 4 Qu E, Hao X, Xiao M, Han D, Huang S, Huang Z, Wang S, Meng Y. Proton exchange membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells: challenges and perspectives[J]. *Journal of Power Sources*, **2022**, 533: 231386.
- 5 Yazili D, Marini E, Saatkamp T, Münchinger A, de Wild T, Gubler L, Titvinidze G, Schuster M, Schare C, Jörissen L. Sulfonated poly(phenylene sulfone) blend membranes finding their way into proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, **2023**, 563:232791.
- 6 乔宗文. 侧链型磺化聚砜质子交换膜构-效关系的研究[J]. *离子交换与吸附*, **2019**, 35(6):530-540.
- 7 Seselj N, Aili D, Celenk S, Cleemann L N, Hjuler H A, Jensen J O, Azizi K, Li Q. Performance degradation and mitigation of high temperature polybenzimidazole-based polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Chemical Society Reviews*, **2023**, 52(12):4046-4070.
- 8 Prykhodko Y, Fatyeyeva K, Hespel L, Marais S. Progress in hybrid composite Nafion®-based membranes for proton exchange fuel cell application[J]. *Chemical Engineering Journal*, **2021**, 409: 127329.
- 9 Haider R, Wen Y, Ma Z F, Wilkinson D P, Zhang L, Yuan X, Song S, Zhang J. High temperature proton exchange membrane fuel cells: progress in advanced materials and key technologies[J]. *Chem Soc Rev*, **2021**, 50(2):1138-1187.
- 10 Zhang J, Xie Z, Zhang J, Tang Y, Song C, Navessin T, Shi Z, Song D, Wang H, Wilkinson D P, Liu Z S, Holdcroft S. High temperature PEM fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, **2006**, 160(2):872-891.
- 11 Xiao M, Gao L, Wang Y, Wang X, Zhu J, Jin Z, Liu C, Chen H, Li G, Ge J, He Q, Wu Z, Chen Z, Xing W. Engineering energy level of metal center: Ru single-atom site for efficient and durable oxygen reduction catalysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, **2019**, 141(50):19800-19806.
- 12 Li Q, He R, Gao J A, Jensen J O, Bjerrum N J. The CO poisoning effect in PEMFCs operational at temperatures up to 200 °C[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, **2003**, 150(12):A1599.
- 13 Hogarth W H J, Diniz da Costa J C, Lu G Q. Solid acid membranes for high temperature (140 °C) proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, **2005**, 142(1): 223-237.
- 14 Shao Y, Yin G, Wang Z, Gao Y. Proton exchange membrane fuel cell from low temperature to high temperature: material challenges[J]. *Journal of Power Sources*, **2007**, 167(2): 235-242.
- 15 项睿. 燃料电池用聚合物质子交换膜专利技术分析[J]. *离子交换与吸附*, **2015**, 31(4):376-384.
- 16 Zhang J, Aili D, Lu S, Li Q, Jiang S P. Advancement toward polymer electrolyte membrane fuel cells at elevated temperatures[J]. *Research*, **2020**, 2020:9089405.
- 17 Agmon N. The Gröthuss mechanism[J]. *Chemical Physics Letters*, **1995**, 244(5):456-462.
- 18 Vilčiauskas L, Tuckerman M E, Bester G, Paddison S J, Kreuer K D. The mechanism of proton conduction in phosphoric acid[J]. *Nature Chemistry*, **2012**, 4(6):461-466.
- 19 Maiti T K, Singh J, Majhi J, Ahuja A, Maiti S, Dixit P, Bhushan S, Bandyopadhyay A, Chattopadhyay S. Advances in polybenzimidazole based membranes for fuel cell applications that overcome Nafion membranes constraints[J]. *Polymer*, **2022**, 255:125151.
- 20 Ma Y L, Wainright J S, Litt M H, Savinell R F. Conductivity of PBI membranes for high-temperature polymer electrolyte fuel cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, **2004**, 151(1): A8.
- 21 He R, Li Q, Xiao G, Bjerrum N J. Proton conductivity of phosphoric acid doped polybenzimidazole and its composites with inorganic proton conductors[J]. *Journal of Membrane Science*, **2003**, 226(1):169-184.
- 22 Wainright J S, Wang J T, Weng D, Savinell R F, Litt M. Acid-doped polybenzimidazoles: a new polymer electrolyte[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, **1995**, 142(7): L121.
- 23 Gourdupi N, Andreopoulou A, Deimede V, Kallitsis J. Novel proton-conducting polyelectrolyte composed of an aromatic polyether containing main-chain pyridine units for fuel cell applications[J]. *Chemistry of Material*, **2003**,

- 15(26):5044-5050.
- 24 Jin Y, Wang T, Che X, Dong J, Li Q, Yang J. Poly(arylene pyridine): new alternative materials for high temperature polymer electrolyte fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, **2022**, 526: 231131.
- 25 Xu X, Wang H, Lu S, Guo Z, Rao S, Xiu R, Xiang Y. A novel phosphoric acid doped poly(ethersulphone)-poly(vinyl pyrrolidone) blend membrane for high-temperature proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, **2015**, 286: 458-463.
- 26 Ren X, Li H, Liu K, Lu H, Yang J, He R. Preparation and investigation of reinforced PVP blend membranes for high temperature polymer electrolyte membranes[J]. *Fibers and Polymers*, **2018**, 19(12):2449-2457.
- 27 Bai H, Peng H, Xiang Y, Zhang J, Wang H, Lu S, Zhuang L. Poly(arylene piperidine)s with phosphoric acid doping as high temperature polymer electrolyte membrane for durable, high-performance fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, **2019**, 443: 227219.
- 28 Jin Y, Wang T, Che X, Dong J, Liu R, Yang J. New high-performance bulky N-heterocyclic group functionalized poly(terphenyl piperidinium) membranes for HT-PEMFC applications[J]. *Journal of Membrane Science*, **2022**, 641: 119884.
- 29 Zhou S B, Guan J, Li Z, Huang L, Zheng J, Li S, Zhang S. Alkaline polymers of intrinsic microporosity: high-conduction and low-loss anhydrous proton exchange membranes for energy conversion[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, **2021**, 9(7): 3925-3930.
- 30 Mu T, Wang L, Wang Q, Wu Y, Jannasch P, Yang J. High-performance imidazole-containing polymers for applications in high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Journal of Energy Chemistry*, **2024**, 98: 512-523.
- 31 Tang H, Geng K, Wu L, Liu J, Chen Z, You W, Yan F, Guiver M D, Li N W. Fuel cells with an operational range of $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ enabled by phosphoric acid-doped intrinsically ultramicroporous membranes[J]. *Nature Energy*, **2022**, 7(2): 153-162.
- 32 Wang T, Jin Y, Mu T, Wang T, Yang J. Tröger's base polymer blended with poly(ether ketone cardo) for high temperature proton exchange membrane fuel cell applications[J]. *Journal of Membrane Science*, **2022**, 654:120539.
- 33 Li M, Scott K, Wu X. A poly(R1R2R3)-N⁺/H₃PO₄ composite membrane for phosphoric acid polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, **2009**, 194(2): 811-814.
- 34 Lee K S, Spendelow J S, Choe Y K, Fujimoto C, Kim Y S. An operationally flexible fuel cell based on quaternary ammonium-biphosphate ion pairs[J]. *Nature Energy*, **2016**, 1(9):16120.
- 35 Wang Q, Wang L, Zhang M, Peng Z, Lu Y, Lv P, Yang J. Preparation of novel membranes with multiple hydrogen bonding sites and π -conjugated structure for high temperature proton exchange membrane fuel cells[J]. *Chemical Communications*, **2024**, 60(40): 5318-5321.
- 36 Yang J, Li Q, Jensen J O, Pan C, Cleemann L N, Bjerrum N J, He R. Phosphoric acid doped imidazolium polysulfone membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, **2012**, 205:114-121.
- 37 Ju Q, Tang H, Chao G, Guo T, Geng K, Li N. Performance and stability of ether-free high temperature proton exchange membranes with tunable pendent imidazolium groups[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, **2022**, 10(47): 25295-25306.
- 38 Aili D, Yang J, Jankova K, Henkensmeier D, Li Q. From polybenzimidazoles to polybenzimidazoliums and polybenzimidazolides[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, **2020**, 8(26): 12854-12886.
- 39 Yu B, Shuanjin W, Min X, Yuezhong M, Chengxin W. Phosphoric acid based proton exchange membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells[J]. *Progress in Chemistry*, **2021**, 33(3): 426.
- 40 李金晟, 葛君杰, 刘长鹏, 邢巍. 燃料电池高温质子交换膜研究进展[J]. *化工进展*, **2021**, 40(9):4894-4903.
- 41 Li J, Li X, Zhao Y, Lu W, Shao Z, Yi B. High-temperature proton-exchange-membrane fuel cells using an ether-containing polybenzimidazole membrane as electrolyte[J]. *ChemSusChem*, **2012**, 5(5):896-900.
- 42 He D, Liu G, Wang A, Ji W, Wu J, Tang H, Lin W, Zhang T, Zhang H. Alkali-free quaternized polybenzimidazole membranes with high phosphoric acid retention ability for high temperature proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Membrane Science*, **2022**, 650:120442.
- 43 Yang J, Li Q, Cleemann L N, Xu C, Jensen J O, Pan C, Bjerrum N J, He R. Synthesis and properties of poly(aryl sulfone benzimidazole) and its copolymers for high temperature membrane electrolytes for fuel cells[J]. *Journal of Materials Chemistry*, **2012**, 22(22):11185-11195.

- 44 Chuang S W, Hsu L C, Liu Y H. Synthesis and properties of fluorine-containing polybenzimidazole/silica nanocomposite membranes for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Membrane Science*, **2007**, 305(1): 353-363.
- 45 Yang J, Aili D, Li Q, Cleemann L N, Jensen J O, Bjerrum N J, He R. Covalently cross-linked sulfone polybenzimidazole membranes with poly(vinylbenzyl chloride) for fuel cell applications[J]. *ChemSusChem*, **2013**, 6(2):275-282.
- 46 Yu S, Benicewicz B C. Synthesis and properties of functionalized polybenzimidazoles for high-temperature PEMFCs[J]. *Macromolecules*, **2009**, 42(22):8640-8648.
- 47 Yang J, Xu Y, Zhou L, Che Q, He R, Li Q. Hydroxyl pyridine containing polybenzimidazole membranes for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Membrane Science*, **2013**, 446:318-325.
- 48 Mader J A, Benicewicz B C. Sulfonated polybenzimidazoles for high temperature PEM fuel cells[J]. *Macromolecules*, **2010**, 43(16):6706-6715.
- 49 Kerres J A. Blended and cross-linked ionomer membranes for application in membrane fuel cells[J]. *Fuel Cells*, **2005**, 5(2): 230-247.
- 50 Joseph D, Krishnan N N, Henkensmeier D, Jang J H, Choi S H, Kim H-J, Han J, Nam S W. Thermal crosslinking of PBI/sulfonated polysulfone based blend membranes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, **2017**, 5(1):409-417.
- 51 Daletou M, Gourdoupi N, Kallitsis J. Proton conducting membranes based on blends of PBI with aromatic polyethers containing pyridine units[J]. *Journal of Membrane Science*, **2005**, 252(1/2):115-122.
- 52 Charalampopoulos C, Kallitsis K J, Anastasopoulos C, Daletou M K, Neophytides S G, Andreopoulou A K, Kallitsis J K. Crosslinked polymer electrolytes of high pyridine contents for HT-PEM fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2020**, 45(60):35053-35063.
- 53 Olvera L I, Guzmán-Gutiérrez M T, Zolotukhin M G, Fomine S, Cárdenas J, Ruiz-Treviño F A, Villers D, Ezquerro T A, Prokhorov E. Novel high molecular weight aromatic fluorinated polymers from one-pot, metal-free step polymerizations[J]. *Macromolecules*, **2013**, 46(18):7245-7256.
- 54 李婷婷, 李海宾, 刘炳辉, 赵成吉, 李昊龙. 主链全碳型芳基聚合物质子交换膜[J]. *化学进展*, **2023**, 35(11):1559-1578.
- 55 Mancilla E C, Hernández-Martínez H, Zolotukhin M G, Ruiz-Treviño F A, González-Díaz M O, Cardenas J, Scherf U. POXINAR membrane family for gas separation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2019**, 58(33):15280-15287.
- 56 Olsson J S, Pham T H, Jannasch P. Poly(arylene piperidinium) hydroxide ion exchange membranes: synthesis, alkaline stability, and conductivity[J]. *Advanced Functional Materials*, **2018**, 28(2):1702758.1.
- 57 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. Poly(aryl piperidinium) membranes and ionomers for hydroxide exchange membrane fuel cells[J]. *Nature Energy*, **2019**, 4(5): 392-398.
- 58 Che X, Wang L, Wang T, Dong J, Yang J. The effect of grafted alkyl side chains on the properties of poly(terphenyl piperidinium) based high temperature proton exchange membranes[J]. *Industrial Chemistry & Materials*, **2023**, 1(4):516-525.
- 59 Lv R, Jin S, Li L, Wang Q, Wang L, Wang J, Yang J. The influence of comonomer structure on properties of poly(aromatic pyridine) copolymer membranes for HT-PEMFCs[J]. *Journal of Membrane Science*, **2024**, 701: 122703.
- 60 Shi N, Wang G, Wang Q, Wang L, Li Q, Yang J. Acid doped branched poly(biphenyl pyridine) membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells and vanadium redox flow batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, **2024**, 489: 151121.
- 61 Zhao W, Xu X, Bai H, Zhang J, Lu S, Xiang Y. Self-crosslinked polyethyleneimine-polysulfone membrane for high temperature proton exchange membrane[J]. *Acta Chimica Sinica*, **2020**, 78(1): 69.
- 62 Jin Y, Liu R, Che X, Wang T, Yang J. New high temperature polymer electrolyte membranes based on poly(ethylene imine) crosslinked poly(ether ketone cardo)[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, **2021**, 168(5):054524.
- 63 Guo Z, Xiu R, Lu S, Xu X, Yang S, Xiang Y. Submicro-pore containing poly(ether sulfones)/polyvinylpyrrolidone membranes for high-temperature fuel cell applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, **2015**, 3(16):8847-8854.
- 64 Yang J, Wang J, Liu C, Gao L, Xu Y, Che Q, He R. Influences of the structure of imidazolium pendants on the properties of polysulfone-based high temperature proton conducting membranes[J]. *Journal of Membrane Science*,

- 2015, 493: 80-87.
- 65 Liu R, Wang J, Che X, Wang T, Aili D, Li Q, Yang J. Facile synthesis and properties of poly(ether ketone cardo)s bearing heterocycle groups for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Journal of Membrane Science*, **2021**, 636: 119584.
- 66 Liu R, Liu M, Wu S, Che X, Dong J, Yang J. Assessing the influence of various imidazolium groups on the properties of poly(vinyl chloride) based high temperature proton exchange membranes[J]. *European Polymer Journal*, **2020**, 137:109948.
- 67 Liu R, Dai Y, Li J, Chen X, Pan C, Yang J, Li Q. 1-(3-Aminopropyl) imidazole functionalized poly(vinyl chloride) for high temperature proton exchange membrane fuel cell applications[J]. *Journal of Membrane Science*, **2021**, 620:118873.
- 68 Kreuer K D. Ion conducting membranes for fuel cells and other electrochemical devices[J]. *Chemistry of Materials*, **2014**, 26(1): 361-380.
- 69 Tang H, Geng K, Hao J, Zhang X, Shao Z, Li N. Properties and stability of quaternary ammonium-biphosphate ion-pair poly(sulfone)s high temperature proton exchange membranes for H₂/O₂ fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, **2020**, 475: 228521.
- 70 Yang J S, Cleemann L N, Steenberg T, Terkelsen C, Li Q, Jensen J O, Hjuler H, Bjerrum N J, He R. High molecular weight polybenzimidazole membranes for high temperature PEMFC[J]. *Fuel Cells*, **2014**, 14(1):7-15.
- 71 Wang P, Liu Z, Li X, Peng J, Hu W, Liu B. Toward enhanced conductivity of high-temperature proton exchange membranes: development of novel PIM-1 reinforced PBI alloy membranes[J]. *Chemical Communications*, **2019**, 55(46): 6491-6494.
- 72 Tang H, Gao J, Wang Y, Li N, Geng K. Phosphoric-acid retention in high-temperature proton-exchange membranes[J]. *Chemistry-A European Journal*, **2022**, 28(70): e202202064.

Review

Progress in High-Performance High Temperature Proton Exchange Membranes for Fuel Cells*

WANG Le-le[#], WANG Qian[#], LI Lei, LV Rui-xuan, JIN Shuo, YANG Jing-shuai^{*}
(Department of Chemistry, College of Sciences, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract Operating within the temperature range of 120~200 °C, high-temperature proton exchange membrane fuel cells (HT-PEMFCs) exhibit numerous advantages, including accelerated electrode reaction kinetics, enhanced carbon monoxide (CO) tolerance, and simplified thermal and water management systems. A key component of the HT-PEMFC is the high-temperature proton exchange membrane (HT-PEM), whose performance significantly affects the overall performance and life-time of the fuel cell. Currently, HT-PEMs represented by phosphoric acid (PA) -doped polybenzimidazole (PBI) membranes have garnered extensive attention. This review begins with an elucidation of the proton transport mechanisms in PA-doped HT-PEMs, followed by a systematic summary of the main types of HT-PEMs in conjunction with the history of their development. The chemical structures and their impact on properties are thoroughly discussed for PBI-based HT-PEMs, non-PBI HT-PEMs containing basic groups in the main chain, and HT-PEMs grafted with side-chain basic groups. Finally, the current major issues and challenges faced by HT-PEMs are briefly discussed. This review provides valuable insights for the further design and development of high-performance and cost-effective HT-PEMs.

Keywords Electrolyte membrane, Fuel cell, High temperature resistance, High performance

* Corresponding author: YANG Jing-shuai, E-mail: yjs@mail.neu.edu.cn.

These authors contributed equally to this work.