

• 综述 •

磷酸掺杂聚苯并咪唑类高温质子交换膜研究进展

郑博文, 姬峰, 邓呈维*, 赵建伟, 王东*

(上海空间电源研究所, 空间电源技术国家重点实验室, 上海 201100)

摘要: 高温质子交换膜燃料电池 (HT-PEMFCs) 因耐 CO 能力强, 可用重整气直接进料, 水热管理简单等, 可有效解决氢源问题, 助力双碳目标的实现。作为 HT-PEMFCs 的核心部件, 高温质子交换膜 (HT-PEM) 近些年来备受关注, 特别是最具应用前景的磷酸掺杂聚苯并咪唑 (PA-PBI) 电解质膜。本文综述了 PA-PBI 电解质膜的种类、制备工艺、质子传输机制以及性能、寿命方面的研究进展; 着重总结了 PA-PBI 电解质膜在性能、寿命方面面临的挑战如高质子电导率与高机械性能的矛盾、成膜性差、磷酸流失过快、机械稳定性与抗氧化稳定性差等; 重点探讨了提升 PA-PBI 电解质膜的手段如分子结构改性、接枝、交联、有机无机复合掺杂等; 展望了 PA-PBI 电解质膜的未来发展方向。

关键词: 聚苯并咪唑; 高温质子交换膜燃料电池; 高温质子交换膜; 高分子改性

Phosphoric Acid Doped Polybenzimidazole for High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell: A Review

ZHENG Bo-wen, JI Feng, DENG Cheng-wei*, ZHAO Jian-wei, WANG Dong*

(Shanghai Institution of Space Power-Sources, State Key Laboratory of Space Power-Sources Technology, Shanghai 201100, China)

Abstract: High temperature proton exchange membrane fuel cells (HT-PEMFCs), can be directly fed with reformed gas therefore simplify the hydro-thermal management, due to their strong CO resistance, which can effectively solve the problem of hydrogen source and help achieve the carbon peaking and carbon neutrality goals. As the core component of HT-PEMFCs, high temperature proton exchange membrane (HT-PEM) has attracted much attention in recent years, especially for the most promising phosphoric acid-doped polybenzimidazole (PA-PBI) electrolyte membrane. PA-PBI has many advantages, such as high mechanical/thermal/chemical stability and anhydrous proton conductivity. However, these advantages are not outstanding enough and there are still many shortcomings of traditional PA-PBI: In terms of membrane performance and operating life time, the contradiction between high proton conductivity and high mechanical properties, easily damaged by thermal stress during operating and excessive phosphoric acid loss of PA-PBI, etc. restrict the the full-scale application of traditional PA-PBI in HT-PEMFCs. Other defects like poor film-forming properties would influence the fabrication of PA-PBI membrane. This review article is aimed to summarize some research progresses on PA-PBI, including the synthesis of PBI molecular, preparation process of PA-PBI membrane, proton transport mechanism and the the methods for improving the performance and operating life time of PA-PBI membranes such as molecular structure modification, grafting, cross-linking, and organic-inorganic composite doping are mainly discussed and prospect the future development of PA-PBI electrolyte membrane. Although the commercial application of PA-PBI in HT-PEMFCs is still a long way off, scientists are gradually narrowing this distance, especially in terms of balancing proton conductivity, mechanical properties and operating lifetime of PA-PBI for the best application

收稿: 2022-05-18; 修回: 2022-07-09

* 通讯联系人: 邓呈维, E-mail: dengchengwei@spacechina.com; 王东, E-mail: wangdong@811.sast.casc

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.04.003

point. At the same time, the research on how to increase the operating temperature of PA-PBI to further enhance the performance of HT-PEMFCs has gradually attracted attention. It is believed that the full-scale application of PA-PBI in HT-PEMFCs will become a reality in the near future.

Keywords: Polybenzimidazole; High temperature proton exchange membrane fuel cell; High temperature proton exchange membrane polymer; Molecular modification

“碳达峰、碳中和”背景下,燃料电池因清洁高效而备受关注。其中低温质子交换膜燃料电池(LT-PEMFCs)凭借启动快、功率密度高等优势,已实现在固定电站、交通运输等领域的应用。然而因工作温度低(一般为 $60\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$),LT-PEMFC 内部呈现气液两相流,水热管理复杂,耐 CO 能力弱(耐受浓度上限体积分数约 10^{-4}),需用高纯氢,对氢基础设施依赖较强,限制了其推广应用。相比之下,高温质子交换膜燃料电池(HT-PEMFCs)工作温度高(一般为 $120\sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$),反应过程无液态水且无需增湿,水热管理简单、耐 CO 毒化能力强,可使用甲酸、甲醇等重整气直接进料^[3,4],有效解决 LT-PEMFCs 面临的氢源问题,目前已经成为行业研究热点。

作为 HT-PEMFCs 的核心部件之一,高温质子膜主要起到传导质子,阻隔电子以及燃料与氧化剂的作用。目前的高温质子交换膜主要有全氟磺酸膜体系及其掺杂改性复合膜、基于磺化非氟

聚合物及其复合膜、酸碱络合复合膜、聚苯并咪唑(PBI)膜体系及其掺杂改性复合膜等。商业化的全氟磺酸质子交换膜具有质子导电率高,化学稳定性好等特点^[5],虽已在 LT-PEMFCs 中大量使用,但工作时需液态水传导质子,高温低湿下难以正常工作。研究者通过有机-无机掺杂复合等方法,使其在高温下保持一定含水量,同时增强热稳定性方可运用于 HT-PEMFCs 中^[6~8],但工作温度难以突破 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。磺化非全氟耐温聚合物如磺化聚醚醚酮、聚砜等^[7~9]因在高温低湿下难以构建质子传输通道,磺化质子交换膜工作温度仍难提高到 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上。相比之下,磷酸掺杂聚苯并咪唑(PA-PBI)在高温不增湿条件下质子导电率高,化学稳定性好,已经广泛应用到 HT-PEMFCs 中。为进一步提升其性能与稳定性,如图 1 所示,研究者们通过交联、掺杂、接枝等方法对 PA-PBI 体系进行改性。

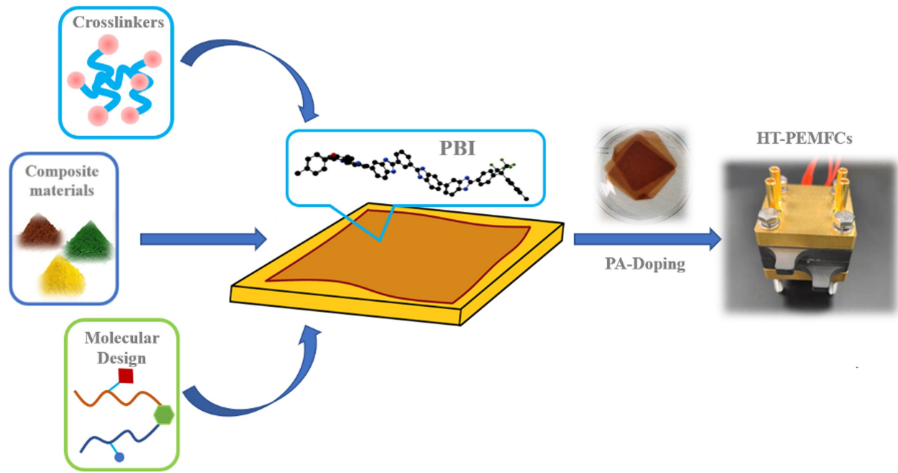


图 1 磷酸掺杂聚苯并咪唑类高温质子交换膜的改性和制备

Figure 1 Modification and preparation of phosphoric acid-doped polybenzimidazole high temperature proton exchange

本文将对 PA-PBI 电解质膜的种类、制备工艺、质子传输机制以及性能、寿命方面的研究进展进行介绍;对 PA-PBI 电解质膜在性能、寿命方面面临的挑战如高质子电导率与高机械性能的矛盾、成膜性差、磷酸流失过快、机械稳定性与抗氧化稳定性差等进行总结;重点探讨分析提升 PA-PBI 电解质膜的手段如分子结构改性、接枝、

交联、有机无机复合掺杂等;并对未来 PA-PBI 在该领域的发展和应用进行展望。

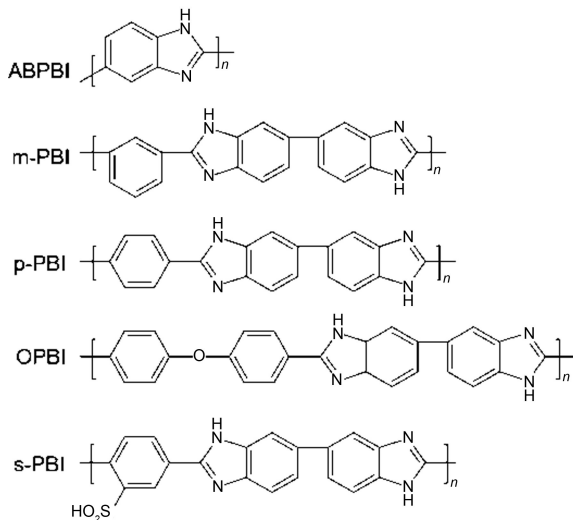
1 磷酸掺杂聚苯并咪唑高温质子交换膜的制备与质子传输机理

磷酸在无水状态下可发生自电离传导质子,故掺杂无机磷酸的高分子膜材料能够在高温低湿

环境具备较高质子电导率,其中聚苯并咪唑(PBI)作为具有良好机械、化学和热稳定性的高分子材料,掺杂磷酸后可在 160~250 °C 工作温度传导质子,是适合 HT-PEMFCs 使用最有前景的电解质材料^[10]。

1.1 聚苯并咪唑的合成方法

聚苯并咪唑(PBI)主要指重复单元中含有苯



并咪唑基团的线性杂环化合物,其种类繁多,有诸如 ABPBI^[11]、OPBI^[12]、s-PBI^[13]、p-PBI^[14]、m-PBI^[15]、py-PBI^[16]等,分子结构如图 2 所示,其中 m-PBI 是目前唯一商品化 PBI 薄膜电解质材料。

PBI 由各种四胺单体与二酸单体聚合而成,合成方法主要有熔融缩聚法、溶液聚合法、母体法与亲核取代法^[17]。

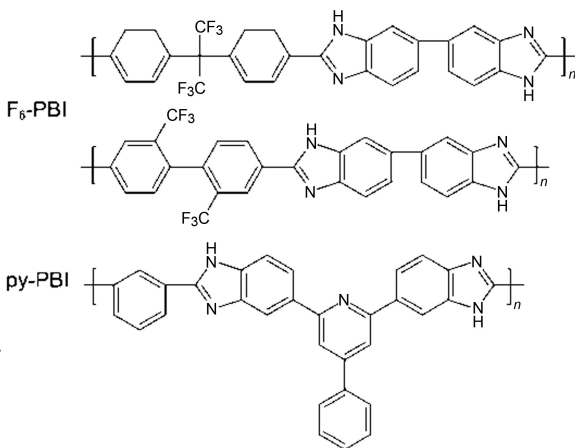


图 2 几种 PBI 聚合物分子式

Figure 2 Molecular structures of polybenzimidazoles

熔融聚合法:首先将等摩尔量四元胺单体(例如 3,3'-二氨基联苯,DAB)与二元酸(例如间苯二甲酸,IPA)在约 270 °C 下反应,然后将所得预聚物研磨成粉末后在 360 °C 高温继续聚合,即可得到较高分子量聚合物。商业化 m-PBI 就是此方法制备。

溶液聚合法:首先将等摩尔量四胺单体与二酸单体溶解在多聚磷酸(PPA)或五氧化二磷-甲磺酸(PPMA,伊顿试剂)混合溶液中,在 170~200 °C 通氮气保护聚合,然后将所得粘稠溶液倒入大量去离子水中,即可得到凝固 PBI。此方法是实验室制备 PBI 主要方法。

母体法:在四胺单体合成至生成二元硝基与二元氨基取代物时,直接将该产物与二酸单体反应得到 PBI 母体,然后再还原将硝基还原成氨基,高温热处理制备出 PBI 聚合物。

亲核取代法:先合成含有苯并咪唑环且含有亲和取代位中间体,然后在碱性环境中与醇反应得到 PBI 聚合物。

在四种制备方法中,以熔融聚合与溶液聚合

法最为广泛使用,适用于大批量生产商业化 PBI,而溶液聚合法则是实验室制备改性 PBI 最常使用的方法。

1.2 磷酸掺杂聚苯并咪唑薄膜制备

将聚合物粉末制备磷酸掺杂聚苯并咪唑(PA-PBI)薄膜方法主要有成膜浸泡法和溶胶-凝胶法。

成膜浸泡法^[18]:将 PBI 粉末溶解在二甲基亚砜(DMSO)或 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)等强极性非质子溶剂中,得到一定浓度聚合物溶液,再将该溶液在光滑平整聚四氟乙烯(PTFE)板或玻璃板上用刮刀抹一层,加热将溶剂挥发并洗去残留溶剂后得到 PBI 薄膜。将得到的薄膜浸泡在浓磷酸中加热一定时间吸附磷酸即制得 PA-PBI 薄膜。该方法优点是易成膜且成膜厚度可控、均一性较好、成膜机械强度高。但磷酸掺杂水平(ADL, acid-doped level, 其意义为聚合物中每摩尔重复单元掺杂的磷酸物质的量)较低,并要求 PBI 粉末具备良好溶解性。

溶胶-凝胶法:Benicewicz 等^[19]在 2005 年与 BASF 公司合作首次报道采用溶胶-凝胶(sol-gel)

法制备 PA-PBI 薄膜,工作原理如图 3 所示。此方法中,PPA 既作为 PBI 聚合反应溶剂又作为 PBI 浇铸成膜溶剂。其原理是将单体分子在 PPA 中聚合后,将溶液直接涂覆到适合基底上,由于 PBI 和 PPA 都吸湿,环境中水分被吸收后 PPA 会水解成为磷酸。PBI 在 PPA 中有较高溶解度而在磷酸中溶解度较低,从而在水解过程中由溶胶向凝胶转变,同时水解生成磷酸直接掺杂进 PBI 膜中,由此可直接制备 PA-PBI 膜。溶胶-凝胶法工艺步骤简单,无需额外有机溶剂溶解成膜、无需磷酸浸泡掺杂,具有掺杂磷酸含量高等优点,但也存在不足:如对单体纯度以及所得聚合物聚合度要求比较高,成膜性较差,制备薄膜机械强度较差,难以满足电池组装需要,限制了其使用。

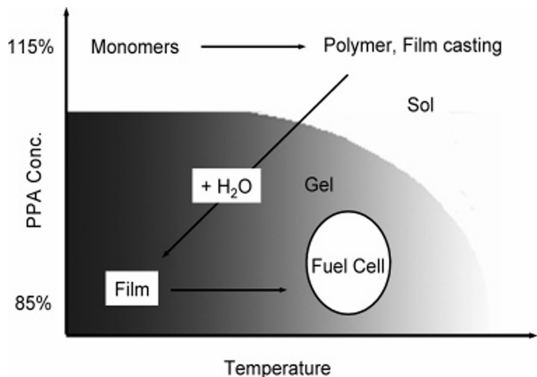


图 3 溶胶-凝胶法制备 PA-PBI 原理^[19](2005 American Chemical Society 版权许可)

Figure 3 Mechanism of preparing PA-PBI by sol-gel process (Reprinted with permission from Ref. [19]; Copyright 2005 American Chemical Society)

1.3 磷酸掺杂 PBI 膜质子传输机理

PBI 本身并不传导质子,其质子电导率只有 $10^{-6} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$,PBI 链段上的质子只有在掺杂磷

酸后,由 PBI 基团与磷酸及水之间发生质子迁移,才可具有较高质子电导率。

Pu 等^[20]通过傅里叶红外光谱分析(FTIR)对磷酸掺杂 PBI 分子中质子传输的活化容积进行测量分析,在恒温与恒定组成下其活化容积公式如下:

$$V^* = -R \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial P} \right) = -RT \left[\left(\frac{\partial \ln G}{\partial P} \right) + \frac{\beta}{3} \right] \quad (1)$$

得到 1.8~3.8 ADL 水平下 PA-PBI 的 V^* 为 3~5 cm^3/mol ,对比由聚合物链段运动产生的离子传导活化容积(20~60 cm^3/mol)和在 85% 浓度磷酸中质子扩散活化容积(0.12 cm^3/mol),表明在 PA-PBI 中质子传导路径不止一种,应是多种质子传导机制共同作用。同时发现在一定水参与情况下,会出现自由水分子参与质子传导,这致使 PA-PBI 质子电导率随温度变化轻微偏离阿伦尼乌斯公式。

Suarez 等^[21]采用多核核磁共振技术对 2OH-PBI 与 p-PBI 进行 ^1H 与 ^{31}P 谱分析,发现不论磷酸掺杂 2OH-PBI 或 p-PBI 中均有焦磷酸、三聚磷酸以及多聚磷酸存在,如图 4 所示。同时质子交换效应在短程质子传输过程起到重要作用,而对长程质子传输基本不起协助作用。随着磷酸掺杂量增加,2OH-PBI 中存在的羟基基团使聚合物分子电子亲和性增加,磷酸分子与聚合物主链之间静电作用力增大和距离缩短,形成强烈氢键作用,这是体系能通过结构扩散有效传递质子的先决条件。这种差异可能是 2OH-PBI 比 p-PBI 具有更高质子电导率的原因。

研究表明,PA-PBI 膜中质子传导主要遵循 Grotthuss 传导机理,质子可以通过分子间氢键断裂和形成进行转移,在磷酸掺杂 PBI 膜中质子传递过程有以下五种^[9]:

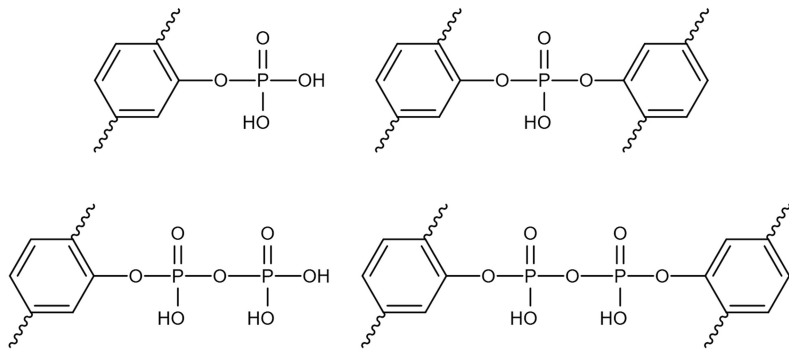


图 4 2OH-PBI 与磷酸、焦磷酸和多聚磷酸之间发生脱水缩合结构示意图

Figure 4 Dehydration condensation reaction between 2OH-PBI and phosphoric acid, pyrophosphoric acid and polyphosphoric acid

(1) 质子在聚苯并咪唑链段上在咪唑基的 N—H 键之间跳跃迁移, 通常这种质子传导较难发生且在 PA-PBI 质子传输过程中占据比例小;

(2) 若 PBI 分子链段之间没有自由酸存在, 则质子从被质子化的咪唑基 N—H 上递给未被质子化的咪唑基上的碱性 N 原子;

(3) 若分子链段之间存在自由酸则质子从被质子化咪唑基 N—H 上先跳跃传递给 H_2PO_4^- , 再在自由酸之间完成质子扩散传递过程, 最后传递给其他链段上未被质子化的碱性 N 原子;

(4) 若(3)过程中质子不传递给碱性 N 原子, 则质子最后在自由酸之间完成扩散传递过程。该过程多出现于高温运行下的 HT-PEMFCs 中;

(5) 若 PA-PBI 体系中含有一定量水分, 则质子还会在水分子与磷酸分子之间发生质子传递。

2 磷酸掺杂型聚苯并咪唑性能研究进展

理想高温质子交换膜除在高温低湿环境下具备较高质子电导率外, 还需满足低燃料渗漏率、良好热力学与化学稳定性、优异机械性能以及低成本高耐久性等性能要求^[7]。

目前 HT-PEMFCs 在国内外已经形成一定的产品与市场, 但 HT-PEMFCs 技术的应用仍然有较大发展空间, 其中质子交换膜高温低湿下性能不足是制约其应用的一个重要因素。高温质子交换膜性能指标主要有质子电导率、掺杂量、机械强度、在电池中运行温度与功率密度等。为提高 PA-PBI 膜性能, 涌现出大量针对高分子链段结构本身、膜组成与膜结构改性的研究。

2.1 针对高电导率与高机械强度矛盾方面研究进展

传统 PA-PBI 质子电导率与磷酸掺杂水平息息相关, PBI 膜磷酸掺杂水平可用 ADL 或质量分数(掺杂磷酸质量/掺杂前 PBI 膜质量, wt%)表征。随着磷酸掺杂量上升, PA-PBI 膜质子电导率增加, 但同时磷酸对 PBI 膜的塑化作用会降低 PA-PBI 膜机械强度, 所以如何使 PA-PBI 膜在具有较高磷酸掺杂水平下仍然能保持较高的机械强度是研究的热点。

PBI 交联改性是增强 PBI 机械性能的重要手段, 交联成网状的高分子可增强链段之间作用力, 显著提高 PA-PBI 的机械性能^[22~27]。Kerres 等^[28]

使用离子交联、共价交联以及离子-共价交联三种交联方式, 通过改变交联剂在 PBI 分子中含量, 制备出一系列交联 PBI 膜。对比发现, 所有交联 PBI 膜机械性能都得到提升, 其中离子-共价交联 PBI 膜在 150 °C 质子电导率达到 $90 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

尽管交联能够有效提升 PBI 膜机械性能、尺寸稳定性以及抗氧化性, 但传统交联方式使 PBI 之间结构过分紧密, 自由体积减小, 不利于磷酸吸收^[23,29]。随交联剂含量增加, 这种紧密结构进一步增强并影响到 PA-PBI 膜质子电导率。Hu 等^[30]针对支化 OPBI 分子具有高磷酸吸附性与抗氧化性, 但支化链段之间作用力较弱而机械性能不足问题, 使用环氧硅烷作为交联剂, 制备交联的支化 B-OPBI 膜, 如图 5 所示。其中, 交联比率在 10% 的膜展现出最高质子电导率 ($44 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, 223% PA-doped) 与优良机械强度 (13.9 MPa, PA-Doped)。

无机掺杂也是提高 PBI 膜质子电导与机械强度的常用手段, 文献报道诸如黏土材料^[31]、石墨烯或氧化石墨烯^[32~34]、二氧化硅颗粒^[35]等无机材料掺杂 PBI 复合膜, 其机械性能和质子电导率对比纯 PBI 膜均有一定提升。Yagmur 等^[36]通过对比 SiO_2 、 TiO_2 与 ZrP 三种无机纳米颗粒掺杂 PBI 膜之间各项性能差异, 研究发现三种复合膜质子电导率均高于纯 PBI 膜, 其中 PBI/ZrP 质子电导率在 180 °C 下高达 $200 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, 同时具有最高磷酸掺杂量 (15.4 ADL) 与磷酸保持率, 机械性能与纯 PBI 膜相当, 可满足 HT-PEMFCs 使用。而 PBI/ TiO_2 膜则由于 TiO_2 出现团聚, 机械性能严重下降。

部分有机金属框架材料 (MOFs) 对质子有一定亲和性, 能够作为质子传导材料, 但大多质子传导类 MOFs 却只能在低温运行^[37~39]。由于 MOFs 具有与 PBI 良好相容性, 故在 PBI 中引入 MOFs 可有效增加薄膜对磷酸分子俘获位点, 并利用 MOFs 材料质子传导协同作用增强复合膜质子电导率。Vicente 等^[40]制备出两种沸石咪唑酯骨架材料 (ZIF-8 和 ZIF-67), 并将其与其混合物掺杂进 PBI 膜中制备一系列 PBI/ZIF-8、PBI/ZIF-67、PBI/ZIF-mix 复合膜, 其结构如图 6 所示。复合膜磷酸掺杂水平相较于纯 PBI 膜均有一定提升, 质子电导率达到 $92 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, 同时 PBI/ZIF-mix 膜韧性对比 75% RH 下 PBI 膜也得到较大提升。

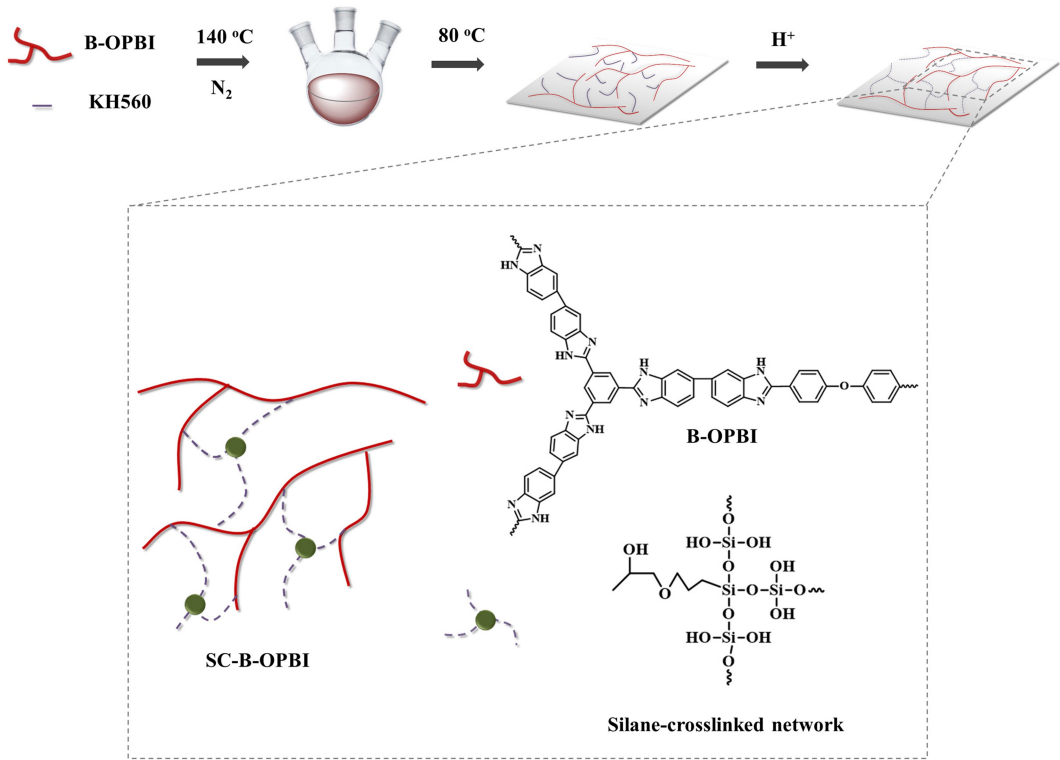


图 5 硅烷交联的支化 OPBI 制备及结构示意图^[30] (2018 Elsevier B. V, Inc. 版权许可)
Figure 5 Preparation of the SC-B-OPBI membrane (Reprinted with permission from Ref. [30]; Copyright 2018 Elsevier B. V, Inc.)

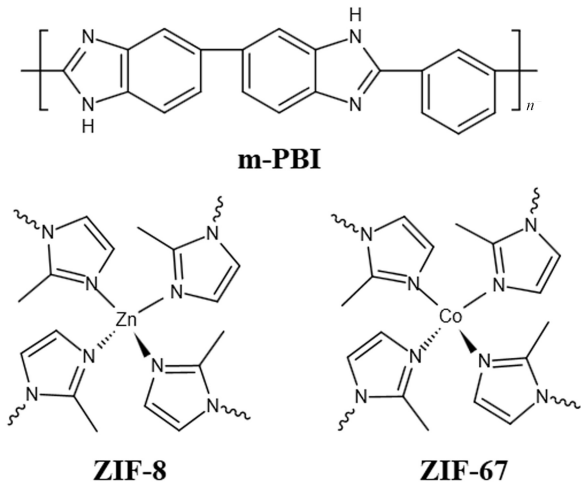


图 6 PBI、ZIF-8、ZIF-67 分子结构
Figure 6 Molecular structures of PBI, ZIF-8, ZIF-67

2.2 针对高电导率与高运行温度矛盾方面研究进展

聚烷基 PBI 玻璃化转变为 210~275 °C,全芳族聚苯并咪唑的玻璃化转变温度在 330 °C 以上(如 m-PBI),但大部分 PBI 膜在 HT-PEMFCs 中运行温度为 150~180 °C,这是因为磷酸掺杂导致其热稳定性降低,同时高温低湿环境磷酸脱水缩

合形成焦磷酸与多聚磷酸,致使 PA-PBI 质子电导率降低。运行温度提高有助于 HT-PEMFCs 阴极催化氧化还原反应、阳极催化脱氢反应活性提升,大幅提高催化剂耐 CO 毒化能力^[1,3,4]。Li 等^[41,42]通过将磷钨酸浸渍的介孔二氧化硅原位合成进入 PA-PBI 制备的 PA/PBI/PWA-meso-silica 复合膜,可缓解 PBI 高温运行降解。基于该膜研制的 HT-PEMFCs 单电池能在 200 °C、200 mA·cm⁻² 下持续运行 2700 h,而基于纯 PBI 膜研制的 HT-PEMFCs 单电池在相同条件下只持续运行 1500 h 就失效。这可能是由于 PWA-meso-silica 在 200 °C 运行温度下于 PBI 聚合物骨架中形成磷硅酸盐相,这种原位合成的磷硅酸盐相能够固定大量磷酸,减缓自由酸溢出,并且具有良好稳定性。

Cheng 等^[43]首先用地喹氯铵水合物的甲醇溶液对纳米级二氧化硅粉末进行表面处理,之后再 将表面修饰过的粉末加入 PBI 中混合制备 PA/PBI/SiO₂ 复合膜,如图 7 所示。该膜在 250 °C 下质子电导率为 41 mS·cm⁻¹,组装成电池后,耐 CO 能力在 240 °C 高运行温度下达到 11.7%,峰值功率密度达到 283 mW·cm⁻²。

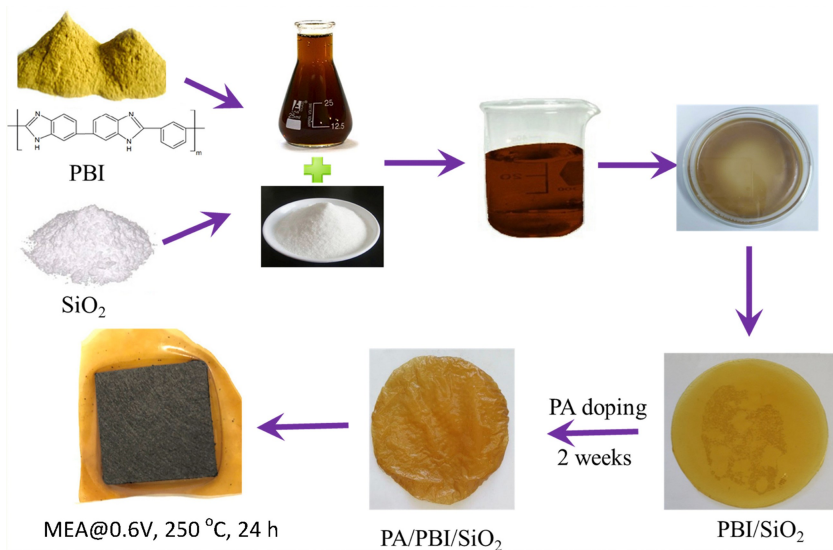


图 7 PA/PBI/SiO₂ 复合膜制备流程^[43] (2018 Elsevier Ltd. 版权许可)

Figure 7 Preparation of the composite PA/PBI/SiO₂ membrane (Reprinted with permission from Ref. [43]; Copyright 2018 Elsevier Ltd.)

2.3 针对高电导率、高机械强度与高成膜性矛盾方面研究进展

PBI 由于主链分子上咪唑基之间强烈氢键作用导致其在 DMSO、DMF 等非质子高极性有机溶剂中溶解性降低,如 m-PBI 在成膜时,为保证溶液均匀分散与成膜均一性,通常只能使用线性分子量较低(23~40 kDa)的 m-PBI 制备成膜^[44]。然而分子量低意味着成膜后 PBI 膜机械性能、磷酸掺杂水平、气密性都较低,如能够通过分子设计、接枝等方法在增加 PBI 分子溶解性同时保证其成膜性,则可更简易地制备出更高分子量且均一性好的膜。良好溶解性和成膜性即 PBI 分子的可加工性,是其批量生产必备性能。

含有醚键、六氟代异丙基、较大侧链基团大或非共面结构的 PBI 分子^[45~48] 往往因其较大自由体积,降低了咪唑基之间强烈氢键作用而获得较好溶解性。但自由体积较大也意味着链段之间结构松散,即 PBI 分子机械强度与成膜性可能会有所欠缺,故如何在不损失溶解性情况下提高易溶 PBI 的机械性能是一个重要挑战。

Li 等从改变 PBI 分子链段构型与堆叠角度出发,通过在二酸单体中引入柔性醚键与较大侧基,与 3,3'-二氨基联苯胺(DAB)缩聚成膜后得到 Ph-PBI 和 Me-PBI,如图 8 所示。这两种 PBI 高分子均具有良好溶解性,并且成膜后展现出优异尺寸稳定性,ADL 达到 24.6,表现出较高质子电导率

(217 mS·cm⁻¹)^[49]。而由于其分子链段结构特性致使磷酸掺杂过程中膨胀的各向异性,有助于减少膜电极中结构性断裂,可增加 HT-PEMFCs 耐久性。同时还对该 PBI 分子进行接枝修饰,利用 N 取代反应将苯并咪唑接枝到 Ph-PBI 主链上^[50],得到在 200 °C 下,22.4 ADL,具有 212 mS·cm⁻¹ 质子电导率的接枝改性 PBI 膜,单电池功率峰值在 160 °C 下达到 443 mW·cm⁻²。

以吡啶桥联的四胺(TAB)作为单体与其他二酸单体聚合合成 Py-PBI,如图 9 所示,在膜的低成本化、可加工性与性能要求上取得一定成果^[51~54]。优良的溶解性、更高的磷酸亲和性、良好的机械性能以及易于合成等优点,使其成为能够替代传统 PBI 聚合物的材料。Harilal 等^[55] 通过将具备柔性芳基醚骨架和较大取代基(Ph-CF₃)的二酸单体 TAB 单体缩聚合成 Ph(CF₃)-PyOPBI,其机械性能、掺杂量和质子电导率相较于 Py-OPBI 得到提升,同时具有良好抗氧化性,H₂/O₂ 进气单电池功率密度峰值达到 240 mW·cm⁻²,对比 Py-OPBI (90.4 mW·cm⁻²)有较大提升。

3 磷酸掺杂聚苯并咪唑寿命方面研究进展

HT-PEMFCs 在 2006 年时单电池寿命就已经达到 18000 h^[56],目前美国 Advent 公司生产的 Advent PBI MEA 能够保证有 20000 h 以上的使

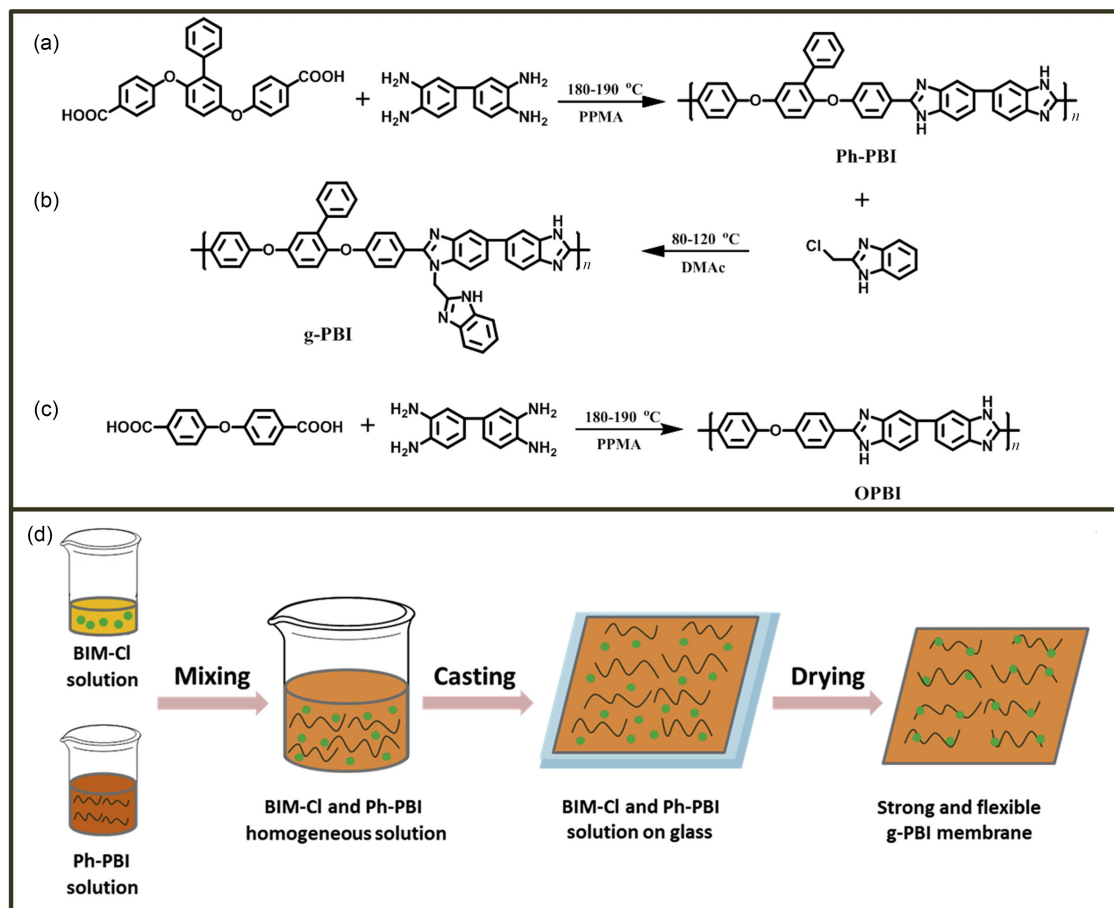


图8 苯并咪唑接枝改性 Ph-PBI (a), g-PBI (b) 和 OPBI (c) 合成反应与合成过程。g-PBI 膜的制备方法 (d)^[50] (2016 Elsevier B. V, Inc. 版权许可)

Figure 8 Synthesis of Ph-PBI (a), g-PBI (b) and OPBI (c). The illustration for the preparation of g-PBI membranes (d) (Reprinted with permission from Ref. [50]; Copyright 2016 Elsevier B. V, Inc.)

使用寿命,而日本东芝的 LT-PEMFCs 产品 H₂RexTM 在 100 kW 级发电机组中运行寿命可达到 80000 h, HT-PEMFCs 与 LT-PEMFCs 使用寿命存在较大差距。其中高温质子交换膜的使用寿命很大程度上决定了膜电极寿命,高温低湿环境不仅会使 PA-PBI 膜中磷酸迅速流失,同时膜本身由于自由基进攻而氧化降解与机械降解也会导致膜破裂损坏,从而导致电池失效。研究者对如何提升 PA-PBI 膜保酸、抗化学降解、抗机械衰减能力开展了大量研究并取得了一定成果。

3.1 抗磷酸流失方面研究进展

在 PA-PBI 膜体系中,磷酸以氢键作用力结合在聚合物主链上,理论上一个 PBI 分子重复单元能够结合磷酸为 2,即 ADL 理论值为 2,但由于同时还存在着大量自由磷酸导致实际操作 ADL 数值远大于 2^[57],自由磷酸在膜电极热压成型和 HT-PEMFCs 运行过程中均会流失,从而使 PA-

PBI 膜质子电导率大幅降低,影响电池整体性能和使用寿命^[57,58]。研究者从两个角度出发,研究如何抑制磷酸流失。

(1) 通过制备磷酸分子俘获位点或增加聚合物与磷酸分子间相互作用缓解磷酸流失。如图 10 所示,Xiao 等^[59]采用简单的 N 取代反应将几种含苯并咪唑的小分子基团接枝在 OPBI 聚合物主链上,通过分子模拟磷酸在聚合物链段之间建立平衡的过程,利用计算径向分布函数(RDF)分析 PA 与 PBI 形成的氢键,模拟并验证聚合物自由体积(FFV)大小与磷酸掺杂量的关系。研究发现,接枝含有苯并咪唑基团的 OPBI 分子表现出更高磷酸掺杂量(ADL 为 19.7),质子电导率达到 101 mS·cm⁻¹。相较于 OPBI,接枝改性的 g3-OPBI 膜中磷酸流失降低 46% (120 h),具有优异保酸性能,组装成单电池并在 160 °C 不加湿环境下进行测试,功率密度峰值为 305 mW·cm⁻²。

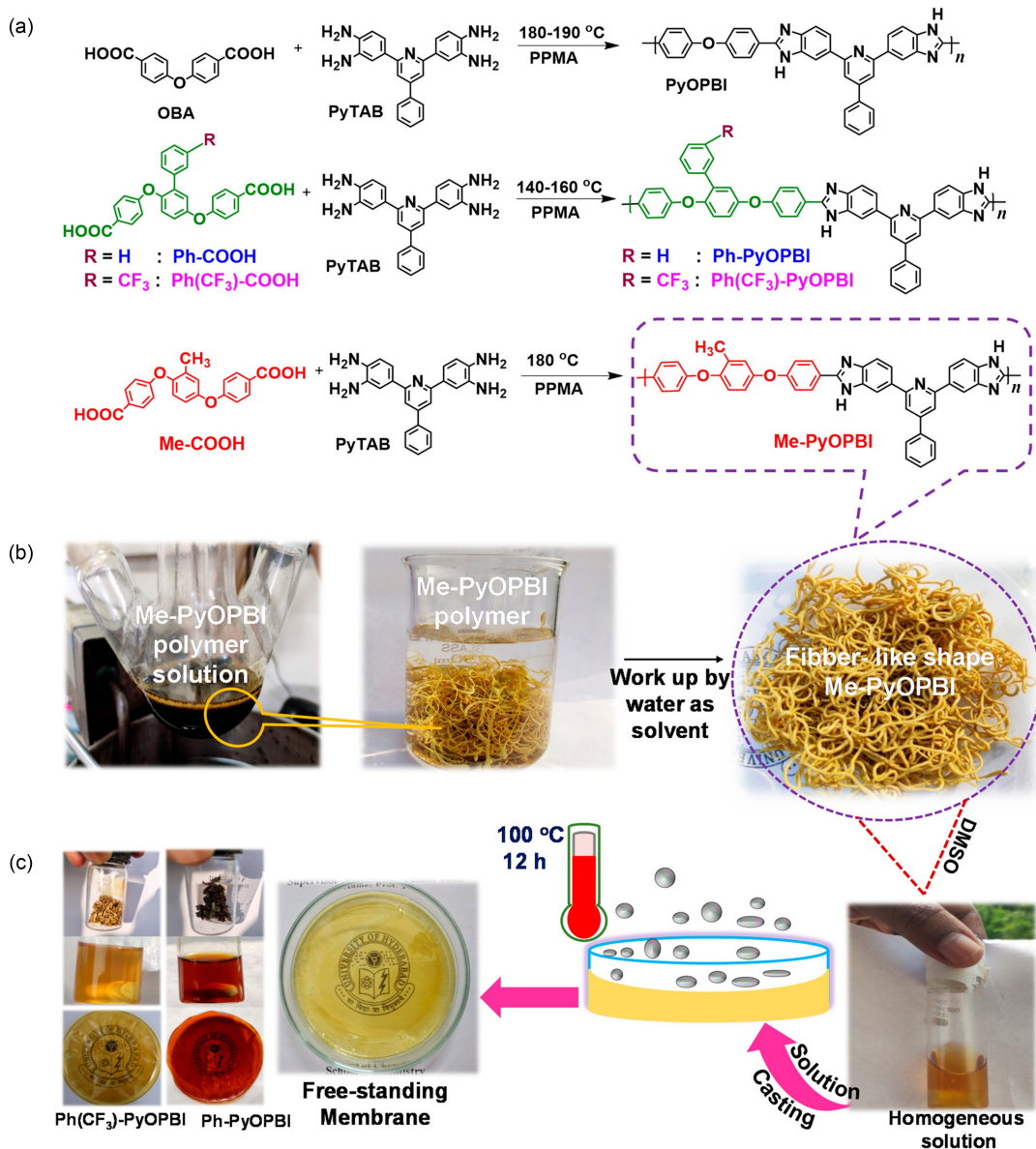


图 9 (a) 合成 PyOPBI 流程示意图, (b) Me-PyOPBI 图示, 以及 (c) 通过溶液浇铸法制备各种 PyOPBI 膜的示意图^[55] (2021 American Chemical Society 版权许可)

Figure 9 (a) Reaction schemes for the synthesis of PyOPBI polymers, (b) representative pictorial presentation of polymerization mixture collection and purification process of Me-PyOPBI, and (c) schematic illustration showing the fabrication of various PyOPBI membranes by solution casting method (Reprinted with permission from Ref. [55]; Copyright 2021 American Chemical Society)

(2) 通过构建新的质子传输通道, 减少 PA-PBI 体系对磷酸依赖性, 在较低掺酸水平保持较高质子电导率, 不仅解决磷酸流失, 也减少磷酸对 PBI 膜的塑化作用, 增强机械强度。

如图 11 所示, Zhang 等^[60]通过对 ABPBI 分子中掺杂表面修饰磺化海泡石, 得到具有宽工作温度 (80 ~ 180 °C), 且在 180 °C、0% RH、1.92 ADL 低磷酸掺杂水平下, 仍然能够保持 51 mS·cm⁻¹ 质子电导率的复合膜 ABPBI/2S-Sep。测量 ABPBI/

2S-Sep 质子传导活化能要比 ABPBI 低 30%, 表明质子在这种复合膜内更容易进行传导, 并且磺化海泡石还引入新的质子传递路径, 进一步降低膜对磷酸分子的依赖。

3.2 化学稳定性方面研究进展

PA-PBI 膜氧化降解是影响到电池寿命的关键因素。在 HT-PEMFCs, PBI 膜氧化降解通常是由于反应过程中产生的羟基自由基进攻 PBI 分子主链, 导致链段断裂和小分子产生。Liao 等^[61]

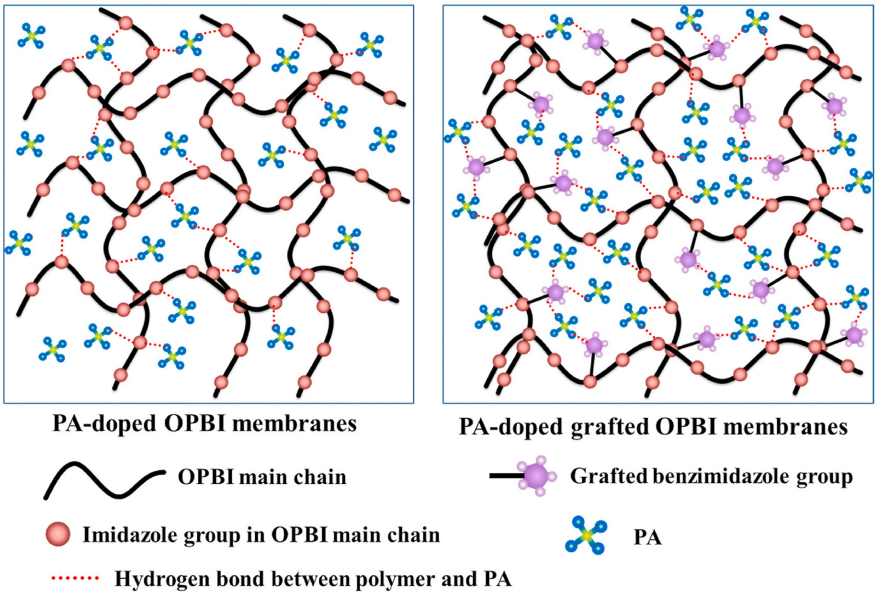


图 10 磷酸在 OPBI 与接枝 OPBI 分布及形成氢键网络示意图^[59] (2021 Elsevier B. V. Inc. 版权许可)
Figure 10 Schematic diagram of the distribution of phosphoric acid in OPBI and grafted OPBI and the formation of hydrogen bond network (Reprinted with permission from Ref. [59]; Copyright 2021 Elsevier B. V. Inc.)

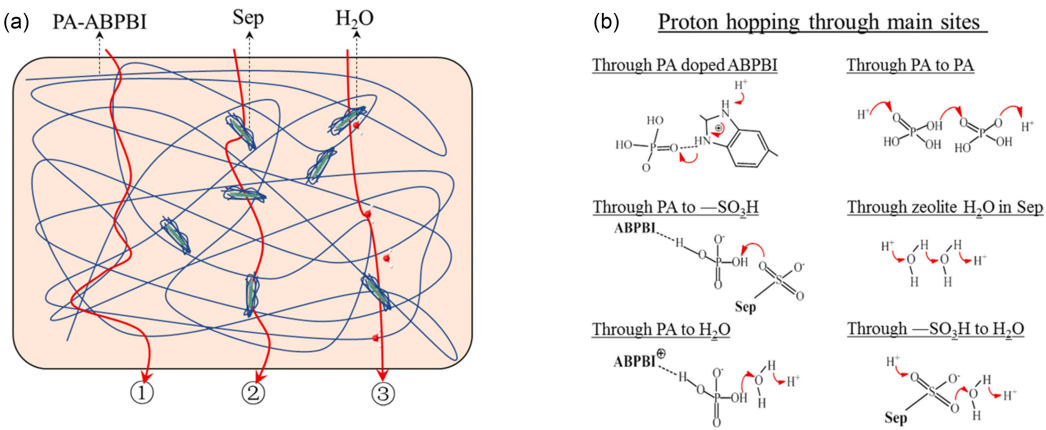


图 11 ABPBI/S-Sep 膜中质子传导路径示意图^[60] (2019 Elsevier B. V. Inc. 版权许可)
Figure 11 Schematic diagram of proton conduction path in ABPBI/S-Sep membrane (Reprinted with permission from Ref. [60]; Copyright 2019 Elsevier B. V. Inc.)

研究 PBI 膜在芬顿试剂中氧化降解行为及其反应机理,羟基自由基可进攻链接咪唑基团与芳环的碳原子,导致咪唑环开环产生末端基团和小分子,很容易被进一步氧化降解。

针对缓解 PBI 膜氧化降解问题,研究者通过合成具有交联或者支链结构的聚合物来保护聚合物骨架免受自由基攻击,以及在膜中引入抗氧化基团或无机材料来缓解膜的氧化降解。

2006 年,Chuang 等^[62] 通过向 PBI 原料的二酸单体中引入 CF_3 基团制备出 F6-PBI 膜,具有更高的溶解性和质子传导率,展现出优异高温抗氧

化性能。这是由于在 PBI 分子主链中引入高电子亲和性 CF_3 基团,降低苯并咪唑基团电子云密度,使得氢氧自由基难以进攻高分子链段。然而 F6-PBI 本身合成困难,产率低,不利于实际生产应用。Benicewicz 等^[63] 在伊顿试剂中通过溶液聚合方式合成出一种新型含 6 个氟原子的 BTBP-PBI,使用 $\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ 作为催化剂,大幅提高反应产率,也展现出优异的抗氧化性,其合成步骤如图 12 所示。

高度支化 PBI 分子由于其无规则链段分布能够有效阻挡自由基对主链分子进攻,同时也能阻

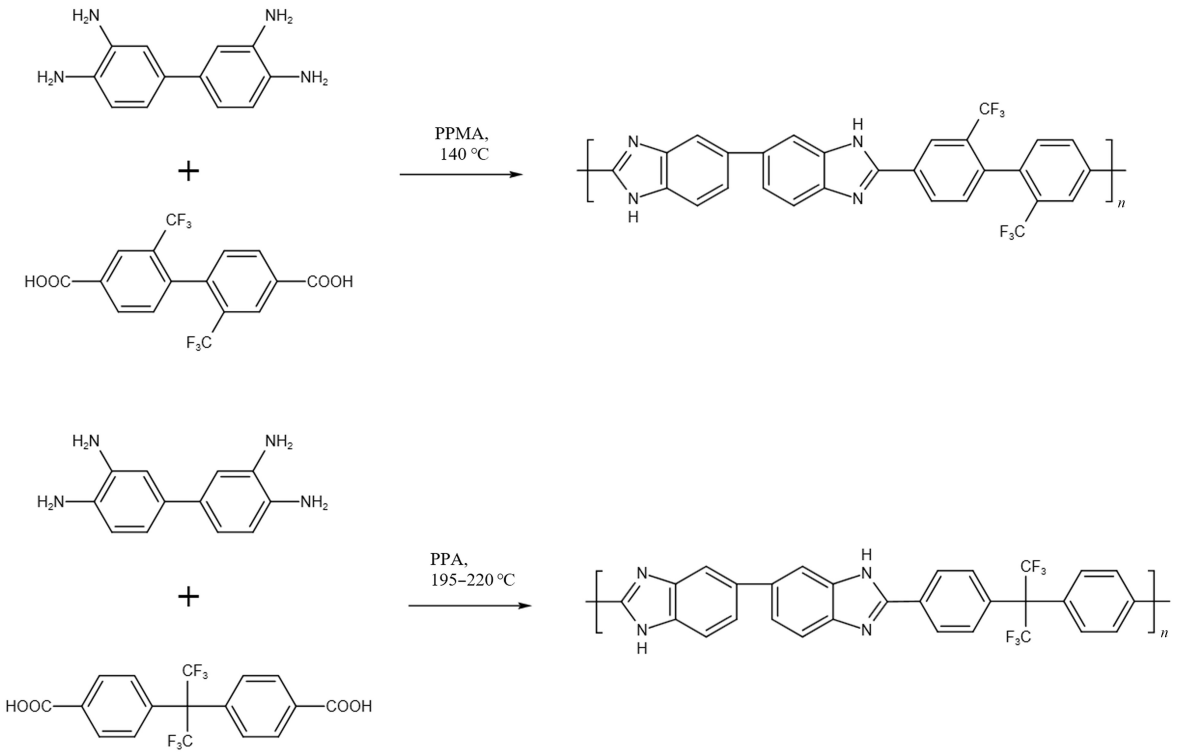


图 12 BTBP-PBI 与 F6-PBI 合成步骤
Figure 12 Synthesis of BTBP-PBI and F6-PBI

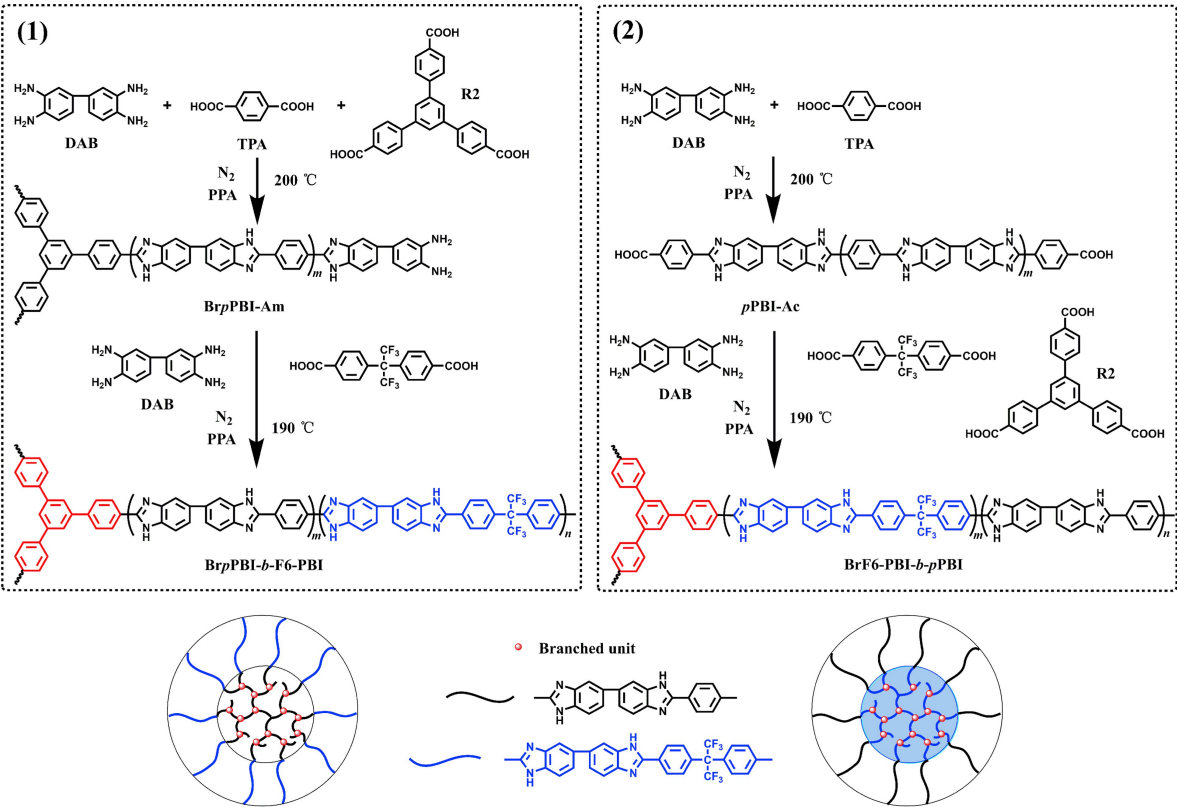


图 13 Brp-PBI-*b*-F6-PBI 与 BrF6-PBI-*b*-p-PBI 合成步骤与分子结构示意图^[65] (2020 Elsevier B. V. Inc. 版权许可)
Figure 13 Synthesis of Brp-PBI-*b*-F6-PBI and BrF6-PBI-*b*-p-PBI (Reprinted with permission from Ref. [65]; Copyright 2020 Elsevier B. V. Inc.)

止磷酸流失。Ni 等^[64]通过将二酸单体换成 1,3,5-三(4-羧基苯氧基)苯(B3),合成出具有高度支化链段结构的 PBI-B3- x , x 代表 B3 含量,与分子支化度成正比关系。通过 PBI 膜在芬顿试剂中降解研究发现,具有更高支化度 PBI-B3 膜具有更佳抗氧化能力,在浸泡 60 h 芬顿试剂后,重量损失仅 6.9%,而 p-PBI 与 OPBI 分别损失 11.9% 与 14.7%。Wang 等^[65]在支化 PBI 分子基础上,通过向聚合物链段中引入 F6-PBI 链段,合成具有支化、p-PBI 与 F6-PBI 结构的嵌段共聚物,如图 13 所示。通过改变嵌段顺序,对两种不同顺序结构 PBI 进行对比发现,支化位点被 F6-PBI 包围的 BrF6-PBI- b -p-PBI 具有更高抗氧化性,而支化位点被 p-PBI 包围的 Brp-PBI- b -F6-PBI 则具有更高质子电导率。这是因为六氟基团在拥有优异抗氧化性同时,降低聚合物链电子云密度,而使质子传输需要能量增加。

3.3 机械稳定性方面研究进展

HT-PEMFCs 启停与间歇运行会对 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{PBI}$ 膜造成机械损伤,这是由于电池温度快速变化会使膜与其它组件产生不同程度热胀冷缩,易造成膜机械损伤和透气性增大,最终致使电池失效。

而在持续运行过程中,膜电极 MEA 内部湿度和温度改变均会导致膜尺寸变化,产生较大应力,使聚合物膜分子链聚集程度变疏松,物理结构受到损害和机械性能下降^[66]。PA-PBI 膜机械降解是 HT-PEMFCs 衰减主要原因,如何提高 PA-PBI 膜高温环境机械稳定性是研究热点。

1999 年,Kerres 等^[67]提出酸碱络合聚合物概念,通过加入含有碱基的聚合物 PBI,使高度磺化 sPEEK 膜部分磺酸根与 PBI 主链上碱基形成质子化碱基或聚合物盐,可显著降低膜的溶胀性从而提高机械强度。Yang 等^[68]利用酸碱络合离子交联概念,使用新设计的磺化聚芳醚酮(SPAEK)作为增容剂,在 Ph-PBI 中引入高度亲水亲酸含硫基多面结构硅氧烷寡聚体纳米颗粒(SPOSS),所得 PBI/SPOSS 复合膜在掺杂后拉伸强度达到 17.6~25.4 MPa,具有优异稳定性。

如图 14 所示,Jahangiri 等^[69]通过静电纺丝方式制备出具有多层纳米纤维丝的 PBI 膜,纳米纤维具备较强取向。这种各向异性使 PBI 链段承受更高应力应变,增加质子传导位点所制备膜在磷酸掺杂后拉伸强度达到 15 MPa,且在 x 轴表现出更小尺寸变化,尺寸稳定性增强。

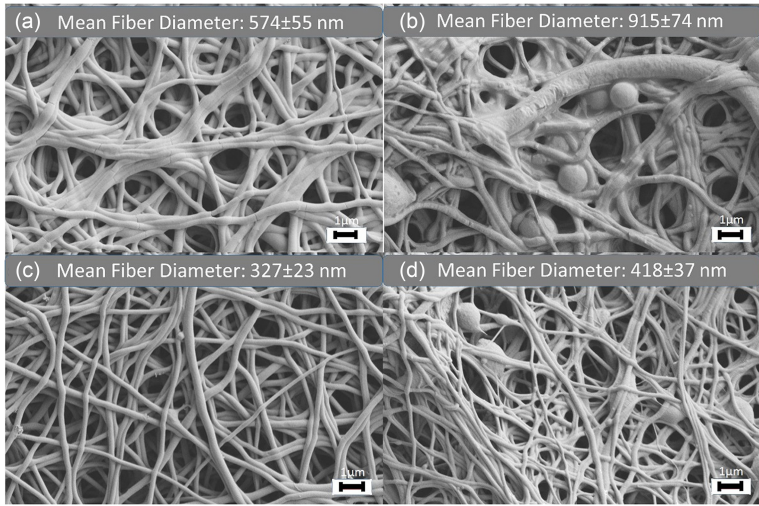


图 14 静电纺丝 PBI 膜 SEM 图^[69](2017 John Wiley & Sons, Ltd. 版权许可)

Figure 14 SEM images of PBI prepared by electrospinning (Reprinted with permission from Ref. [69]; Copyright 2017 John Wiley & Sons, Ltd.)

4 总结与展望

HT-PEMFCs 已经成为质子交换膜燃料电池研究重点,目前主要聚焦于磷酸掺杂型 PBI 体系在质子电导率、机械性能、高温性能、抗磷酸流失、抗氧化降解、抗机械降解等方面的改进与创新。

采取高分子共价/离子交联、接枝、有机/无机材料复合、分子结构设计等手段进行改性研究。

针对 PA-PBI 材料质子电导率和机械强度之间矛盾的研究目前已经初见成果,但在 HT-PEMFCs 的实际应用中,保证较长的运行寿命较为重要,特别是 PA-PBI 材料在真实环境运行的耐久

性。在未来的研究中,如何进一步提升 PA-PBI 体系的机械稳定性、热稳定性、化学稳定性、磷酸保留能力将成为研究热点。同时甲醇、汽柴油重整气作为氢源的不断涌现,工作温度在 200~250 °C 的 HT-PEMFCs 越来越受到关注,故如何进一步提升体系工作温度,也将成为下一步研究的重点。

虽然目前对于 PA-PBI 膜的改性已有大量研究,但是进一步深入到 PA-PBI 膜中磷酸在电极中迁移、分布机制方面的研究较少。已有部分研究从气体扩散电极入手,调控磷酸在 MEA 中分布^[70]以大幅度增强 MEA 的性能与寿命,对改性 PA-PBI 膜体系的研究亦不能仅仅停留在膜本征的质子电导率、磷酸保留能力等方面,而应该探究其对于电极中磷酸的分布、质子的传导、三相界面的构筑等有何影响。

PA-PBI 作为最有前景的高温质子交换膜材料,已有越来越多新材料与新应用出现,理论与实验正在快速发展,研究思路不断拓宽,在不久未来,HT-PEMFCs 一定会实现大规模应用。

参考文献:

[1] Oetjen, H. F.; Schmidt, V. M.; Stimming, U.; Trila, F. Performance data of a proton exchange membrane fuel cell using H₂/CO as fuel gas. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, 143(12), 3838-3842.

[2] Xiao, G.; Li, Q. F.; Hjuler, H. A.; Bjerrum, N. J. Hydrogen oxidation on gas diffusion electrodes for phosphoric-acid fuel-cells in the presence of carbon-monoxide and oxygen. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, 142(9), 2890-2893.

[3] Yu, K. M. K.; Tong, W. Y.; West, A.; Cheung, K. S.; Li, T.; Smith, G.; Guo, Y. L.; Tsang, S. C. E. Non-syngas direct steam reforming of methanol to hydrogen and carbon dioxide at low temperature. *Nat. Commun.*, **2012**, 3(1), 1230.

[4] Sa, S.; Silva, H.; Brandao, L.; Sousa, J. M.; Mendes, A. Catalysts for methanol steam reforming-a review. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2010**, 99(1-2), 43-57.

[5] Zhang, H. W.; Shen, P. K. Advances in the high performance polymer electrolyte membranes for fuel cells. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41(6), 2382-2394.

[6] Sun, X. W.; Simonsen, S. C.; Norby, T.; Chatzidakis, A. Composite membranes for high temperature PEM fuel cells and electrolyzers: a critical re-

view. *Membranes*, **2019**, 9(7), 83.

[7] Zhou, Z. P.; Zholobko, O.; Wu, X. F.; Aulich, T.; Thakare, J.; Hurley, J. Polybenzimidazole-based polymer electrolyte membranes for high-temperature fuel cells: current status and prospects. *Energies*, **2020**, 14(1), 135.

[8] Quartarone, E.; Angioni, S.; Mustarelli, P. Polymer and composite membranes for proton-conducting, high-temperature fuel cells: a critical review. *Materials*, **2017**, 10(7), 687.

[9] Haider, R.; Wen, Y. C.; Ma, Z. F.; Wilkinson, D. P.; Zhang, L.; Yuan, X. X.; Song, S. Q.; Zhang, J. J. High temperature proton exchange membrane fuel cells: progress in advanced materials and key technologies. *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, 50(2), 1138-1187.

[10] Haque, M. A.; Sulong, A. B.; Loh, K. S.; Majlan, E. H.; Husaini, T.; Rosli, R. E. Acid doped polybenzimidazoles based membrane electrode assembly for high temperature proton exchange membrane fuel cell: a review. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2017**, 42(14), 9156-9179.

[11] Asensio, J. A.; Borrós, S.; Gómez-Romero, P. Polymer electrolyte fuel cells based on phosphoric acid-impregnated poly(2, 5-benzimidazole) membranes. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, 151(2), A304-A310.

[12] Xu, H. J.; Chen, K. C.; Guo, X. X.; Fang, J. H.; Yin, J. Synthesis of novel sulfonated polybenzimidazole and preparation of cross-linked membranes for fuel cell application. *Polymer*, **2007**, 48(19), 5556-5564.

[13] Glipa, X.; El Haddad, M.; Jones, D. J.; Rozière, J. Synthesis and characterisation of sulfonated polybenzimidazole: a highly conducting proton exchange polymer. *Solid State Ion.*, **1997**, 97(1-4), 323-331.

[14] Kim, T. H.; Lim, T. W.; Lee, J. C. High-temperature fuel cell membranes based on mechanically stable Para-ordered polybenzimidazole prepared by direct casting. *J. Power Sources*, **2007**, 172(1), 172-179.

[15] Jayakody, J. R. P.; Chung, S. H.; Durantino, L.; Zhang, H.; Xiao, L.; Benicewicz, B. C.; Greenbaum, S. G. NMR studies of mass transport in high-acid-content fuel cell membranes based on phosphoric acid and polybenzimidazole. *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, 154(2), B242.

[16] Quartarone, E.; Magistris, A.; Mustarelli, P.;

- Grandi, S.; Carollo, A.; Zukowska, G. Z.; Garbarczyk, J. E.; Nowinski, J. L.; Gerbaldi, C.; Bodoardo, S. Pyridine-based PBI composite membranes for PEMFCs. *Fuel Cells*, **2009**, 9(4), 349-355.
- [17] 李佳. 质子交换膜燃料电池关键材料与技术. 北京: 化学工业出版社, **2021**, 90-91.
- [18] Mader, J.; Xiao, L. X.; Schmidt, T. J.; Benicewicz, B. C. Polybenzimidazole/acid complexes as high-temperature membranes. *Fuel Cells II*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, **2008**, 63-124.
- [19] Xiao, L. X.; Zhang, H. F.; Scanlon, E.; Ramanathan, L. S.; Choe, E. W.; Rogers, D.; Apple, T.; Benicewicz, B. C. High-temperature polybenzimidazole fuel cell membranes *via* a sol-gel process. *Chem. Mater.*, **2005**, 17 (21), 5328-5333.
- [20] Pu, H. T.; Meyer, W. H.; Wegner, G. Proton transport in polybenzimidazole blended with H_3PO_4 or H_2SO_4 . *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **2002**, 40(7), 663-669.
- [21] Suarez, S.; Kodiweera, N. K. A. C.; Stallworth, P.; Yu, S.; Greenbaum, S. G.; Benicewicz, B. C. Multinuclear NMR study of the effect of acid concentration on ion transport in phosphoric acid doped poly(benzimidazole) membranes. *J. Phys. Chem. B*, **2012**, 116 (41), 12545-12551.
- [22] Kim, S. K.; Choi, S. W.; Jeon, W. S.; Park, J. O.; Ko, T.; Chang, H.; Lee, J. C. Cross-linked benzoxazine-benzimidazole copolymer electrolyte membranes for fuel cells at elevated temperature. *Macromolecules*, **2012**, 45(3), 1438-1446.
- [23] Luo, H. C.; Pu, H. T.; Chang, Z. H.; Wan, D. C.; Pan, H. Y. Crosslinked polybenzimidazole *via* a Diels-Alder reaction for proton conducting membranes. *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22 (38), 20696-20705.
- [24] Yang, J. S.; Xu, Y. X.; Liu, P. P.; Gao, L. P.; Che, Q. T.; He, R. H. Epoxides cross-linked hexafluoropropylidene polybenzimidazole membranes for application as high temperature proton exchange membranes. *Electrochimica Acta*, **2015**, 160, 281-287.
- [25] Özdemir, Y.; Özkan, N.; Devrim, Y. Fabrication and characterization of cross-linked polybenzimidazole based membranes for high temperature PEM fuel cells. *Electrochimica Acta*, **2017**, 245, 1-13.
- [26] Yue, Z. Y.; Cai, Y. B.; Xu, S. A. Phosphoric acid-doped organic-inorganic cross-linked sulfonated poly(imide-benzimidazole) for high temperature proton exchange membrane fuel cells. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2016**, 41(24), 10421-10429.
- [27] Wang, S.; Zhao, C. J.; Ma, W. J.; Zhang, N.; Zhang, Y. R.; Zhang, G.; Liu, Z. G.; Na, H. Silane-cross-linked polybenzimidazole with improved conductivity for high temperature proton exchange membrane fuel cells. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1(3), 621-629.
- [28] Kerres, J.; Atanasov, V. Cross-linked PBI-based high-temperature membranes: stability, conductivity and fuel cell performance. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2015**, 40(42), 14723-14735.
- [29] Li, Q. F.; Jensen, J. O.; Savinell, R. F.; Bjerum, N. J. High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells. *Prog. Polym. Sci.*, **2009**, 34(5), 449-477.
- [30] Hu, M. S.; Ni, J. P.; Zhang, B. P.; Neelakandan, S.; Wang, L. Crosslinked polybenzimidazoles containing branching structure as membrane materials with excellent cell performance and durability for fuel cell applications. *J. Power Sources*, **2018**, 389, 222-229.
- [31] Ghosh, S.; Sannigrahi, A.; Maity, S.; Jana, T. Role of clays structures on the polybenzimidazole nanocomposites: potential membranes for the use in polymer electrolyte membrane fuel cell. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115(23), 11474-11483.
- [32] Üregen, N.; Pehlivanoglu, K.; Özdemir, Y.; Devrim, Y. Development of polybenzimidazole/graphene oxide composite membranes for high temperature PEM fuel cells. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2017**, 42(4), 2636-2647.
- [33] Wang, Y.; Shi, Z. X.; Fang, J. H.; Xu, H. J.; Yin, J. Graphene oxide/polybenzimidazole composites fabricated by a solvent-exchange method. *Carbon*, **2011**, 49(4), 1199-1207.
- [34] Wang, Y.; Shi, Z. X.; Fang, J. H.; Xu, H. J.; Ma, X. D.; Yin, J. Direct exfoliation of graphene in methanesulfonic acid and facile synthesis of graphene/polybenzimidazole nanocomposites. *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21(2), 505-512.
- [35] Chuang, S. W.; Hsu, S. L. C.; Liu, Y. H. Synthesis and properties of fluorine-containing polybenzimidazole/silica nanocomposite membranes for proton exchange membrane fuel cells. *J. Membr. Sci.*, **2007**, 305(1-2), 353-363.

- [36] Özdemir, Y. ; Üregen, N. ; Devrim, Y. Polybenzimidazole based nanocomposite membranes with enhanced proton conductivity for high temperature PEM fuel cells. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2017**, 42(4), 2648-2657.
- [37] Escorihuela, J. ; Narducci, R. ; Compañ, V. ; Costantino, F. Proton conductivity of composite polyelectrolyte membranes with metal-organic frameworks for fuel cell applications. *Adv. Mater. Interfaces*, **2018**, 6(2), 1801146.
- [38] Ramaswamy, P. ; Wong, N. E. ; Gelfand, B. S. ; Shimizu, G. K. H. A water stable magnesium MOF that conducts protons over $10^{(-2)}$ S cm⁻¹. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(24), 7640-7643.
- [39] Inukai, M. ; Horike, S. ; Itakura, T. ; Shinozaki, R. ; Ogiwara, N. ; Umeyama, D. ; Nagarkar, S. S. ; Nishiyama, Y. ; Malon, M. ; Hayashi, A. ; Ohhara, T. ; Kiyana, R. ; Kitagawa, S. Encapsulating mobile proton carriers into structural defects in coordination polymer crystals: high anhydrous proton conduction and fuel cell application. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(27), 8505-8511.
- [40] Escorihuela, J. ; Sahuquillo, Ó. ; García-Bernabé, A. ; Giménez, E. ; Compañ, V. Phosphoric acid doped polybenzimidazole (PBI)/zeolitic imidazolate framework composite membranes with significantly enhanced proton conductivity under low humidity conditions. *Nanomaterials*, **2018**, 8(10), 775.
- [41] Aili, D. ; Zhang, J. ; Dalsgaard Jakobsen, M. T. ; Zhu, H. J. ; Yang, T. Y. ; Liu, J. ; Forsyth, M. ; Pan, C. ; Jensen, J. O. ; Cleemann, L. N. ; Jiang, S. P. ; Li, Q. F. Exceptional durability enhancement of PA/PBI based polymer electrolyte membrane fuel cells for high temperature operation at 200 °C. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4(11), 4019-4024.
- [42] Zhang, J. ; Aili, D. ; Bradley, J. ; Kuang, H. H. ; Pan, C. ; de Marco, R. ; Li, Q. F. ; Jiang, S. P. *In situ* formed phosphoric acid/phosphosilicate nanoclusters in the exceptional enhancement of durability of polybenzimidazole membrane fuel cells at elevated high temperatures. *J. Electrochem. Soc.*, **2017**, 164(14), F1615-F1625.
- [43] Cheng, Y. ; Zhang, J. ; Lu, S. F. ; Kuang, H. H. ; Bradley, J. ; de Marco, R. ; Aili, D. ; Li, Q. F. ; Cui, C. ; Jiang, S. High CO tolerance of new SiO₂ doped phosphoric acid/polybenzimidazole polymer electrolyte membrane fuel cells at high temperatures of 200~250 °C. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2018**, 43(49), 22487-22499.
- [44] Quartarone, E. ; Mustarelli, P. Polymerfuel cells based on polybenzimidazole/H₃PO₄. *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5(4), 6436-6444.
- [45] Oh, Y. S. ; Lee, H. J. ; Yoo, M. ; Kim, H. J. ; Han, J. ; Kim, T. H. Synthesis of novel crosslinked sulfonated poly(ether sulfone)s using bisazide and their properties for fuel cell application. *J. Membr. Sci.*, **2008**, 323(2), 309-315.
- [46] 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.
- [47] Zhang, Q. ; Liu, B. J. ; Hu, W. ; Xu, W. ; Jiang, Z. H. ; Xing, W. ; Guiver, M. D. Poly(arylene ether) electrolyte membranes bearing aliphatic-chain-linked sulfophenyl pendant groups. *J. Membr. Sci.*, **2013**, 428, 629-638.
- [48] Li, X. P. ; Liu, C. ; Zhang, S. H. ; Zong, L. S. ; Jian, X. G. Functionalized 4-phenyl phthalazinone-based polybenzimidazoles for high-temperature PEMFC. *J. Membr. Sci.*, **2013**, 442, 160-167.
- [49] Li, X. B. ; Ma, H. W. ; Shen, Y. C. ; Hu, W. ; Jiang, Z. H. ; Liu, B. J. ; Guiver, M. D. Dimensionally-stable phosphoric acid-doped polybenzimidazoles for high-temperature proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources*, **2016**, 336, 391-400.
- [50] Li, X. B. ; Wang, P. ; Liu, Z. C. ; Peng, J. W. ; Shi, C. Y. ; Hu, W. ; Jiang, Z. H. ; Liu, B. J. Arylether-type polybenzimidazoles bearing benzimidazolyl pendants for high-temperature proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources*, **2018**, 393, 99-107.
- [51] Harilal, Nayak, R. ; Ghosh, P. C. ; Jana, T. Cross-linked polybenzimidazole membrane for PEM fuel cells. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2020**, 2(8), 3161-3170.
- [52] Sana, B. ; Jana, T. Polymer electrolyte membrane from polybenzimidazoles: influence of tetraamine monomer structure. *Polymer*, **2018**, 137, 312-323.
- [53] Maity, S. ; Jana, T. Polycondensation of structurally divergent tetraamine monomers with dicarboxylic acids to synthesize polybenzimidazole copolymers for polymer electrolyte membranes. *Polym. Int.*, **2015**, 64(4), 530-540.

- [54] Maity, S. ; Jana, T. Soluble polybenzimidazoles for PEM: synthesized from efficient, inexpensive, readily accessible alternative tetraamine monomer. *Macromolecules*, **2013**, 46(17), 6814-6823.
- [55] Harilal, S. A. ; Ghosh, P. C. ; Jana, T. Pyridine-bridged polybenzimidazole for use in high-temperature PEM fuel cells. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2021**, 4(2), 1644-1656.
- [56] Schmidt, T. J. Durability and degradation in high-temperature polymer electrolyte fuel cells. *ECS Trans.*, **2006**, 1(8), 19-31.
- [57] Kim, H. J. ; An, S. J. ; Kim, J. Y. ; Moon, J. K. ; Cho, S. Y. ; Eun, Y. C. ; Yoon, H. K. ; Park, Y. ; Kweon, H. J. ; Shin, E. M. Polybenzimidazoles for high temperature fuel cell applications. *Macromol. Rapid Commun.*, **2004**, 25(15), 1410-1413.
- [58] Rosli, R. E. ; Sulong, A. B. ; Daud, W. R. W. ; Zulkifley, M. A. ; Husaini, T. ; Rosli, M. I. ; Majlan, E. H. ; Haque, M. A. A review of high-temperature proton exchange membrane fuel cell (HT-PEMFC) system. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2017**, 42(14), 9293-9314.
- [59] Xiao, Y. M. ; Wang, S. H. ; Tian, G. Y. ; Xiang, J. ; Zhang, L. ; Cheng, P. G. ; Zhang, J. P. ; Tang, N. Preparation and molecular simulation of grafted polybenzimidazoles containing benzimidazole type side pendant as high-temperature proton exchange membranes. *J. Membr. Sci.*, **2021**, 620, 118858.
- [60] Zhang, X. X. ; Liu, Q. T. ; Xia, L. ; Huang, D. Y. ; Fu, X. D. ; Hu, S. F. ; Zhao, F. ; Li, X. ; Bao, X. Poly(2, 5-benzimidazole)/sulfonated sepiolite composite membranes with low phosphoric acid doping levels for PEMFC applications in a wide temperature range. *J. Membr. Sci.*, **2018**, 574, 282-298.
- [61] Liao, J. H. ; Li, Q. F. ; Rudbeck, H. C. ; Jensen, J. O. ; Chromik, A. ; Bjerrum, N. J. ; Kerres, J. ; Xing, W. Oxidative degradation of polybenzimidazole membranes as electrolytes for high temperature proton exchange membrane fuel cells. *Fuel Cells*, **2011**, 11(6), 745-755.
- [62] Chuang, S. W. ; Hsu, S. L. C. Synthesis and properties of a new fluorine-containing polybenzimidazole for high-temperature fuel-cell applications. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2006**, 44(15), 4508-4513.
- [63] Li, X. ; Qian, G. ; Chen, X. ; Benicewicz, B. C. Synthesis and characterization of a new fluorine-containing polybenzimidazole (PBI) for proton-conducting membranes in fuel cells. *Fuel Cells*, **2013**, 13(5), 832-842.
- [64] Ni, J. P. ; Hu, M. S. ; Liu, D. ; Xie, H. X. ; Xiang, X. Z. ; Wang, L. Synthesis and properties of highly branched polybenzimidazoles as proton exchange membranes for high-temperature fuel cells. *J. Mater. Chem. C*, **2016**, 4(21), 4814-4821.
- [65] Wang, L. ; Wu, Y. N. ; Fang, M. L. ; Chen, J. L. ; Liu, X. T. ; Yin, B. B. ; Wang, L. Synthesis and preparation of branched block polybenzimidazole membranes with high proton conductivity and single-cell performance for use in high temperature proton exchange membrane fuel cells. *J. Membr. Sci.*, **2020**, 602, 117981.
- [66] Zhai, Y. F. ; Zhang, H. M. ; Liu, G. ; Hu, J. W. ; Yi, B. L. Degradation study on MEA in H_3PO_4 /PBI high-temperature PEMFC life test. *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, 154(1), B72.
- [67] Kerres, J. ; Ullrich, A. ; Meier, F. ; Häring, T. Synthesis and characterization of novel acid-base polymer blends for application in membrane fuel cells. *Solid State Ion.*, **1999**, 125(1-4), 243-249.
- [68] Yang, J. Y. ; Li, X. B. ; Shi, C. Y. ; Liu, B. R. ; Cao, K. Y. ; Shan, C. L. ; Hu, W. ; Liu, B. J. Fabrication of PBI/SPOSS hybrid high-temperature proton exchange membranes using SPAEK as compatibilizer. *J. Membr. Sci.*, **2021**, 620, 118855.
- [69] Jahangiri, S. ; Aravi, İ. ; Işkel Şanlı, L. ; Menceloğlu, Y. Z. ; Özden-Yenigün, E. Fabrication and optimization of proton conductive polybenzimidazole electrospun nanofiber membranes. *Polym. Adv. Technol.*, **2018**, 29(1), 594-602.
- [70] Chen, J. N. ; Bailey, J. J. ; Britnell, L. ; Perez-Page, M. ; Sahoo, M. ; Zhang, Z. ; Strudwick, A. ; Hack, J. ; Guo, Z. M. ; Ji, Z. Q. ; Martin, P. ; Brett, D. J. L. ; Shearing, P. R. ; Holmes, S. M. The performance and durability of high-temperature proton exchange membrane fuel cells enhanced by single-layer graphene. *Nano Energy*, **2022**, 93, 106829.