

• 研究论文 •

负载植酸的金属有机框架-聚苯并咪唑复合膜在 高温质子交换膜燃料电池中的性能分析

孙 晗 包金小* 潘高飞

(内蒙古科技大学材料与冶金学院, 包头 014000)

摘要: 在聚苯并咪唑(PBI)中加入额外的质子导体是提高质子传导能力的有效策略。本文使用金属有机框架 MIL-101(Cr) 对植酸进行有效负载, 并将其均匀分布在 PBI 膜中构建额外的质子传输途径。植酸在负载过程中并未破坏 MIL-101(Cr) 原有的晶体结构, 所制备的复合膜具有比原始 PBI 膜更高的磷酸(PA)掺杂水平、更好的热稳定性和更强酸保留能力。此外, 负载植酸的 MIL-101(Cr) 颗粒限制了 PBI 链的移动, 提高了膜的力学性能, 在 PBI 膜内构建了额外的质子传导途径和高密度氢键网路, 使复合膜的电导率进一步升高, 在 160 °C 无水条件下 PA 掺杂的复合膜电导率最高可达到 $0.0744\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 而 PA-PBI 膜仅为 $0.0398\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。本研究还测试了在无额外加湿、无背压、160 °C 时的单电池性能, 所制备的复合膜最大输出功率密度为 $178\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 比 PBI 膜高 $38\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

关键词: 质子交换膜燃料电池; 聚苯并咪唑; 金属有机框架; 电解质; 植酸

Performance Analysis of Phytic Acid-loaded Metal Organic Framework-Polybenzimidazole Composite Membrane in High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell

SUN Han, BAO Jin-xiao*, PAN Gao-fei

(College of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014000, China)

Abstract: Adding additional proton conductors into polybenzimidazole (PBI) is an effective strategy to improve proton conductivity. In this study, the metal-organic framework MIL-101(Cr) was used to effectively load phytic acid and evenly distribute it in the PBI membrane to construct an additional proton transport pathway. The loading process of phytic acid did not destroy the original crystal structure of MIL-101(Cr). The composite membrane prepared has a higher phosphoric acid (PA) doping level, better thermal stability and stronger acid retention ability than the original PBI membrane. In addition, the MIL-101(Cr) particles loaded with phytic acid limited the movement of the PBI chain and improved the mechanical properties of the membrane. MIL-101(Cr) loaded with phytic acid constructed additional proton conduction pathways and high-density hydrogen bond networks in the PBI membrane to further increase the conductivity of the composite membrane. The conductivity of the PA-doped composite membrane can reach $0.0744\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at 160 °C under anhydrous conditions, while that of the PA-PBI membrane is only $0.0398\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. In addition, the single cell performance at 160 °C without additional humidification and back pressure was tested. The maximum output power density of the composite membrane is

2023-12-01 收稿, 2024-02-19 录用, 2024-04-02 网络出版

基金项目: 国家自然科学基金 (基金号 51864038), 内蒙古自治区高校创新科研团队项目 (项目号 NMGIRT2215), 内蒙古自治区自然科学基金 (基金号 2022JQ09, 2021MS02022), 内蒙古自治区高等学校科研基金 (基金号 NJZY23084)

* 通信联系人: 包金小, E-mail: baojinxiao@imust.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2024.23.396

178 mW·cm⁻², which is 38 mW·cm⁻² higher than that of the PBI membrane.

Keywords: Proton exchange membrane fuel cells; Polybenzimidazole; Metal-organic framework; Electrolyte; Phytic acid

引用: 孙晗, 包金小, 潘高飞. 负载植酸的金属有机框架-聚苯并咪唑复合膜在高温质子交换膜燃料电池中的性能分析. 高分子通报, 2024, 37(7), 924–933

Citation: Sun, H.; Bao, J. X.; Pan, G. F. Performance analysis of phytic acid-loaded metal organic framework-polybenzimidazole composite membrane in high temperature proton exchange membrane fuel cell. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2024, 37(7), 924–933

高温质子交换膜燃料电池(HT-PEMFC)具有快速电极反应动力学、对燃料/空气杂质的耐受性较强、简化的水热管理系统等优点,使发电成本大大降低^[1]。许多聚合物材料,如改性的全氟磺酸(PFSA)^[2,3]、聚苯并咪唑(PBI)^[4]、磺化聚醚醚酮(SPEEK)^[5]、聚偏氟乙烯(PVDF)^[6]和聚芳醚酮(PAEK)^[7]都可以作为电解质膜材料应用在HT-PEMFC中。但是其中最具应用前景的是磷酸(PA)掺杂的PBI膜,其出色的机械强度、高热稳定性、高化学稳定性和优异的质子传导能力使其成为主流的HT-PEMFC电解质膜材料。PBI膜的质子传输依赖于PA,PA摄取量与膜的质子传导能力成正比相关,但PA对PBI膜的塑化效应会影响膜的机械稳定性^[8]。膜中的PA浸出会毒化铂催化剂位点^[9],这将导致电池的寿命降低。

对PBI膜的改性研究主要以提高PA的掺杂量以及减少PA溢出为目的。通过交联、化学接枝、无机物掺杂均可以提高PBI聚合物膜的综合性能。例如, Peng等^[9]将含有致密溴化烷基(Br-P)作为交联剂,制备的交联膜具有高酸掺杂水平以及季铵阳离子结构域,提供了高效质子传导条件,组装的单电池在160 °C无额外加湿条件下获得了超过1000 mW·cm⁻²的功率密度。Xiao等^[10]将带有不同数量咪唑基团的接枝剂对PBI进行接枝,长支链在PBI内形成了更加松散的堆叠结构,使膜吸附更多的PA形成密集的氢键网络,在160 °C时质子电导率最高达到了0.101 S·cm⁻¹。

金属有机框架(MOF)是一种通过金属位点和有机连接体构建的具有晶体结构的材料^[11]。MOF材料在催化^[12]、气体吸附分离^[13]、水的净化过滤^[14]和离子传导^[15]等领域表现出优异的性能。MOF具有高比表面积和高孔隙度,因此很容易通过负载小分子实现功能化。植酸的6个磷酸基团上含有12个酸性质子,使其具有优异的质子导

电^[16,17]。植酸由于极易溶于水介质和极性有机溶剂,可回收性受到限制。为了克服这一问题,将植酸固定多孔固体中是一种有效的策略。植酸分子可以穿过MOF窗口被束缚在两种分子笼内,此外植酸通过植酸阴离子的O⁻给电子到缺电子的不饱和金属位点(CUS)上而锚定在MOF上,因此MOF可以有效负载大量植酸^[18]。

本研究通过使用植酸负载到MIL-101(Cr)上,制备了一种具有质子传导能力的无机填料,将植酸负载到MIL-101(Cr)上可以使植酸均匀分布,并且锚定植酸防止其溶解。所制备的填料具有高稳定性,负载植酸后MIL-101(Cr)仍能保持晶体结构。在PBI中加入负载了植酸的MIL-101(Cr)可以构建新的质子传输通道,吸附更多的PA,实现质子的快速传导。此外,对制备的复合膜的热稳定性、力学性能、PA掺杂水平、溶胀率、酸保留能力、质子传导能力和单电池性能进行了评价。

1 实验部分

1.1 材料

九水硝酸铈(Cr(NO₃)₃·9H₂O, 99.0%), *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC, 99.0%), *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, 99.5%), 植酸(50 wt%水溶液)和PA溶液(PA, 85%)均购于上海阿拉丁试剂公司。聚苯并咪唑粉末由埃克斯化工提供。二氨基对苯二甲酸(H₂N-H₂BDC, 99.0%)购自阿法埃莎公司。

1.2 MIL-101(Cr)填料的制备

MIL-101(Cr)粉末根据之前报道进行合成^[19]。将Cr(NO₃)₃·9H₂O (5 mmol)和H₂N-H₂BDC (5 mmol)置于20 mL的去离子水中,在室温下充分搅拌溶解,将混合溶液转移到带有Teflon内衬的不锈钢反应釜中,在218 °C加热24 h。将产物在去离子水和DMF中纯化并离心,最后,在80 °C下干燥24 h,并在150 °C真空下活化24 h,得到浅绿色的

MIL-101(Cr)粉末, 记为MF。

1.3 制备植酸负载的 MIL-101(Cr) 粉末

将2 mL 植酸水溶液和18 mL 去离子水混合并简单超声, 0.1 g 的MF粉末加入到上述溶液中并且搅拌两天。然后, 产物用去离子水和乙醇纯化, 在80 °C 的烘箱中烘干24 h。

1.4 PBI-PMF 复合膜的制备

将不同数量的PMF分散在DMAC中并进行超声分散, 同时将0.35 g 的PBI粉末溶解到DMAC中, 将上述溶液进行混合并充分搅拌, 并将混合溶液浇铸到培养皿上在70 °C 加热12 h, 在120 °C 加热12 h。将得到的复合膜定义为PBI-PMF-*X* (*X*为PMF相对于PBI的质量百分比)。最后将PBI膜和复合膜浸泡在60 °C 的PA中至饱和, 获得PA@PBI-PMF-*X*。

1.5 表征方法

通过扫描电子显微镜(SEM, TESCAN GAIA3)分析了MF颗粒、PMF颗粒和膜的微观结构。采用能量色散X射线(EDX)光谱对材料进行元素分析。样品的X射线衍射(XRD)数据在Smart Lab (Rigaku Corporation, Japan)上采集, Cu K α 辐射($\lambda=1.5418$ Å), $2\theta=2^\circ\sim 30^\circ$, 步长 0.02° , 40 kV, 200 mA。采用衰减全反射光谱仪(ATR-FT-IR, Nicolet iS50 FTIR)在4000~550 cm^{-1} 波数范围内对样品的化学结构进行了表征。采用万能材料试验机(湘杰, XJ828)采集MOF的引入对膜机械性能的影响。采用STA449F3热分析仪测定了样品在N₂气氛下从室温到700 °C 的热重分析(TGA)曲线。

测试前, 所有膜均在120 °C 下烘干12 h并记录膜的质量和尺寸, 将膜在60 °C 的PA中浸泡至饱和。然后用滤纸擦去膜表面的PA, 在120 °C 的真空干燥箱中干燥, 测定湿膜的质量和体积, 按式(1)计算PA的吸收量:

$$\text{PA uptake} = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100\% \quad (1)$$

按式(2)计算膜溶胀率

$$\text{Swelling ratio} = \frac{V_w - V_d}{V_d} \times 100\% \quad (2)$$

其中 W_w 和 W_d 分别为掺杂PA前后湿膜和干膜的质量, V_w 和 V_d 分别为湿膜和干膜的体积。

酸保留能力根据之前的报道的方法进行测试^[20]。将PA掺杂的膜悬挂在100 °C 的沸水中, 并在0.5、1、3和6 h记录膜的重量。PA保留能力根

据公式(3)进行计算:

$$\text{PA retention capacity} = \frac{W_b - W_d}{W_w - W_d} \times 100\% \quad (3)$$

其中 W_b 、 W_w 和 W_d 分别为不同浸取时间后膜的重量、浸泡PA后膜的质量和干膜的质量。

在无水条件下, 利用电化学工作站(CHI 660e, 上海辰华科技有限公司)采用四电极交流阻抗法测量了PA掺杂膜在80~160 °C、无水条件下的质子传导率, 频率范围为 $1\sim 10^6$ Hz。电导率通过公式(4)进行计算。

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

其中 σ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), L (cm), R (Ω) 和 S (cm^2) 分别为质子电导率、两个内电极之间的距离、膜电阻和膜的横截面积。

使用公式(5) Arrhenius 方程计算活化能。

$$\ln(\sigma T) = \ln(\sigma_0) - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

其中 σ 为质子电导率, T 为绝对温度, σ_0 为指前因子, R 为反应气体常数, E_a 为活化能。

使用 $1\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ Pt/C的气体扩散电极在无热压条件下组装膜电极, 阴阳极分别采用 $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的O₂, $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的H₂, 在160 °C 无背压, 无额外增湿条件下进行单电池的测试。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌和结构分析

MOF颗粒的形貌如图1所示。图1(a)和1(c)分别为MF和PMF的SEM图像, 合成的MF粒径较为均匀, 尺寸约为200 nm。植酸负载后的PMF形貌没有改变, 晶体表面光滑, 说明负载植酸后, MF的晶体结构得到了保留。图1(b)的EDS图像证实了MF中C、O、Cr元素分布均匀。图1(d)中可以观察到PMF中的P元素分布均匀, 说明植酸成功引入并负载到MF上, 呈现出均一的分布。通过SEM对PBI复合膜内PMF的分散状态和相容性进行了研究。如图2(a)~2(e)所示, 随着掺杂量的升高, 膜表面可观察到PMF颗粒密度增大, 并且未观察到裂纹和穿孔, 说明PMF和PBI之间有着良好的相容性^[21]。此外还能观察到当PBI内PMF含量为1 wt%~5 wt%之间时, PMF的分散性较好, 但是当掺杂量达到7%时, PMF在PBI基质内有明显的聚集。这种聚集会导致PMF在膜内的比表面积下降, 吸附PA的能力降低, 同时较大

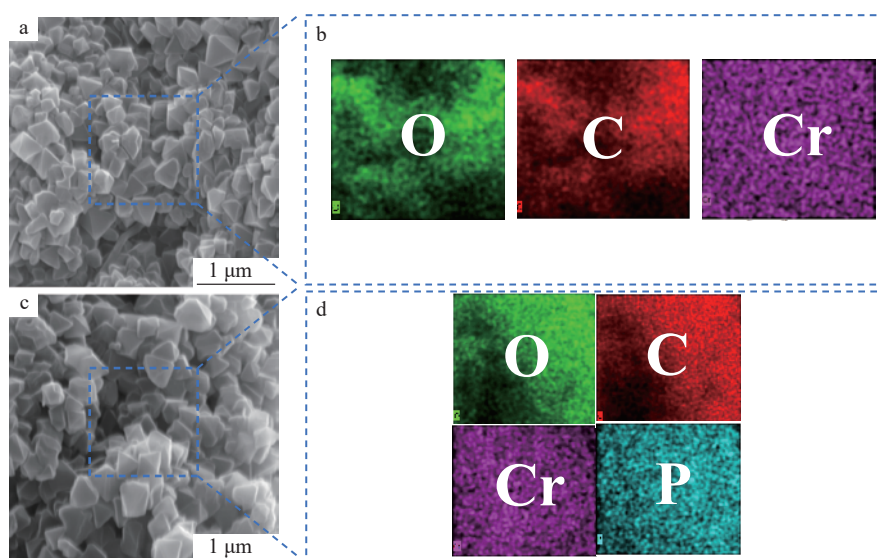


图 1 MF 的 (a) SEM 和 (b) EDS 图像;PMF 的 (c) SEM 和 (d) EDS 图像

Figure 1 (a) SEM and (b) EDS images of MF, and SEM (c) and EDS (d) images of PMF

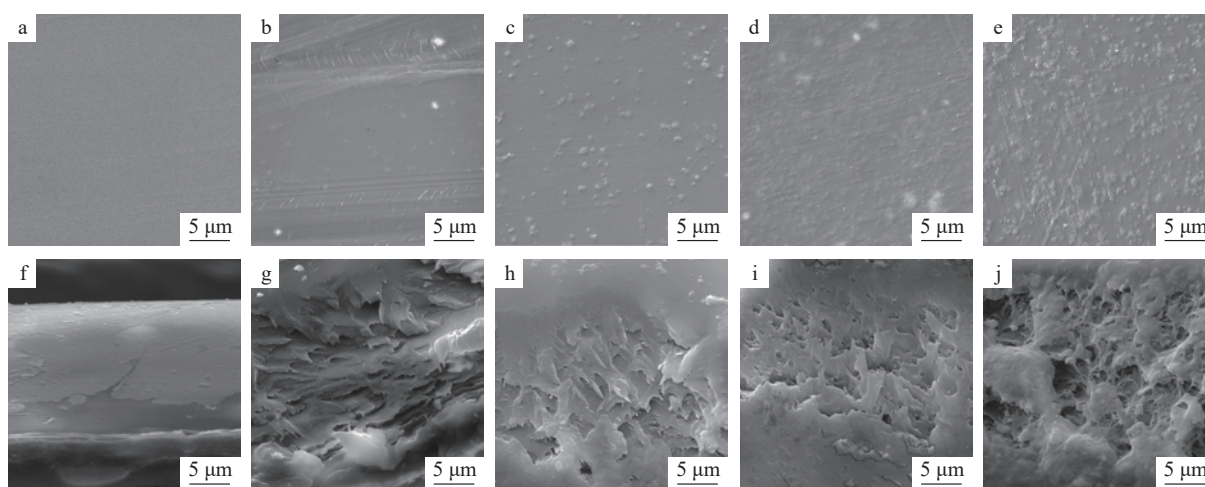


图 2 PBI, PBI-PMF- X ($X=1,3,5,7$) 膜的(a~e)表面与(f~j)断面的 SEM 图像

Figure 2 SEM images of (a~e) surface and (f~j) section of PBI and PBI-PMF- X ($X=1,3,5,7$) films

的块体会使得质子迁移距离增加,质子传导能力降低。图2(f)~2(j)为膜截面的SEM图像,可以看到原始PBI膜的断面紧密光滑,PMF的加入使膜断面呈现出孔洞和层状结构。这意味着PMF的存在破坏了PBI链之间内部的相互作用而呈现出层状多孔结构,这可能有利于膜储存PA,以及提供更大的比表面积来吸附更多的PA,增强质子导电性。

使用XRD对MF和PMF的晶体结构进行表征。如图3(a)所示,负载植酸前后两种晶体特征峰的位置一致,仅峰强度略有差别,说明植酸的负载并未破坏MF的晶体结构。图3(b)的XRD结果表明随着PMF含量的增加,在复合膜中可以观察

到明显的PMF晶体衍射峰,峰位置与PMF一致,并且随着掺杂量的增加,峰强度也随之增强。PBI在 20° 左右有一个宽的弥散峰,随着PMF的含量的增加,宽的弥散峰向小角度方向偏移,是因为纳米颗粒的加入破坏了聚合物链的堆积,导致链间距增大^[22],与SEM观察到的断面随着PMF含量增多,孔层状结构增加这一结果相吻合。

图4对比分析了MF和PMF在化学结构上的差别。图4(a)中PMF在 955 和 1045 cm^{-1} 波数分别对应于P—O—C和P—OH的伸缩振动^[23,24]。从图4(b)中可以观察到浸泡在水中数天后植酸的特征峰并没有消失或者减弱,说明MF可以有效负载植酸并形成强相互作用。图4(d)阐明了植酸

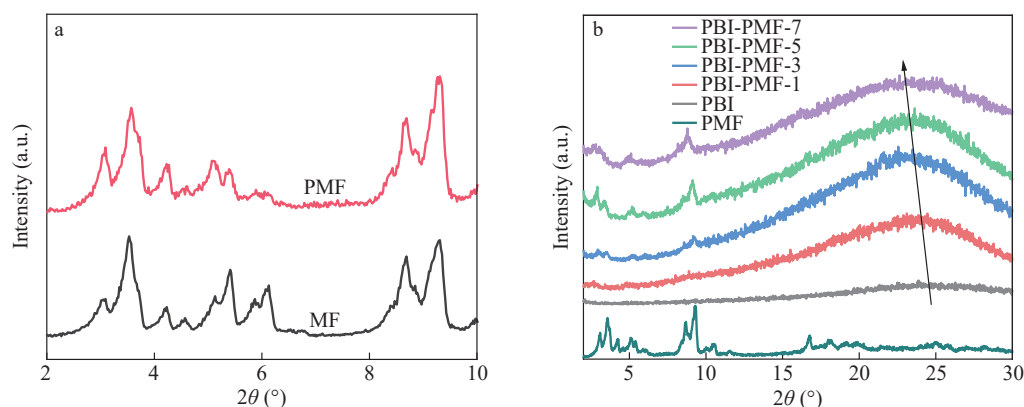


图 3 (a) MF 和 PMF, (b) PMF, PBI 及其复合膜的 XRD 图谱

Figure 3 XRD patterns of (a) MF, PMF and (b) the composite films

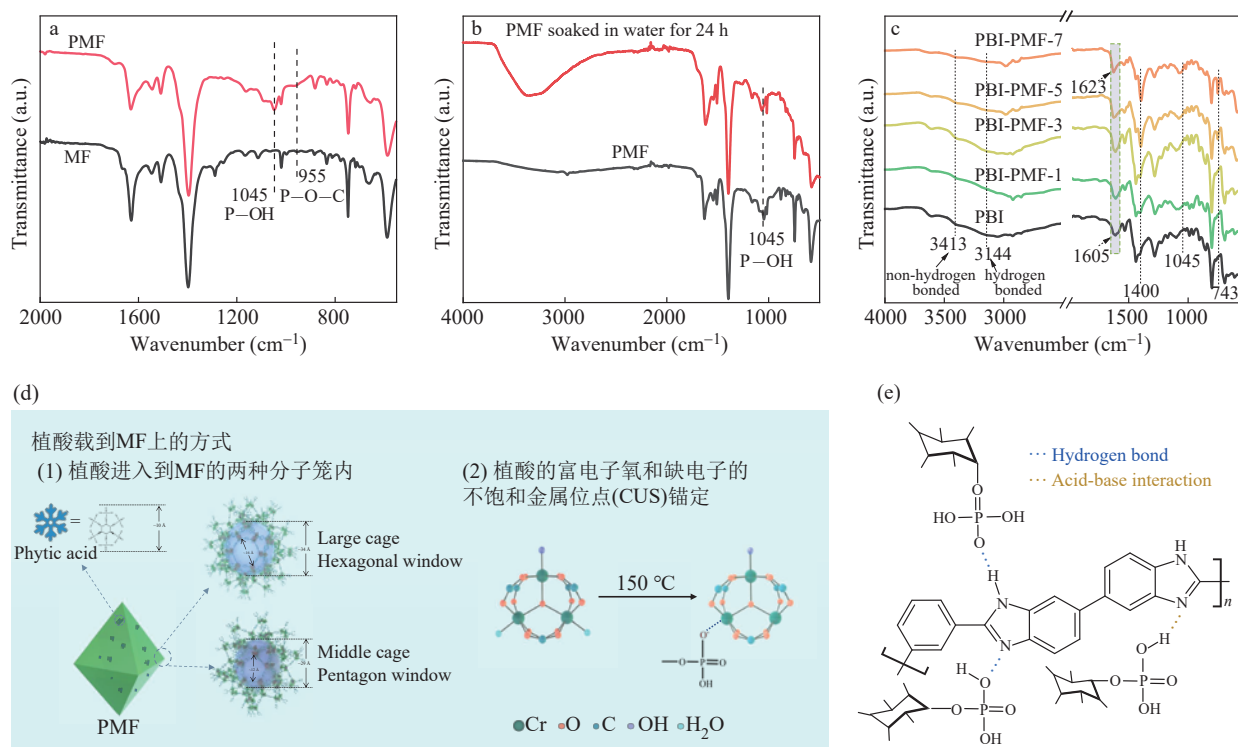


图 4 (a) MF 和 PMF 的 FTIR 光谱; (b) 复合膜的 FTIR 光谱; (c) PMF 在水中浸泡 24 h 后的 FTIR 光谱; (d) PMF 负载植酸的两种方式; (e) 植酸与 PBI 之间存在的相互作用

Figure 4 (a) FTIR spectra of MF and PMF; (b) FTIR spectra of composite films; (c) FTIR spectra of PMF after 24 h immersion in water; (d) Two ways of PMF loading phytic acid; (e) Interaction between phytic acid and PBI chain

负载到 MF 晶体上的方式, MF 晶体由两种笼结构构成, 大笼的窗口和笼直径分别为 1.6 和 3.4 nm, 小笼的窗口和笼直径分别为 1.2 和 2.9 nm^[25]。植酸分子可以穿过窗口被束缚在两种分子笼内, 此外植酸通过植酸阴离子的 O⁻ 给电子到缺电子的 CUS, 从而锚定在 MF 上^[24], 表明 MF 可以有效负载植酸。从膜的红外光谱 (图 4c) 中可以观察到 1400、1045 和 743 cm⁻¹ 分别对应 PMF 的 O—C—O 对称振动、P—OH 的特征峰和对苯二甲酸苯环

的 C—H 振动。PMF 的特征峰在所有纳米复合膜的红外光谱中均有出现, 并且吸收峰强度随着 PBI 中填料浓度的增加而增加, 这意味着 PMF 成功掺入到 PBI 中。3413 和 3144 cm⁻¹ 处分别对应为非氢键自由 N—H 基团^[20] 和自缔合的氢键 N—H 基团的伸缩振动。随着 PMF 掺杂量的增加, 3413 和 3144 cm⁻¹ 处的峰强度减弱, 说明 PMF 破坏了 PBI 链之间的氢键并且 P—OH 和 N—H 之间形成了新的氢键相互作用^[26]。1605 cm⁻¹ 处

为咪唑环的C=N伸缩振动峰,随着填料含量的增加,逐渐蓝移到了 1623 cm^{-1} 处,可能的原因是植酸和=N-之间形成了酸碱相互作用^[24]。图4(e)为根据红外光谱的结果推测出的植酸和PBI之间的相互作用机理。FTIR测试结果表明PBI-PMF复合膜的成功制备。

2.2 热稳定性分析

PMF和复合膜的热重曲线如图5所示,在170~375 °C失重约为10%,为MOF吸附水分子、配位水分子以及DMF的挥发^[20]。在375 °C以后质量急剧下降是由于PMF中对苯二甲酸骨架开始分解,550 °C以后PMF逐渐转变为氧化铬^[27]。在PBI中掺入纳米粒子后,复合膜的质量失重温度与PMF的基本一致,PMF在400 °C开始分解,质量降低,在600 °C左右聚合物链分解^[21]。热重分析表明复合膜具有足够高的热稳定性,能够满足PEMFC的使用需求。

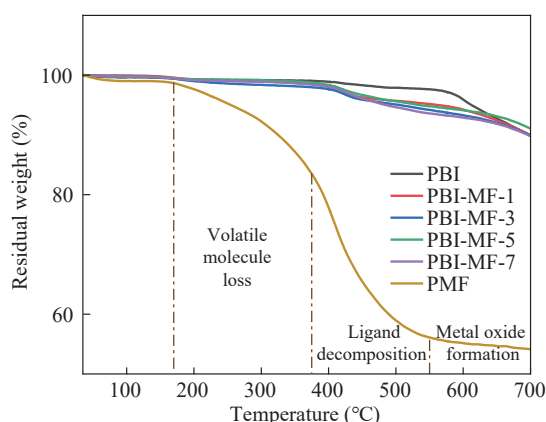


图5 PMF以及复合膜的TG曲线

Figure 5 TG curves of PMF and composite membrane

2.3 力学性能分析

电池的长时间稳定运行需要质子交换膜具有良好的机械性能。几种膜的应力应变曲线如图6(a)所示,PMF的含量与膜的拉伸强度成正相关,但与断裂伸长率成负相关。主要原因是由于刚性的PMF与PBI形成了强相互作用力(氢键的形成和酸碱对的形成)使拉伸强度增加。当PBI膜内PMF的掺杂量为5 wt%时,膜的拉伸强度可以达到123 MPa。当掺杂量达到7 wt%时PMF的团聚导致应力集中,同时团聚增加了填料-填料之间的交联而降低了PMF与PBI之间的相互作用力,导致拉伸强度下降^[21]。PMF和PBI之间的相互作用束缚住了PBI链,导致PBI聚合物链难以移动,使

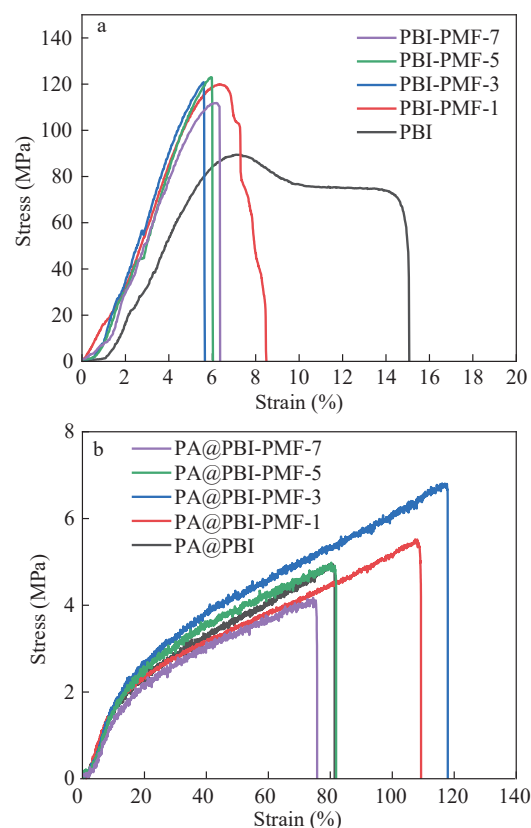


图6 (a)未掺杂PA和(b)掺杂PA膜的应力-应变曲线

Figure 6 Stress-strain curves of (a) undoped PA and (b) doped PA films

得链的柔顺性变差,断裂伸长率均比PBI膜小得多^[28]。如图6(b)所示,PA的塑化作用导致膜的拉伸强度衰减,但是断裂伸长率却显著增加。PA@PBI-PMF-3的拉伸强度为6.77 MPa,断裂伸长率为117%,在所有PA掺杂膜中最高。与PA@PBI-PMF-5相比,PA@PBI-PMF-3的PA掺杂量更少,塑化作用较弱,因此力学性能更好。此外随着PMF含量进一步增加到5 wt%以上时,复合膜内层状结构增多,虽然这种层状结构能够吸附更多的PA,但是会使PA对膜塑化作用的加剧,导致拉伸强度的下降。

2.4 膜的酸掺杂水平、溶胀率和酸保留能力

酸掺杂水平很大程度上决定了PBI膜的质子传导能力。图7(a)为PBI以及复合膜的酸掺杂量示意图,掺杂PMF后的复合膜酸掺杂量均大于原始PBI膜,说明PMF的加入可以吸附更多的PA。每个PBI单元可以吸附两个PA分子,这部分酸通过氢键作用吸附在PBI链上,称为“结合酸”,额外的PA则通过弱氢键存在于分子链之间。PA与PBI链形成氢键网络, H^+ 可以通过氢键不断地断

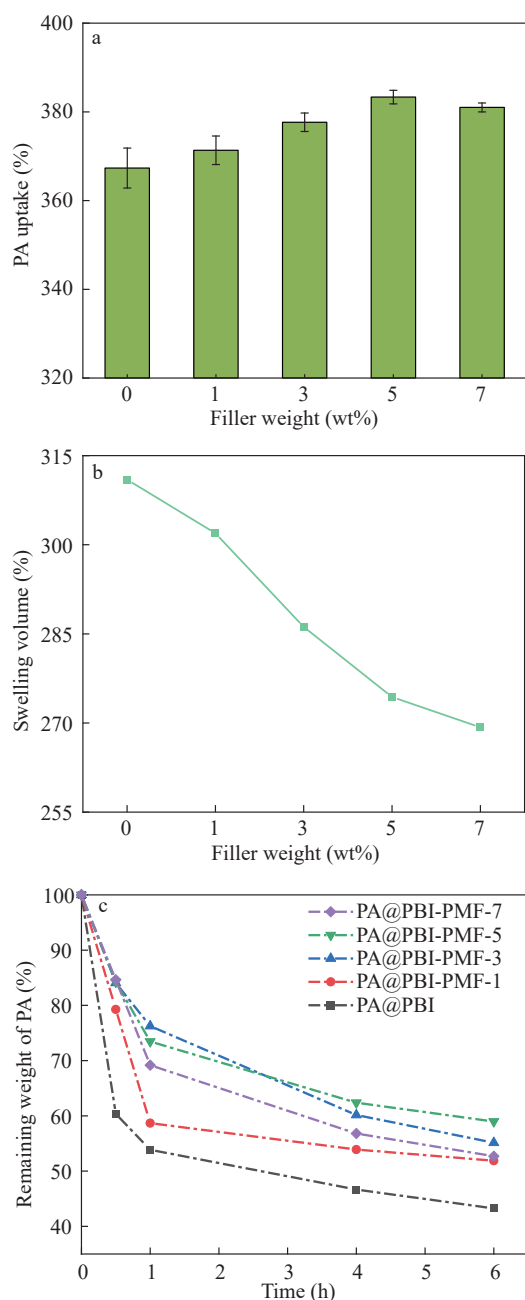


图7 (a)膜的PA掺杂水平;(b)膜掺杂PA后的溶胀率;(c)膜对PA的保留能力曲线

Figure 7 (a) The PA doping level of the film; (b) The swelling rate of the film doped with PA; (c) The retention curves of the membranes for PA

裂和形成,在氢键网络中进行转移^[1]。酸掺杂量的提高有利于质子的快速传递,植酸可以与PA之间形成氢键从而吸附更多的PA,随着PMF的加入酸掺杂水平逐渐升高。此外层状结构可能也有利于PA的储存。当PMF的掺杂量为7 wt%时,由于PMF的含量过高导致团聚,比表面积下降,酸掺杂水平开始降低。

PBI吸附PA后的尺寸稳定性是影响燃料电池使用寿命的关键因素。如图7(b)所示,刚性的PMF的加入可以有效限制PBI链的移动,从而减小膜的溶胀。Guo等^[21]的工作也有类似现象,使用白云母掺入PBI中,白云母的表面羟基不仅有利于PA的吸附,还可以与PBI形成交联结构,减少PBI在高酸掺杂水平下的溶胀。根据FTIR分析结果可知PMF的植酸和PBI之间形成了酸碱相互作用以及氢键相互作用,强相互作用的形成可以有效限制聚合物链的溶胀^[29],溶胀率随着PMF的加入而减小。因此可以证明PMF的加入对PBI膜的尺寸稳定性有积极的影响。

电池运行过程中阴极侧会形成水,导致PA的流失不利于电池的长时间运行,因此通过将PA掺杂膜置于高水蒸气环境中测试酸保留能力。图7(c)为不同时间测试得到PA保留百分比,如图所示,所有膜在前1 h内都经历了PA的快速流失,在随后的时间内PA缓慢流失,复合膜的酸流失速率明显小于PBI膜,这是由于PMF和PA之间高密度的氢键网络和酸碱相互作用能够束缚住PA分子。PMF的多层状结构也为PA分子储存做出了一定贡献。这些特性使得复合膜改善了PA和水的分配组成,减少了PA的流失。

2.5 膜的电导率、活化能和电池性能

质子电导率PEMFC的关键性能参数在80~160 °C没有额外加湿的条件下进行测试。如图8(a)所示,所有膜的质子电导率和温度成正相关,与纯PBI膜相比,PA@PMF-PBI-X具有较高的质子电导率。在160 °C时PA-PBI膜的质子电导率仅为 $0.0398 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,PA@PMF-PBI-5的质子电导率进一步增加到 $0.0744 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。为了证明PMF的加入对质子电导率的贡献,我们使用同样的工艺制备了含有5 wt% MF的PBI膜,并测试了质子电导率。PA@PBI-MF-5在160 °C时的质子电导率为 $0.0484 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,其性能明显低于PA@PMF-PBI-5膜,可见原始PBI膜和MF所提供的质子传导途径有限。掺杂了PMF的膜电导率增加主要和PA与PMF形成广泛的氢键网络有关,植酸分子由Brønsted酸性P—OH基团组成。植酸分子中12个—OH基团的 pK_a 值在1.84~9.21之间,其中6个质子被强电离(pK_a 为1.84),2个质子被弱电离(pK_a 为6.3),4个质子被极弱电离(pK_a 为9.7)。因此植酸有助于膜内氢键网络的形成,植酸的存在也会

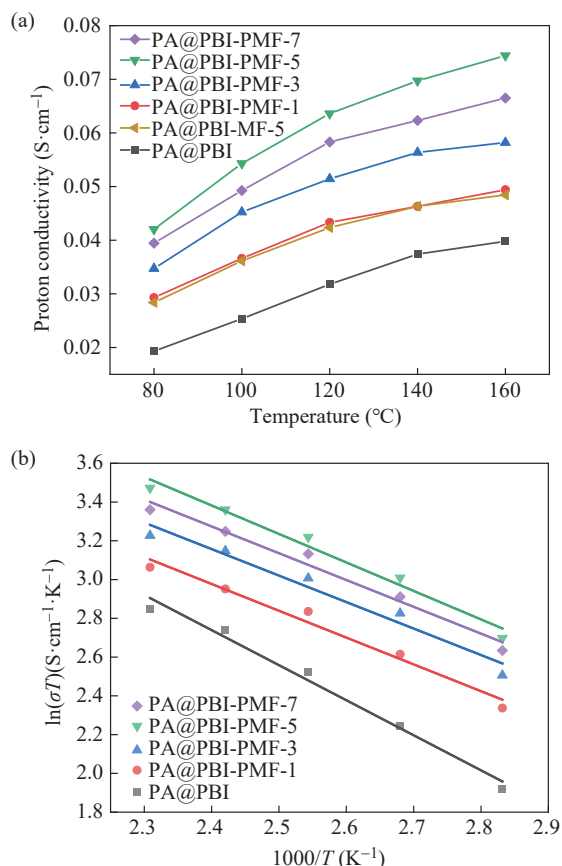


图8 (a)膜的质子电导率随温度的变化;(b)膜的质子传导活化能

Figure 8 (a) The change of the proton conductivity of the membrane with temperature; (b) Proton conduction activation energy of the membrane

导致离域质子的增加,从而增加电导率^[21]。

植酸的P—OH基团也可以与PA之间形成氢键,这种氢键的形成能够有效构建质子传输网络,加快质子传导。植酸结构中具有大量富电子氧的 O^{-} ,还可以与PA之间形成酸碱相互作用,酸碱对的形成进一步使质子导电性提高,因为这些酸性基团和碱性基团紧密相连,允许质子通过Grotthuss机制在它们之间跳跃。质子电导率还与PA吸附量有关,更多的PA掺杂也就意味着更广泛的氢键网络。在2 wt%~5 wt%范围内,随着掺杂量的增加,复合膜的质子电导率增大。在160 $^{\circ}C$ 时分别为0.0494、0.0582、0.0744 $S \cdot cm^{-1}$,但是当掺杂量为7 wt%时电导率下降到0.0665 $S \cdot cm^{-1}$ 。PMF在PBI中的团聚,导致不能形成连续的质子导电相,阻断了质子传递通道。

活化能可以反应出质子在膜中传递阻碍的大小。如图8(b)所示,数据与Arrhenius方程拟

合较好,根据公式计算出纯PBI膜的活化能为15.03 $kJ \cdot mol^{-1}$,掺杂PMF后,膜的活化能有所降低,PA@PBI-PMF-5的活化能最小,为12.22 $kJ \cdot mol^{-1}$ 。说明PMF的加入提供了额外的质子传输位点以及更多的PA,可以有效降低活化能。PA@PBI-PMF-7由于PMF在膜内的团聚导致无机块体更大,使质子迁移过程中遇到大块的PMF时到达下一个质子跳跃位点的距离更长,活化能增加。

为了进一步验证复合膜在PEMFC中的适用性,使用PA@PBI-PMF-5组装成膜电极组件(MEA)进行单电池分析。如图9所示,PA@PBI-PMF-5具有0.96 V的开路电压,说明其气体交叉较小。PA@PBI-PMF-5在160 $^{\circ}C$ 、无水条件下获得了178 $mW \cdot cm^{-2}$ 的峰值功率密度,而在相同条件下PA@PBI膜的峰值功率密度仅为140 $mW \cdot cm^{-2}$ 。

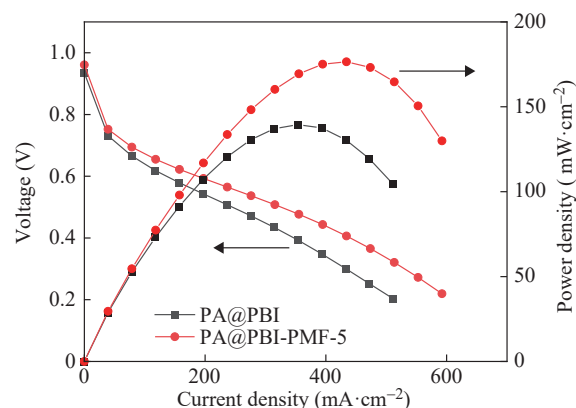


图9 PBI膜和PBI-PMF-5膜的单电池性能对比

Figure 9 Comparison of cell performance between PBI membrane and PBI-PMF-5 membrane

3 结论

本文使用植酸负载的MIL-101(Cr)对PBI进行掺杂,并对其在HT-PEMFC中的应用性能进行了全面的评价。MIL-101(Cr)为植酸提供了吸附位点,防止植酸的溶出。PMF的加入构建了额外的质子传输途径,并使PBI膜获得了更高的酸保留能力以及质子电导率。PMF的加入使得PBI在吸附PA后的溶胀率进一步降低。当PMF的掺杂量为5 wt%时,复合膜获得了最好的性能,在160 $^{\circ}C$ 、无水条件下的峰值功率密度为178 $mW \cdot cm^{-2}$,具有最优异的PA掺杂能力和保留能力。这些结果表明,PMF对PBI膜具有较好的改善作用,为PBI在HT-PEMFC的应用提供了一种有效的改性方式。

参考文献

- 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.
- Cozzi, D.; de Bonis, C.; D'Epifanio, A.; Mecheri, B.; Tavares, A. C.; Licoccia, S. Organically functionalized titanium oxide/nafton composite proton exchange membranes for fuel cells applications. *J. Power Sources*, **2014**, 248, 1127–1132.
- Oh, K.; Kwon, O.; Son, B.; Lee, D. H.; Shanmugam, S. Nafion-sulfonated silica composite membrane for proton exchange membrane fuel cells under operating low humidity condition. *J. Membr. Sci.*, **2019**, 583, 103–109.
- Cai, Y. B.; Yue, Z. Y.; Jiang, Q. L.; Xu, S. A. Modified silicon carbide whisker reinforced polybenzimidazole used for high temperature proton exchange membrane. *J. Energy Chem.*, **2018**, 27(3), 820–825.
- Che, Q. T.; Chen, N.; Yu, J. M.; Cheng, S. C. Sulfonated poly(ether ether) ketone/polyurethane composites doped with phosphoric acids for proton exchange membranes. *Solid State Ion.*, **2016**, 289, 199–206.
- Yang, J. S.; Wang, Y. H.; Yang, G. H.; Zhan, S. F. New anhydrous proton exchange membranes based on fluoropolymers blend imidazolium poly(aromatic ether ketone)s for high temperature polymer electrolyte fuel cells. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2018**, 43(17), 8464–8473.
- Liu, R. H.; Wang, J.; Che, X. F.; Wang, T.; Aili, D.; Li, Q. F.; Yang, J. S. Facile synthesis and properties of poly(ether ketone cardo)s bearing heterocycle groups for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. *J. Membr. Sci.*, **2021**, 636, 119584.
- Wang, P.; Peng, J.; Yin, B.; Fu, X.; Wang, L.; Luo, J. L. Phosphoric acid-doped polybenzimidazole with a leaf-like three-layer porous structure as a high-temperature proton exchange membrane for fuel cells. *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9, 26345–26353.
- Peng, J. W.; Wang, S. C.; Fu, X. Z.; Luo, J. L.; Wang, L.; Peng, X. J. Achieving over 1000 mW·cm⁻² power density based on locally high-density cross-linked polybenzimidazole membrane containing pillar[5]arene bearing multiple alkyl bromide as a cross-linker. *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(6), 2212464.
- 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.
- Zahid, M.; Zhang, D. X.; Xu, X. Y.; Pan, M.; Ul Haq, M. H.; Reda, A. T.; Xu, W. G. Barbituric and thiobarbituric acid-based UiO-66-NH₂ adsorbents for iodine gas capture: characterization, efficiency and mechanisms. *J. Hazard. Mater.*, **2021**, 416, 125835.
- Melvin, A. C.; Tuttle, R. R.; Mohnike, M.; Reynolds, M. M. MOF polymer composites exhibit faster nitric oxide catalysis than MOF crystallites. *ACS Mater. Lett.*, **2022**, 4(12), 2434–2439.
- Nath, K.; Ahmed, A.; Siegel, D. J.; Matzger, A. J. Microscale determination of binary gas adsorption isotherms in MOFs. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144(45), 20939–20946.
- Peng, Y. G.; Zhang, Y. X.; Tan, Q.; Huang, H. L. Bioinspired construction of uranium ion trap with abundant phosphate functional groups. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(23), 27049–27056.
- Wu, J. N.; Dai, Q.; Zhang, H. M.; Li, X. F. A defect-free MOF composite membrane prepared *via in situ* binder-controlled restrained second-growth method for energy storage device. *Energy Storage Mater.*, **2021**, 35, 687–694.
- Zhao, M. Y.; Wang, Y. D.; Cheng, D. M.; Liu, B. L.; Wang, Y. H.; Zang, H. Y. A highly proton conductive membrane based on hydrolyzed NbCl₅ and phytic acid. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2020**, 45(28), 14539–14546.
- Li, B. Y.; You, X. D.; Wu, H.; Li, R. L.; Xiao, K.; Ren, Y. X.; Wang, H. J.; Song, S. Q.; Wang, Y. H.; Pu, Y. C.; Huang, X. C.; Jiang, Z. Y. A facile metal ion pre-anchored strategy for fabrication of defect-free MOF membranes on polymeric substrates. *J. Membr. Sci.*, **2022**, 650, 120419.
- Song, K. P.; Hou, B. Y.; Ur Rehman, Z.; Pan, Y. T.; He, J. Y.; Wang, D. Y.; Yang, R. J. “Sloughing” of metal-organic framework retaining nanodots *via* step-by-step carving and its flame-retardant effect in epoxy resin. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 448, 137666.
- Zhao, T.; Jeremias, F.; Boldog, I.; Nguyen, B.; Henninger, S. K.; Janiak, C. High-yield, fluoride-free and large-scale synthesis of MIL-101(Cr). *Dalton Trans.*, **2015**, 44(38), 16791–16801.
- Mukhopadhyay, S.; Das, A.; Jana, T.; Das, S. K. Fabricating a MOF material with polybenzimidazole into an efficient proton exchange membrane. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2020**, 3(8), 7964–7977.
- Guo, Z. M.; Chen, J. N.; Byun, J. J.; Perez-Page, M.; Ji, Z. Q.; Zhao, Z. Y.; Holmes, S. M. Insights into the performance and degradation of polybenzimidazole/muscovite composite membranes in high-temperature

- proton exchange membrane fuel cells. *J. Membr. Sci.*, **2022**, 641, 119868.
- 22 Nawn, G.; Pace, G.; Lavina, S.; Vezzù, K.; Negro, E.; Bertasi, F.; Polizzi, S.; Di Noto, V. Nanocomposite membranes based on polybenzimidazole and ZrO_2 for high-temperature proton exchange membrane fuel cells. *ChemSusChem*, **2015**, 8(8), 1381–1393.
- 23 Yin, B. B.; Liang, R.; Liang, X. X.; Fu, D.; Wang, L.; Sun, G. X. Construction of stable wide-temperature-range proton exchange membranes by incorporating a carbonized metal-organic frame into polybenzimidazoles and polyacrylamide hydrogels. *Small*, **2021**, 17, 21032.
- 24 Khan, N. A.; Jhung, S. H. Phytic acid-encapsulated MIL-101(Cr): remarkable adsorbent for the removal of both neutral indole and basic quinoline from model liquid fuel. *Chem. Eng. J.*, **2019**, 375, 121948.
- 25 Li, X. M.; Wang, Y. M.; Mu, Y. B.; Liu, J.; Zeng, L.; Lan, Y. Q. Superprotonic conductivity of a functionalized metal-organic framework at ambient conditions. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14(7), 9264–9271.
- 26 Singha, S.; Jana, T. Structure and properties of polybenzimidazole/silica nanocomposite electrolyte membrane: influence of organic/inorganic interface. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6(23), 21286–21296.
- 27 Pourreza, A.; Askari, S.; Rashidi, A.; Seif, A.; Kooti, M. Highly efficient SO_3Ag -functionalized MIL-101(Cr) for adsorptive desulfurization of the gas stream: experimental and DFT study. *Chem. Eng. J.*, **2019**, 363, 73–83.
- 28 Anahidzade, N.; Abdolmaleki, A.; Dinari, M.; Firouz Tadavani, K.; Zhiani, M. Metal-organic framework anchored sulfonated poly(ether sulfone) as a high temperature proton exchange membrane for fuel cells. *J. Membr. Sci.*, **2018**, 565, 281–292.
- 29 Peng, J. W.; Fu, X. Z.; Liu, D.; Luo, J. L.; Wang, L.; Peng, X. J. An effective strategy to enhance dimensional-mechanical stability of phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes by introducing *in situ* grown covalent organic frameworks. *J. Membr. Sci.*, **2022**, 655, 120603.