

· 研究论文 ·

含朝格尔碱基聚酰亚胺-聚苯并咪唑宽温域 复合质子交换膜的制备和性能

钟建铭^{1,2} 代俊明^{2,3} 张宇^{2,3} 赵庆美^{1*} 张旭¹ 庄永兵^{2,3*}

(¹长江大学化学与环境工程学院 荆州 434023)

(²中国科学院过程工程研究所 生化工程国家重点实验室 北京 100190)

(³中国科学院大学化学工程学院 北京 100049)

摘要 针对氢燃料电池对宽温域质子交换膜材料的迫切应用需求, 合成了新型含 Tröger's base (TB) 结构的聚苯并咪唑(TB-PBI-N), 并以之为填料与含 TB 基聚酰亚胺(PI-TB-N)共混, 制备了5种不同比例的磷酸掺杂复合质子交换膜. 通过傅里叶红外光谱(FTIR)、核磁氢谱(¹H-NMR)、热失重分析(TGA)和拉伸试验等表征了质子交换膜的结构、机械性能、热及氧化稳定性、酸吸收、溶胀度、质子电导率(σ)及氢/空燃料单电池的功率密度(PD), 探究了TB-PBI-N填料的添加对复合膜性能的影响. 结果表明: 磷酸掺杂前复合膜的拉伸强度为87.3~129.5 MPa, 掺杂后膜的拉伸强度为3.7~9.5 MPa, 磷酸吸收率为235.3%~288.7%, 溶胀率为13.9%~25.0%, 可在30~160 °C传导质子, σ 和PD最高分别可达94.3 mS/cm和334.6 mW/cm². TB-PBI-N填料的添加改善了复合膜的机械性能及磷酸掺杂膜的尺寸稳定性. 另外, 填料TB-PBI-N的TB结构具有额外的碱基位点, 可提供一定的酸吸附能力, 从而提升了 σ . 其中, 复合膜TB-PI-5PBI的拉伸强度为116.8 MPa, 磷酸掺杂后膜的 σ =67.7 mS/cm (160 °C、0% RH), 在30、80和160 °C下, 电池的功率密度分别达到58.9、224.7和334.6 mW/cm², 具有无湿度环境宽温域范围应用前景.

关键词 聚酰亚胺, 聚苯并咪唑, 朝格尔碱基, 质子交换膜, 复合膜

引用: 钟建铭, 代俊明, 张宇, 赵庆美, 张旭, 庄永兵. 含朝格尔碱基聚酰亚胺-聚苯并咪唑宽温域复合质子交换膜的制备和性能. 高分子学报, 2024, 55(4), 452-461

Citation: Zhong, J. M.; Dai, J. M.; Zhang, Y.; Zhao, Q. M.; Zhang, X.; Zhuang, Y. B. Preparation and properties of composite proton exchange membranes from Tröger's base-based polyimides/polybenzimidazoles for fuel cells operating in a wide temperature range. *Acta Polymerica Sinica*, 2024, 55(4), 452-461

由于化石燃料逐渐枯竭, 环境污染日益严重, 亟需开发可持续发展的新型清洁能源^[1]. 质子交换膜燃料电池(PEMFC)因其高效、零污染物排放的特性受到广泛的关注. 质子交换膜(PEM)是整个燃料电池系统的关键部件, 起到阻隔阴阳极气体交叉和传导质子(H⁺)的作用^[2]. 根据质子交换膜的操作温度可以分为2类, 即运行温度在100 °C以下的低温质子交换膜燃料电池

(LT-PEMFC)^[3]及在100 °C以上运行的高温质子交换膜燃料电池(HT-PEMFC)^[4]. 目前, Nafion及聚苯并咪唑膜(PBI)为PEMFC应用的典型膜材料, 前者因玻璃化转变温度(T_g)较低只能在高湿低温运行, 且自身成本较高. 后者具有优异的耐酸碱稳定性, 其磷酸(PA)掺杂膜在HT-PEMFC领域表现出巨大的应用潜力^[5].

近年来, 大量的研究集中于开发满足无湿和

2023-10-09收稿, 2023-11-15录用, 2024-01-17网络出版; 国家自然科学基金面上项目(基金号 52173210)和江苏冰城氢能科技有限公司企业委托项目资助.

* 通信联系人, E-mail: 300516@yangtzeu.edu.cn; ybzhuang@ipe.ac.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2023.23245

低湿条件下应用的宽温域质子交换膜材料, 例如超微孔膜^[6]、磺化海泡石掺杂^[7]、水凝胶复合膜^[8]、三唑基聚合物^[9]等. 聚酰亚胺(PI)基PEMs (如磺化六元环PI)具有优异力学和热学性能、良好的耐溶剂和成膜性从而被广泛应用于LT-PEMFC^[10-12]. 在前期的工作中, 我们将冠醚结构单元和朝格尔碱基结构通过共聚引入到聚合物主链, 制备了适合无湿宽温域操作环境要求的自具微孔聚酰亚胺质子交换膜^[13].

本文中合成了一种新型含Tröger's base (TB)结构的TB-PBI-N, 并以之作为填料, 以均聚PI-TB-N^[14]作为基膜, 分别以PI-TB-N与TB-PBI-N材料质量比为7:3、6:4、5:5、4:6、3:7制备了5种TB-PI-xPBI共混复合膜. 对复合膜的磷酸掺杂能力、抗氧化稳定性、机械性能及质子电导率(σ)进行了表征, 调查了TB-PBI-N填料对PI-TB-N膜性能的影响. 将TB-PBI-N填料添加到PI-TB-N基膜中有利于提高膜在磷酸中的尺寸稳定性; 同时, TB-PBI-N中的TB和咪唑基团可以提高

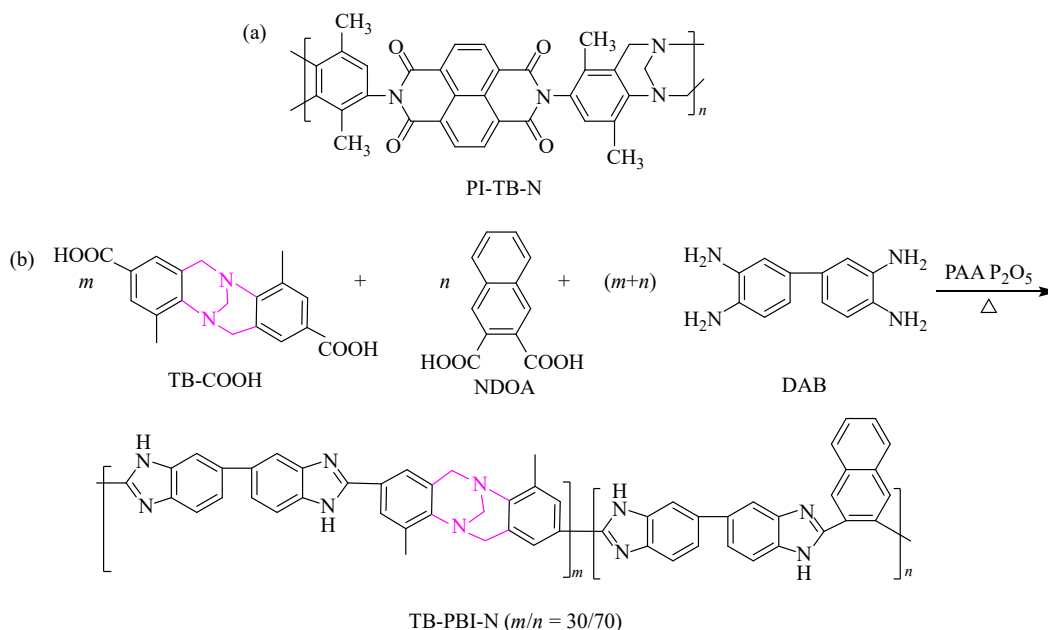
膜对水和磷酸的吸附能力, 从而有效提高膜的 σ . 所制备的TB-PI-xPBI复合膜可在宽温域(30~160 °C)环境条件下传导质子.

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

3,3'-二氨基联苯胺(DAB), 分析纯, 购于东京化成工业株式会社(TCI, 日本); 2,3-萘二羧酸(NDOA)、多聚磷酸(PPA)、五氧化二磷(P_2O_5)、磷酸(PA, $\geq 85\%$)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP, $>99\%$), 购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司. PI-TB-N的结构及其合成过程如示意图1所示, 合成方法参考文献的合成方法^[5,13].

分析天平, Sartorius-BSA2202S, Sartorius Corporate (德国)公司; 磁力搅拌器, TOP, 上海振荣科学仪器有限公司; 电子智能控温仪, ZNHW-II型, 巩义市予华仪器有限公司; 真空干燥箱, DZF-6050, 上海一恒科学仪器有限公司.



Scheme 1 Chain structure of PI-TB-N (a) and synthesis route of TB-PBI-N (b).

1.2 TB-PBI-N的合成

采用我们之前报道过的路线合成TB-PBI-N (示意图1), 在 N_2 气氛下, 将5 g P_2O_5 和105 g PPA加入带有机械搅拌的100 mL三颈烧瓶中, 然后将1.2855 g (6 mmol) DAB、0.6090 g (1.8 mmol) TB-COOH、0.9081 g (4.2 mmol) NDOA加入反应瓶中, 110 °C加热6 h, 再升温至160 °C保持12 h,

最后升至195 °C加热12 h. 将所得黏性黑色反应液倒入水中, 析出纤维状固体沉淀物. 用10 wt%氢氧化钠溶液清洗, 再用水反复洗涤后, 在120 °C下真空干燥24 h, 得到棕褐色固体, 产率为95.2%.

TB-PBI-N. 1H -NMR (700 MHz, DMSO- d_6 , δ): 2.54 (s, 3H), 4.22 (s, 2H), 4.38 (s, 2H), 4.71 (s, 2H), 7.48~8.24 (m, 22H), 9.33 (s, 1H), 12.80 (s, 2H), 13.20

(s, 2H). FTIR (ν , cm^{-1}): 3379 (咪唑环N-H伸缩振动), 1650 cm^{-1} (C=N伸缩振动). 分子量采用凝胶渗透色谱法(GPC, DMF): $M_w=2.74 \times 10^5$ g/mol, PDI=4.61.

1.3 磷酸掺杂TB-PI-xPBI复合膜的制备

将PI-TB-N和TB-PBI-N按质量比7:3、6:4、5:5、4:6、3:7共混, 制备5种TB-PI-xPBI复合膜. 以总质量为10 g的复合膜为代表, 其中 x 表示引入共混复合膜中TB-PBI-N的质量含量. 以TB-PI-3PBI ($W(\text{PI-TB-N}):W(\text{TB-PBI-N})=7:3$)的复合膜制备过程为例: 首先, 在80 °C磁力搅拌下, 将PI-TB-N (0.21 g)与TB-PBI-N (0.09 g)粉末分别溶解在3与7 mL NMP中, 随后将2种溶液在80 °C下混合搅拌1 h. 将共混溶液浇筑在洁净玻璃板(15 cm \times 15 cm)上, 80 °C干燥18 h, 150 °C干燥2 h, 以除去残留的NMP. 将玻璃板浸泡在水中几分钟并剥离黄色透明膜. 然后在120 °C真空烘箱中干燥12 h. 即制备出TB-PI-3PBI复合膜, 其他比例复合膜制备方法类似. PA掺杂膜制备过程是将TB-PI-xPBI膜在75 wt% PA溶液中40 °C下浸泡12 h, 以保证吸附足够的磷酸.

1.4 测试与表征

使用AVANCE III 600 MHz核磁共振仪(Bruker, 瑞士), 以氘代二甲基亚砷(DMSO- d_6)为溶剂记录核磁共振氢谱. 使用傅里叶红外光谱(FTIR, Nicolet iS50, Thermo Fisher Scientific, USA)对聚合物膜进行表征, 扫描范围为400~4000 cm^{-1} , 扫描次数为32次. 热重分析(TGA)使用TG-DTA6300 (NSK LTD, 日本东京)测试聚合物的热稳定性, 测试样品先在150 °C下加热30 min以除去水分, 然后在 N_2 气氛下记录TGA曲线, 测试范围60~800 °C, 加热速率10 °C/min. 机械性能测试使用日本AGS-X-10 kN设备, 在5 mm/min速率下评估掺杂前后膜样品(5 mm \times 40 mm), 每个样品测试3次. 聚合物分子量通过美国Waters GPC Systems凝胶渗透色谱仪进行测试, 在常温下以DMF作为溶剂流动相, 聚苯乙烯作为外标.

1.5 氧化稳定性

通过Fenton实验评估TB-PI-xPBI复合膜的氧化稳定性. 将厚度为15~30 μm 的正方形膜样品(1.5 cm \times 1.5 cm)浸入芬顿试剂(含4 mg/L Fe^{2+} 及3 wt% H_2O_2 水溶液)中. 随后将溶液置于80 °C烘箱中24 h, 然后用水洗涤膜3次以除去残留溶

剂, 并在120 °C真空烘箱中干燥6 h, 记录膜的残留质量. 再重新配置芬顿试剂重复上述操作后, 记录膜48 h后的残留质量.

1.6 磷酸掺杂水平与尺寸稳定性

将膜切成正方形(2 cm \times 2 cm), 用PA浸泡后进行测试. 在120 °C真空烘箱中干燥12 h后, 记录脱水膜的质量与长度, 分别记为 W_{dry} 和 L_{dry} . 随后, 将膜在40 °C下浸入75 wt% PA溶液中12 h, 以充分吸收磷酸. 然后取出膜, 用擦镜纸轻轻擦拭以除去表面残留磷酸后, 记录酸掺杂后膜的质量为 W_{aft} . 在80 °C烘箱中干燥8 h, 将湿膜的质量和长度记录为 W_{wet} 和 L_{wet} . 原始膜的厚度为15~30 μm , PA掺杂后的复合膜厚度为30~60 μm . 通过公式(1)、(2)、(3)分别计算溶胀比(SR)、磷酸(PA uptake)和水(Water uptake)吸收率.

$$\text{SR} = \frac{L_{\text{wet}} - L_{\text{dry}}}{L_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{PA uptake} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{Water uptake} = \frac{W_{\text{aft}} - W_{\text{wet}}}{W_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (3)$$

其中 L_{wet} 和 L_{dry} 分别是湿膜和干膜的长度. W_{wet} 、 W_{dry} 和 W_{aft} 分别是湿膜和干膜以及磷酸掺杂后膜的质量.

1.7 质子电导率

使用电化学阻抗谱法表征复合膜的 σ , 通过环境试验箱(Espec SH-222)控制无湿或含水条件, 并研究电导率随温度变化的关系. 具体过程如下: 先将酸掺杂后的膜样品(1 cm \times 3 cm)置于80 °C鼓风烘箱中保持2 h以脱去水分, 再放入具有2个纯金电极的测试夹具中. 然后, 将测试夹具放置在环境试验箱中, 测试前调整试验箱环境湿度参数分别为0% RH及20% RH, 并在30 °C下保持2 h后再进行测试. 采用电化学工作站(Metrohm Autolab PGSTAT302N), 在频率为0.1 Hz~100 kHz范围内, 无湿条件(0% RH)下, 试验箱温度分别为30、50、70、100、120、140、160 °C各记录1次电化学阻抗(R). 在20% RH条件下, 试验箱温度分别为30、50、70、80、95 °C各记录1次 R , 质子电导率通过式(4)计算.

$$\sigma = \frac{L}{RWd} \quad (4)$$

其中 σ (S/cm)是膜的质子电导率, L (cm)是两电极之间的距离, W (cm)、 d (cm)分别表示膜的宽

度和厚度, $R(\Omega)$ 为由电化学工作站测得的阻抗.

1.8 燃料电池性能

制备膜电极组件(MEA)用于燃料电池性能测试. 具体制备过程如下: 将活性面积为 4 cm^2 的磷酸掺杂复合膜夹在两片带有铂碳(Pt/C)催化剂层的气体扩散电极(GDE)之间, 无热压过程. GDE由催化剂墨水直接沉积在膜电极的碳纸上. 催化剂是通过Pt/C (Johnson Matthey, 60 wt% Pt)、异丙醇溶液和聚四氟乙烯(PTFE)分散液(5 wt%)混合制备而成. 碳纸购自HESEN公司, 阴阳极的Pt负载量均为 1 mg/cm^2 .

燃料电池具体测试过程如下: 将高纯度氢气和压缩空气分别以 100 和 $200\text{ cm}^3/\text{min}$ 的流量送入单电池中. 通过电子负载装置(KIKUSUI PLZ164WA), 用稳态法测得极化数据. 将电池电压从 1.0 V 极化到 0.1 V , 每间隔 0.05 V 记录1次数据, 每次调整电压后均保持 50 s 以上. 单电池宽温域功率密度测试温度为 30 、 80 、 $160\text{ }^\circ\text{C}$, 每个温度保持 30 min 后, 记录其功率密度数据.

2 结果与讨论

2.1 结构表征

TB-PBI-N的红外光谱图如图1所示. 3379 cm^{-1} 处对应于苯并咪唑环上N-H的伸缩振动, 1650 、 1301 cm^{-1} 处归属于苯并咪唑环C=N及C-N振动. TB-PBI-N的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱结果如图2所示. 化学位移 $\delta=13.2$ (k)、 12.8 (a)分别归属于TB-PBI-N的2种不同苯并咪唑环N-H基团上的氢原子. 而 $\delta=9.3$ (l~m)、 $7.5\sim 8.2$ (b~d、i、j)和 $4.2\sim 4.7$ (f~h)处的化学位移则分别归属NDOA、DAB苯环部位以及TB-COOH苯环部位和 $-\text{CH}_2$ 基团上的氢原子. 此外, 化学位移 $\delta=2.5$ (e)归属于TB-COOH苯环部位 $-\text{CH}_3$ 基团上的氢原子, 聚合物中TB部分与NDOA重复单元物质的量之比与实际比例一致. 通过凝胶色谱法测定聚合物分子量为 $M_w=2.74\times 10^5\text{ g/mol}$, 聚合物分散性指数(PDI)为 4.61 , 这证实了TB-PBI-N的成功合成.

制备得到的5种复合膜的红外光谱图结果如图1所示. PI-TB-N的酰亚胺环上的羰基(C=O)对称伸缩振动特征吸收峰、不对称伸缩振动特征吸收峰及C-N伸缩振动分别位于 1712 、 1667 及 1336 cm^{-1} 处. 复合膜同时存在酰亚胺环特征吸收峰及苯并咪唑环的特征吸收峰(3379 、 1301

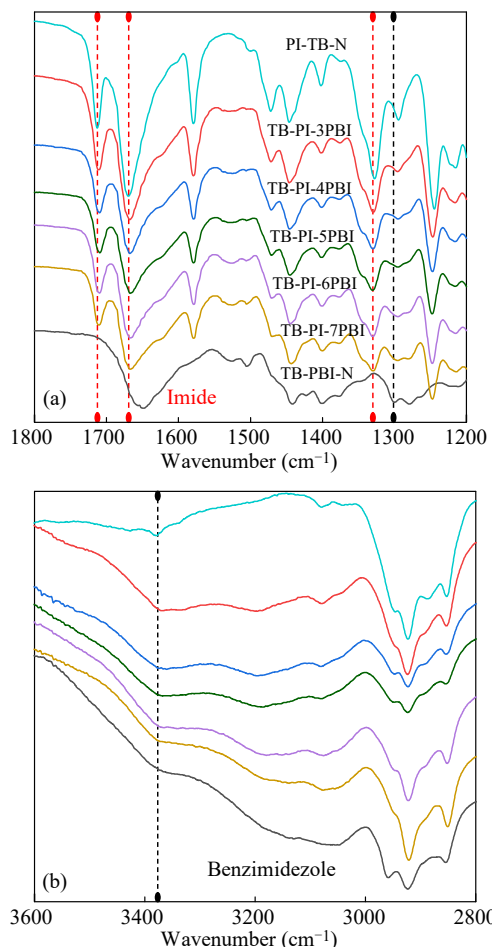


Fig. 1 FTIR spectra of TB-PI- x PBI (TB-PI-3PBI, TB-PI-4PBI, TB-PI-5PBI, TB-PI-6PBI, TB-PI-7PBI) and TB-PBI-N membranes in $1800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ region (a) and $3600\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ region (b).

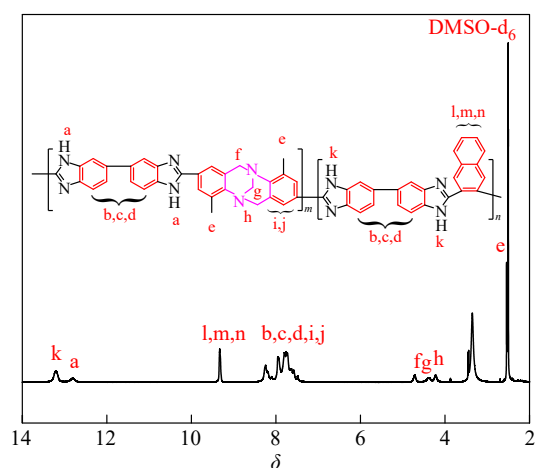


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of TB-PBI-N ($m/n = 30/70$).

cm^{-1} 分别归属于苯并咪唑的N-H及C-N伸缩振动), 证明了复合膜中PI-TB-N及填料TB-PBI-N的存在.

2.2 机械性能

PEM机械性能对燃料电池膜电极的制备和循环寿命有着至关重要的影响^[15,16]. 复合膜的应力-应变曲线如图3(a)所示, 复合膜具有超过87.4 MPa的拉伸强度, 断裂伸长率为7.8%~13.7%. 复合膜

的拉伸强度的大小顺序为: TB-PI-3PBI (87.3 MPa)<TB-PI-4PBI (103.7 MPa)<TB-PI-5PBI (116.5 MPa)<TB-PI-6PBI (117.6 MPa)<TB-PI-7PBI (129.5 MPa), 表明复合膜中TB-PBI-N含量的增加有利于提高复合膜的拉伸强度.

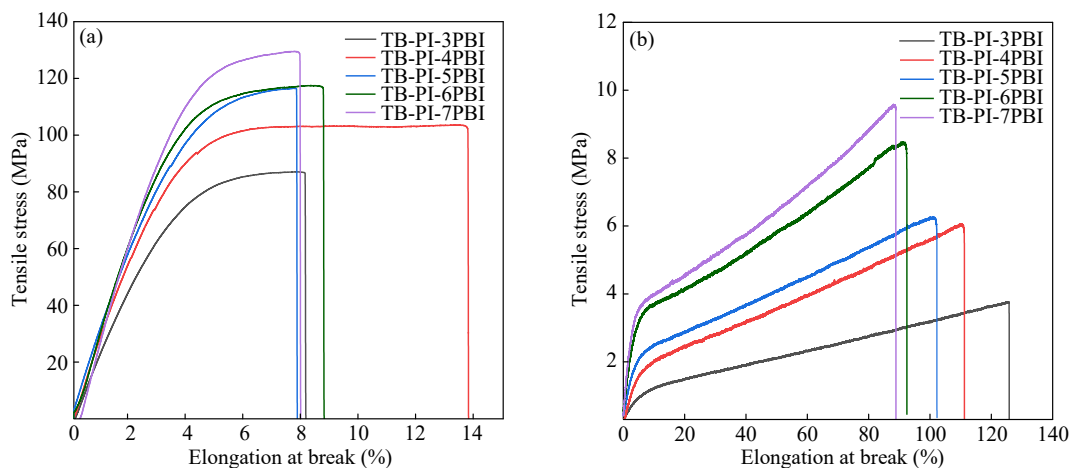


Fig. 3 Tensile stress-strain curves of composite membranes (a), and the PA-doped composite membranes (b). (The online version is colorful.)

磷酸掺杂后复合膜的应力-应变曲线如图3(b)所示. 磷酸掺杂后膜的拉伸强度为3.7~9.5 MPa, 较掺杂前降低了92%以上. 同时, 因为磷酸掺杂后引起膜塑化, 断裂伸长率从掺杂前的7.8%~13.7%增长到88.8%~125.8%. 因此控制PA吸附量对制备具有良好机械性能的磷酸掺杂质子交换膜非常重要.

2.3 热稳定性

图4为不同比例复合膜的热失重曲线. 由图可知, 复合膜在250 °C之前对应着膜内水分子的流失, 5%和10%失重温度分别在288~317 °C和413~450 °C之间, 表明制备的复合膜具有良好的热稳定性. 此外, 复合膜均出现2个热失重过程: 第一个失重过程在300~457 °C之间, 该阶段对应膜内TB单元中脂环链段的降解^[5], 且随着TB-PBI-N含量的增加, 复合膜的降解温度逐渐降低^[17~20]. 第二个失重过程在465 °C之后, 该阶段伴随着聚合物主链的降解^[21]. 可以观察到复合膜的热分解温度随TB-PBI-N含量的增加而升高, 这是由于TB-PBI-N相比PI-TB-N具有较高的热分解温度^[11,22]. 基于复合膜在200 °C以下表现出理想的热稳定性, 其能满足宽温域下PEMFC的应用.

2.4 氧化稳定性

燃料电池在运行过程中会产生·OH和·OOH

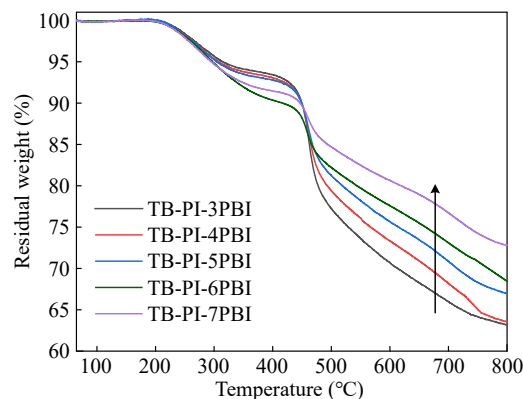


Fig. 4 TGA curves of membranes under a nitrogen atmosphere.

自由基, 攻击聚合物主链并导致膜降解, 从而缩短使用寿命^[23~25]. 复合膜的氧化稳定性直接影响着PEMFC的长期稳定性. 本研究中, 使用芬顿试剂(含4 mg/L Fe^{2+} 及3 wt% H_2O_2 水溶液)研究了复合膜的氧化稳定性. 复合膜在芬顿试剂中浸泡24 h时均能保持完整, 在浸泡48 h后, TB-PI-3PBI和TB-PI-4PBI受含氧自由基的作用引起连锁反应使分子链断裂, 最终导致膜变脆碎裂. 如图5所示, 在80 °C的芬顿试剂中浸泡24 h后, TB-PI-3PBI和TB-PI-4PBI膜表现出一定的质量损失, 残留质量分别为88.2%和89.7%. 当浸泡时间延长至48 h后, 残留质量分别降至63.1%和65.5%. 但TB-PI-5PBI、TB-PI-6PBI及TB-PI-7PBI

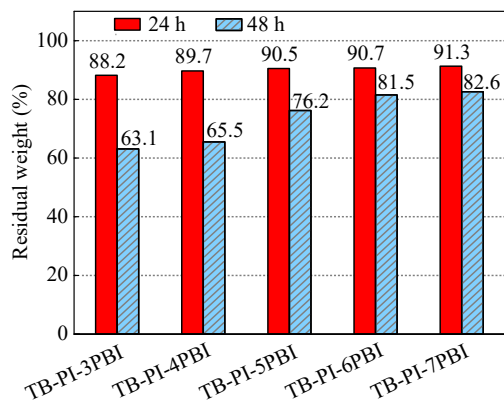


Fig. 5 The residual weights of membranes after immersing in Fenton's reagent for 24 and 48 h.

膜在浸泡 24 h 后没有明显的质量损失, 残留质量仍在 90.5% 以上. 在浸泡时间达 48 h 后, 它们的

残留质量仍保持为其起始重量的 76.2% 以上. 这表明复合膜中 TB-PBI-N 填料的添加, 有效地改善了复合膜的氧化稳定性.

2.5 PA 吸收和体积溶胀率

复合膜的质子传导能力主要取决于水和磷酸的吸附量^[26]. PI-TB-N 基膜在 65 wt% 以上 PA 溶液中耐受性较差^[13], 随 TB-PBI-N 填料在复合膜中的添加, 复合膜能在 75 wt% PA 溶液中保持稳定. 复合膜在 75 wt% PA 溶液中浸泡 12 h 后的磷酸与水吸收量、溶胀比和膜厚度变化如表 1 所示. 复合膜对 PA 与水的吸收率分别为 235.3%~288.7% 和 37.2%~64.4%, 随着复合膜中 TB-PBI-N 含量的增加而逐渐减小. 这表明相比 PI-TB-N 而言, TB-PBI-N 具有较低的磷酸吸附能力.

Table 1 PA uptake, water uptake, swelling ratio and thickness changes of TB-PI-xPBI (TB-PI-3PBI, TB-PI-4PBI, TB-PI-5PBI, TB-PI-6PBI, TB-PI-7PBI) membranes.

Membrane	PA uptake (%)	Water uptake (%)	Swelling ratio (%)	Thickness changes ^a ($\mu\text{m}/\mu\text{m}$)
TB-PI-3PBI	288.7	64.4	25.0	34/95
TB-PI-4PBI	280.8	52.3	20.7	44/107
TB-PI-5PBI	270.4	46.9	19.4	44/99
TB-PI-6PBI	243.8	43.8	17.9	57/113
TB-PI-7PBI	235.3	37.2	13.9	65/121

^a Before immersing PA solution/75 wt% PA solution.

燃料电池中膜尺寸变化对其实际应用至关重要^[27]. PA 的掺杂会引起复合膜尺寸的变化, 膜溶胀比反映出膜的尺寸稳定性. 如表 1 所示, 复合膜的溶胀率为 13.9%~25.0%, 且随复合膜中 TB-PBI-N 含量的增加而明显减少. TB-PI-3PBI 膜在掺杂前后的厚度变化明显, 掺杂后的膜厚度约为掺杂前的 3 倍. 而 TB-PI-7PBI 膜的厚度变化少于 2 倍, 表明复合膜中 TB-PBI-N 的添加极大地改善了其尺寸稳定性.

2.6 质子电导率

质子电导率(σ)是评估燃料电池中质子交换膜性能的关键参数^[28]. 掺杂 75 wt% PA 溶液的复合膜在无湿条件下的质子电导率结果如图 6(a)所示. 在 30 °C 时, 掺杂后的复合膜的质子电导率高于 3.0 mS/cm. 随着环境温度升高, 复合膜的 σ 明显增加, 在 160 °C 下, 复合膜 σ 均高于 33.3 mS/cm, 最高可达 94.3 mS/cm. 结果表明复合膜能在无湿度宽温域条件下进行质子传导.

湿度提高能够提高 PA 掺杂膜的质子电导率.

如图 6(b)所示, 以 TB-PI-5PBI 为例, 在 80 °C 下, σ 从无湿条件下的 20.9 mS/cm (对应电化学阻抗 (EIS), 如图 7(a)所示)增加到在 20% RH 条件下的 47.6 mS/cm (对应 EIS, 如图 7(b)所示), 表明湿度的增加有利于提高 σ . 由于在燃料电池运行过程中, 质子通过 Grötthuss 机制实现膜中的快速传导^[29], 20% RH 时膜中的水分子与 PA 共同作用构建出更加快捷的质子传输通道, 导致对应复合膜具备更高的 σ .

此外, 在相同温度下, 随着 PA 掺杂的复合膜中 TB-PBI-N 含量增加, σ 呈现下降趋势. 例如: 在 95 °C 和 20% RH 下, PA 掺杂的复合膜 σ 从 90.2 mS/cm 减少到 30.7 mS/cm, 这与复合膜的磷酸吸附量的变化趋势相吻合.

2.7 氢/空燃料电池性能

选用 75 wt% PA 溶液浸泡的 TB-PI-5PBI 膜, 在 30、80 和 160 °C 无外部加湿的条件下分别进行氢/空燃料电池性能测试, 极化和功率密度曲线如图 8 所示. 基于 TB-PI-5PBI 膜的 PEMFC 开路电压

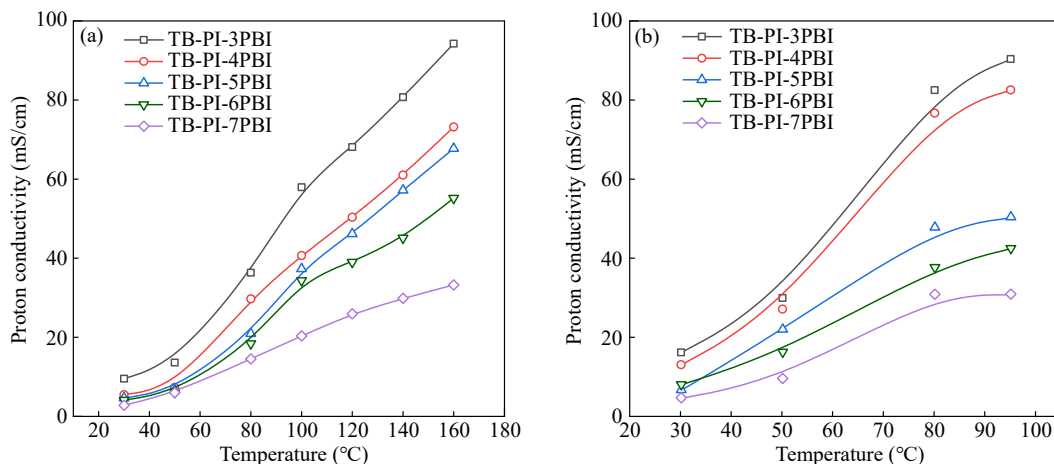


Fig. 6 Proton conductivity of the TB-PI-*x*PBI (TB-PI-3PBI, TB-PI-4PBI, TB-PI-5PBI, TB-PI-6PBI, TB-PI-7PBI) membranes as a function of temperature: (a) wide temperature (30–160 °C) stability of proton conductivity at 0% RH, (b) low temperature stability of proton conductivity at 20% RH.

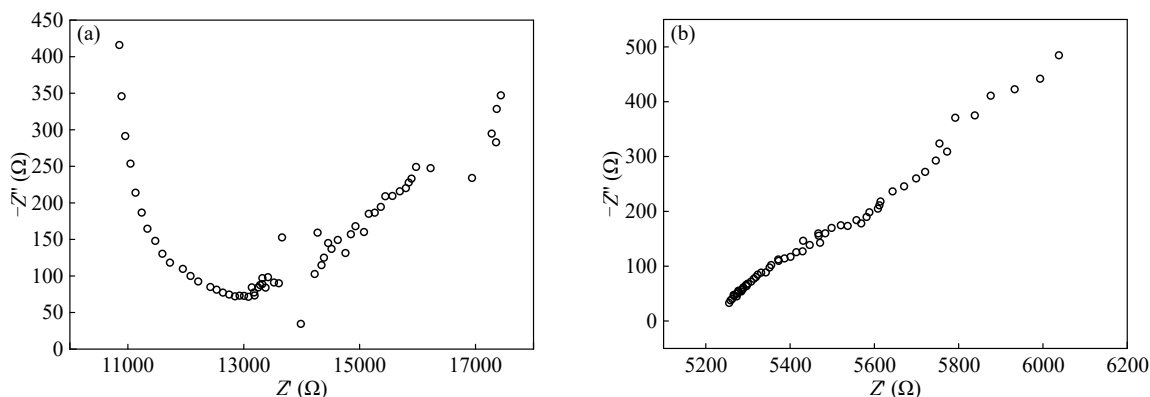


Fig. 7 EIS spectra of TB-PI-5PBI membrane: (a) 0% RH and 80 °C and (b) 20% RH and 80 °C.

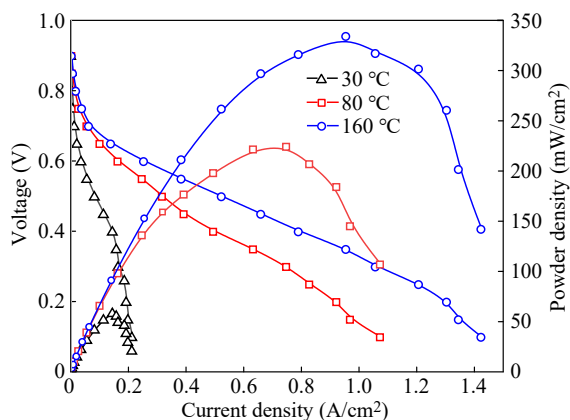


Fig. 8 Polarization and power density curves of corresponding H₂/air fuel cells for TB-PI-5PBI membranes after doping with 75 wt% PA solution.

高于 0.9 V, 表明膜在工作状态下的完整性. 磷酸掺杂的复合膜氢/空燃料电池在 30~160 °C 的范围内可稳定运行. TB-PI-5PBI 膜对应单电池表现出较高的功率密度, 在 30、80 和 160 °C 下, 电池的功率密度分别达到 58.9、224.7 和 334.6 mW/cm²,

表明随着温度的提高, 单电池表现出更高的功率密度. PI-TB-N 膜对应的单电池在 80 和 160 °C 下的功率密度分别为 102.5 及 168.7 mW/cm² [13]. 复合膜 TB-PI-5PBI 对应的单电池的功率密度相较于 PI-TB-N 膜提高了 2 倍以上, 这与其较高的磷酸吸附量有关.

3 结论

合成了一种新型含 TB 结构的 TB-PBI-N, 将其作为填料与 PI-TB-N 共混制备了一系列 TB-PI-*x*PBI 复合膜. 它们具有优异的机械性能及良好热稳定性、氧化稳定性. 磷酸掺杂前膜的拉伸强度为 87.3~129.5 MPa, 5% 热分解温度高于 288 °C, 芬顿试剂中 24 h 后残留质量高于 88.2%. 掺杂后膜的拉伸强度为 3.7~9.5 MPa, 复合膜的溶胀率均低于 25.0%, 可在 30~160 °C 传导质子. TB-PBI-N 填料的添加改善了复合膜的机械性能、氧化稳定性及耐酸稳定性, 提高了尺寸稳定性和质子电

导率. 另外, TB-PI-5PBI的拉伸强度为116.8 MPa, 磷酸掺杂后溶胀率为19.4%, 在160 °C、0% RH下电导率最高可达67.7 mS/cm, 在30、80和160 °C下, 对应单电池功率密度分别达到58.9、

224.7和334.6 mW/cm². 优异的综合性能表明了所制备的复合膜在无湿度环境宽温域范围运行PEMFC的应用潜力.

REFERENCES

- 1 Jiao, K.; Xuan, J.; Du, Q.; Bao, Z. M.; Xie, B. A.; Wang, B. W.; Zhao, Y.; Fan, L. H.; Wang, H. Z.; Hou, Z. J.; Huo, S.; Brandon, N. P.; Yin, Y.; Guiver, M. D. Designing the next generation of proton-exchange membrane fuel cells. *Nature*, **2021**, 595(7867), 361–369.
- 2 张永明, 唐军柯, 袁望章. 燃料电池全氟磺酸质子交换膜研究进展. *膜科学与技术*, **2011**, 31(3), 76–85.
- 3 王保国. 新能源领域的质子交换膜研究与应用进展. *膜科学与技术*, **2010**, 30(1), 1–8.
- 4 Qu, E. L.; Hao, X. F.; Xiao, M.; Han, D. M.; Huang, S.; Huang, Z. H.; Wang, S. J.; Meng, Y. Z. Proton exchange membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells: challenges and perspectives. *J. Power Sources*, **2022**, 533, 231386.
- 5 Dai, J. M.; Zhang, Y.; Gong, C. L.; Wan, Y. H.; Zhuang, Y. B. Soluble polybenzimidazoles incorporating Tröger's base for high-temperature proton exchange membrane fuel cells. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 466, 143151.
- 6 Tang, H. Y.; Geng, K.; Wu, L.; Liu, J. J.; Chen, Z. Q.; You, W.; Yan, F.; Guiver, M. D.; Li, N. W. Fuel cells with an operational range of -20 °C to 200 °C enabled by phosphoric acid-doped intrinsically ultramicroporous membranes. *Nat. Energy*, **2022**, 7(2), 153–162.
- 7 张肖肖, 谭浩东, 陈匡胤, 周正, 付旭东, 张荣, 胡圣飞, 赵锋, 李骁, 刘清亭. 基于巯基改性磺化海泡石与聚(2, 5-苯并咪唑)原位复合的宽温域用质子交换膜. *高分子材料科学与工程*, **2020**, 36(3), 165–174.
- 8 Yin, B. B.; Wu, Y. N.; Liu, C. F.; Wang, P.; Wang, L.; Sun, G. X. An effective strategy for the preparation of a wide-temperature-range proton exchange membrane based on polybenzimidazoles and polyacrylamide hydrogels. *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9(6), 3605–3615.
- 9 Song, M. K.; Zhu, X. B.; Liu, M. L. A triazole-based polymer electrolyte membrane for fuel cells operated in a wide temperature range (25–150 °C) with little humidification. *J. Power Sources*, **2013**, 241, 219–224.
- 10 Chen, J. C.; Wu, J. N.; Chen, K. H. Synthesis and characterization of novel imidazolium-functionalized polyimides for high temperature proton exchange membrane fuel cells. *RSC Adv.*, **2016**, 6(40), 33959–33970.
- 11 Qu, E. L.; Cheng, G.; Xiao, M.; Han, D. M.; Huang, S.; Huang, Z. H.; Liu, W.; Wang, S. J.; Meng, Y. Z. Composite membranes consisting of acidic carboxyl-containing polyimide and basic polybenzimidazole for high-temperature proton exchange membrane fuel cells. *J. Mater. Chem. A*, **2023**, 11(24), 12885–12895.
- 12 Kausar, A. Progression from polyimide to polyimide composite in proton-exchange membrane fuel cell: a review. *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **2017**, 56(13), 1375–1390.
- 13 Zhang, Y.; Dai, J. M.; Lai, H. A.; Wan, Y. H.; Lee, Y. M.; Zhuang, Y. B. Finely adjusted intrinsically microporous copolyimide electrolyte membranes for fuel cells operating in a wide temperature range. *Macromolecules*, **2023**, 56(12), 4681–4693.
- 14 Zhang, Y.; Lee, W. H.; Seong, J. G.; Bae, J. Y.; Zhuang, Y. B.; Feng, S. C.; Wan, Y. H.; Lee, Y. M. Alicyclic segments upgrade hydrogen separation performance of intrinsically microporous polyimide membranes. *J. Membr. Sci.*, **2020**, 611, 118363.
- 15 Xiao, Y. M.; Shen, X. Y.; Sun, R. X.; Wang, S. B.; Xiang, J.; Zhang, L.; Cheng, P. G.; Du, X. J.; Yin, Z.; Tang, N. Polybenzimidazole membrane crosslinked with quaternized polyaniline as high-temperature proton exchange membrane: enhanced proton conductivity and stability. *J. Membr. Sci.*, **2022**, 660, 120795.
- 16 Qu, L. J.; Wang, Z. Q.; Guo, X. Q.; Song, W.; Xie, F.; He, L.; Shao, Z. G.; Yi, B. L. Effect of electrode Pt-loading and cathode flow-field plate type on the degradation of PEMFC. *J. Energy Chem.*, **2019**, 35, 95–103.
- 17 Zhuang, Y. B.; Seong, J. G.; Do, Y. S.; Jo, H. J.; Lee, M. J.; Wang, G.; Guiver, M. D.; Lee, Y. M. Effect of isomerism on molecular packing and gas transport properties of poly(benzoxazole-co-imide)s. *Macromolecules*, **2014**, 47(22), 7947–7957.
- 18 Zhuang, Y. B.; Seong, J. G.; Do, Y. S.; Jo, H. J.; Cui, Z. L.; Lee, J.; Lee, Y. M.; Guiver, M. D. Intrinsically microporous soluble polyimides incorporating Tröger's base for membrane gas separation. *Macromolecules*, **2014**, 47(10), 3254–3262.

- 19 Zhuang, Y. B.; Seong, J. G.; Do, Y. S.; Lee, W. H.; Lee, M. J.; Guiver, M. D.; Lee, Y. M. High-strength, soluble polyimide membranes incorporating Tröger's base for gas separation. *J. Membr. Sci.*, **2016**, 504, 55–65.
- 20 Lu, J. A.; Zhang, Y.; Li, J.; Fu, M. F.; Zou, G. X.; Ando, S.; Zhuang, Y. B. Tröger's base (TB)-based polyimides as promising heat-insulating and low-*K* dielectric materials. *Macromolecules*, **2023**, 56(5), 2164–2174.
- 21 冯鑫, 王玉辉, 赵宇霄, 于晓亮, 张培斌, 崔晶, 郭敏杰. 高综合性能无色透明聚酰亚胺薄膜的制备. *高分子学报*, **2023**, 54(8), 1219–1228.
- 22 Hao, J. K.; Jiang, Y. Y.; Gao, X. Q.; Xie, F.; Shao, Z. G.; Yi, B. L. Degradation reduction of polybenzimidazole membrane blended with CeO₂ as a regenerative free radical scavenger. *J. Membr. Sci.*, **2017**, 522, 23–30.
- 23 Yang, J. S.; Li, Q. F.; Cleemann, L. N.; Xu, C. X.; Jensen, J. O.; Pan, C.; Bjerrum, N. J.; He, R. H. Synthesis and properties of poly(aryl sulfone benzimidazole) and its copolymers for high temperature membrane electrolytes for fuel cells. *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22(22), 11185–11195.
- 24 Cong, Y. Y.; Yi, B. L.; Song, Y. J. Hydrogen oxidation reaction in alkaline media: from mechanism to recent electrocatalysts. *Nano Energy*, **2018**, 44, 288–303.
- 25 Zhang, F.; Li, N. W.; Cui, Z. M.; Zhang, S. B.; Li, S. H. Novel acid-base polyimides synthesized from binaphthalene dianhydride and triphenylamine-containing diamine as proton exchange membranes. *J. Membr. Sci.*, **2008**, 314(1-2), 24–32.
- 26 Dai, J. M.; Zhang, Y.; Wang, G.; Zhuang, Y. B. Structural architectures of polymer proton exchange membranes suitable for high-temperature fuel cell applications. *Sci. China Mater.*, **2022**, 65(2), 273–297.
- 27 施奕磊, 杨腊文, 蒋仲庆, 贾志舰, 蒋仲杰. 氧化石墨烯在质子交换膜中的应用研究进展. *膜科学与技术*, **2015**, 35(5), 114–121.
- 28 Wang, P.; Lin, J. J.; Wu, Y. N.; Wang, L. Construction of high-density proton transport channels in phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes using ionic liquids and metal-organic frameworks. *J. Power Sources*, **2023**, 560, 232665.
- 29 Liu, F. X.; Wang, S.; Li, J. S.; Tian, X.; Wang, X.; Chen, H.; Wang, Z. Polybenzimidazole/ionic-liquid-functional silica composite membranes with improved proton conductivity for high temperature proton exchange membrane fuel cells. *J. Membr. Sci.*, **2017**, 541, 492–499.

Research Article

Preparation and Properties of Composite Proton Exchange Membranes from Tröger's Base-based Polyimides/Polybenzimidazoles for Fuel Cells Operating in a Wide Temperature Range

Jian-ming Zhong^{1,2}, Jun-ming Dai^{2,3}, Yu Zhang^{2,3}, Qing-mei Zhao^{1*}, Xu Zhang¹, Yong-bing Zhuang^{2,3*}

⁽¹⁾Chemistry and Environmental Engineering, Yangtze University, Jingzhou 434023)

⁽²⁾State Key Laboratory of Biochemical Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

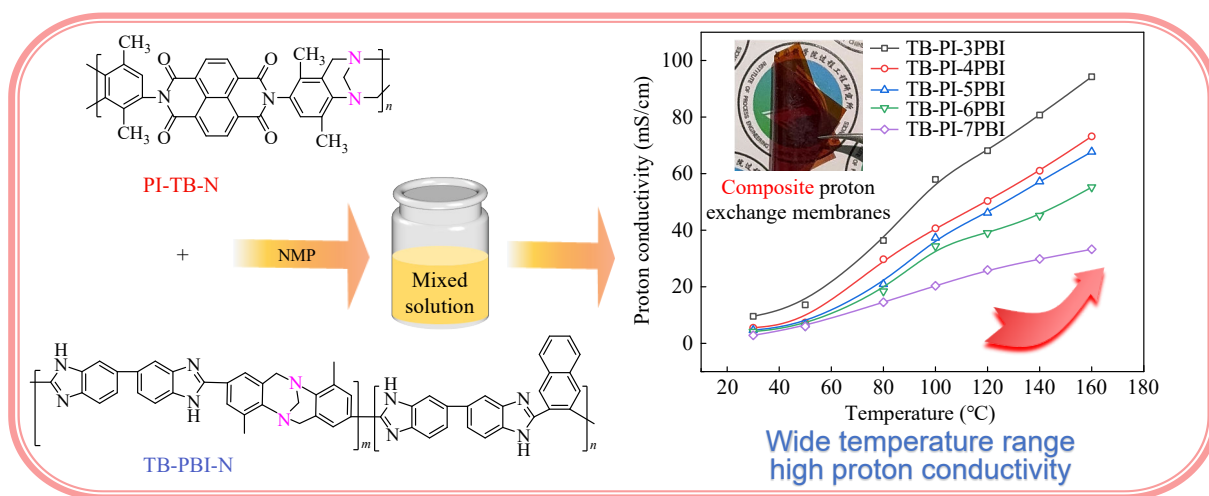
⁽³⁾School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract For proton exchange membranes used in fuel cells, it is critical to develop materials that can withstand a wide range of industrially relevant temperatures. In this work, novel polybenzimidazole (TB-PBI-N) containing Tröger's base (TB) units was synthesized and used as a filler to be blended with TB-based polyimide (PI-TB-N) for five types of phosphoric acid-doped composite proton exchange membranes. The chemical structures, mechanical properties, thermal and oxidative stability, acid adsorption, swelling ratios, proton conductivity (σ) and power density of H₂O/air fuel cells (PD) of the composite membranes were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), magnetic resonance spectroscopy (¹H-NMR), thermogravimetric analysis (TGA), and

* Corresponding authors: Qing-mei Zhao, E-mail: 300516@yangtzeu.edu.cn

Yong-bing Zhuang, E-mail: ybzhuang@ipe.ac.cn

tensile tests. The effect of incorporated TB-PBI-N filler on the properties of the composite membranes were investigated in details. The results showed that the tensile strength of the composite membranes without phosphoric acid doping were 87.3–129.5 MPa, and 3.7–9.5 MPa for the acid doped membranes. The phosphonic acid uptake were 235.3%–288.7% after doping with the swelling ratios ranging between 13.9%–25.0%, and the composite membranes can conduct protons at wide temperature range from 30 °C to 160 °C. The maximum σ and PD of the composite membranes reached up to 94.3 mS/cm and 334.6 mW/cm², respectively. Furthermore, it was found that the introduction of TB-PBI-N filler improved the mechanical properties and the dimensional stability for the phosphoric acid doped membranes. In addition, the TB units in TB-PBI-N have additional base sites, which enhanced acid adsorption capacity and greatly improved the σ values of the membranes. Among the five membrane types, the TB-PI-5PBI membrane showed a tensile strength of 116.8 MPa, proton conductivity of 67.7 mS/cm (160 °C, 0% RH). More importantly, the PD values of the fuel cells reached 58.9, 224.7 and 334.6 mW/cm² at 30, 80 and 160 °C, respectively, indicating excellent application prospect in a wide temperature range under non-humidity environment.



Keywords Polyimide, polybenzimidazole, Tröger's base, Proton exchange membranes, Composite membranes