

螺二芴结构单元调控的季铵化聚二联苯吡啶基 高温质子交换膜的合成与性能研究

张奇, 张振国, 刘雯, 李文, 王乐乐, 卢善富*, 相艳

(北京航空航天大学 能源与动力工程学院, 北京仿生能源材料与器件重点实验室, 北京 102206)

摘要: 高温质子交换膜燃料电池作为一种极具发展前景的能量转换器件,其性能关键取决于膜材料的综合表现。季铵化离子对膜虽具备高磷酸吸收率和良好质子传导性,但过量磷酸掺杂常导致膜过度溶胀,进而影响其尺寸稳定性和力学性能。为应对这一挑战,本研究设计了一种含有刚性螺二芴结构单元的聚二联苯吡啶基季铵化离子对聚合物(QBPSp)膜。该结构通过扭曲空间构型在膜内构建丰富的微孔与更大自由体积,从而有效抑制磷酸掺杂引起的溶胀,提升膜的尺寸稳定性与力学强度。实验结果表明,螺二芴单元的引入可在膜中形成 0.5~0.8 nm 的微孔,且随着该单元比例增加,QBPSp 膜的摩尔自由体积逐步提升。磷酸掺杂测试显示,随着自由体积增大,膜的体积溶胀率逐渐降低,单位体积内磷酸浓度相应提高,且在压应力下磷酸流失减少。电导率测试进一步证实,在 40~180 °C 无水条件下,质子传导率随自由体积增大而升高。其中,QBPSp-17%膜在 180 °C 无水条件下的质子传导率达到 98.6 mS/cm,基于该膜组装的燃料电池在相同温度下的峰值功率密度高达 1 059 mW/cm²。在 0.2 A/cm² 的电流密度下,72 h 的测试时间内无明显电压衰减。本研究表明,通过引入刚性螺二芴结构调控膜的自由体积,能够协同增强高温质子交换膜的尺寸稳定性与质子传导性能。

关键词: 高温质子交换膜燃料电池; 离子对膜; 自由体积; 溶胀; 质子传导率

中图分类号: TQ028; TM911.4 **文献标志码:** A

文章编号: 1007-8924(2026)02-0024-14

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.02.003

在各种氢能转换技术中,质子交换膜燃料电池具有高能量/功率密度,及近乎零排放的特点,有助于中国能源结构的转型,实现可持续发展的经济模式^[1-3]。高温质子交换膜燃料电池(HT-PEMFCs)较于低温质子交换膜燃料电池(LT-PEMFCs)将操

作温度提升至 120~200 °C,从而能够与甲醇重整器联用,实现即时产氢、即时用氢的过程,并且能够简化水热管理模块,具有更加快速的氧还原反应速率,成为了具有发展前景的能源转换器件之一^[4-6]。

以商业化的磷酸掺杂型聚苯并咪唑膜(PA/PBI)

收稿日期: 2025-12-12; 修改稿收到日期: 2026-02-01

基金项目: 国家重点研发计划战略性科技创新合作项(2024YFE0207700); 国家自然科学基金项目(U22A20419); 河北省省级科技计划资助项目(B2024209047)

第一作者简介: 张奇(1995-),男,博士研究生,黑龙江大庆人,研究方向为高温质子交换膜燃料电池。* 通讯作者, E-mail: lusf@buaa.edu.cn

引用本文: 张奇,张振国,刘雯,等. 螺二芴结构单元调控的季铵化聚二联苯吡啶基高温质子交换膜的合成与性能研究[J]. 膜科学与技术, 2026, 46(2): 24-37.

Citation: Zhang Q, Zhang Z G, Liu W, *et al.* Synthesis and properties of spirobifluorene-modified quaternized poly(biphenyl pyridine) high-temperature proton exchange membranes[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(2): 24-37.

为代表的高温质子交换膜(HT-PEMs)使用磷酸(PA)作为质子导体,在高温无水条件下仍能够表现出较高的质子传导率(>40 mS/cm)^[7]。与PA/PBI并行发展的PA掺杂型离子对膜,通过在聚合物膜内引入季铵基团,使得季铵基团与PA之间形成离子键。相比于PBI与PA间的氢键作用,提高了膜基质和PA间的相互作用力,增强了膜基质对PA的吸收能力与保留能力^[8-11]。例如, Ma等^[12]制备了PA掺杂的季铵化聚芳醚酮膜,该膜表现出优异的PA吸收率(314.4%,质量分数)和质子传导率(56.9 mS/cm, 200 °C)。然而,PA作为一种塑化剂,当在膜内的存储空间超过聚合物分子链堆叠产生的自由体积时,会通过挤压聚合物分子链进行挤压,减弱聚合物分子间的相互作用而获得更大存储空间。这会增强聚合物分子的运动能力,从而导致聚合物膜的尺寸稳定性下降^[13]。根据式(1)中Nernst-Einstein方程对离子传导率的描述,离子传导率与离子的浓度息息相关^[14]。在相同PA掺杂量的条件下,膜尺寸的过度溶胀会降低单位体积膜内PA的含量,从而造成质子传导率的下降。因此,对于PA掺杂的聚合物膜而言,在质子传导率与膜的尺寸稳定性之间取得良好的平衡是极为必要的。

$$\sigma = \frac{DCz^2F^2}{RT} \quad (1)$$

式中: σ 为离子电导率,S/cm; D 为离子在传递过程中的扩散系数, cm^2/s ; C 为离子的摩尔浓度, mol/cm^3 ; z 为离子电荷数(对于质子, $z=1$); F 为法拉第常数,96 485 C/mol; R 为气体常数,8.314 J/(mol·K); T 为绝对温度,K。

近年来,在提高PA掺杂聚合物膜尺寸稳定性,降低PA对聚合物分子的塑化作用方面取得了一些进展。分子交联是缓解PA对膜产生“塑化效应”的有效方法,因为致密的聚合物网络可以限制交联膜的溶胀率。Han等^[15]制备了一系列基于聚苯醚(PPO)的交联膜,将PA吸收率为151%(质量分数)的交联PPO膜体积溶胀率限制在126%,质子传导率在160 °C时可达84 mS/cm。在分子结构改性方面,本研究团队提出的“磷酸限域”策略也有效地抑制了膜吸酸后过度溶胀的现象,提高了PA掺杂膜的尺寸稳定性。通过在PPO主链结构中引入不同长度的三氮唑侧链结构,使得PA在进入膜后主要聚集在侧链的吸酸基团周围,减弱了PA对主链结构的塑化作用,起到PA限域的效果。制备的

PPO-g-Az-6膜在PA吸收率158%(质量分数)的条件下,仍能够保持体积溶胀率低于80%,使得膜内PA浓度在0.86 g/cm³以上,质子传导率在160 °C达到63 mS/cm^[16]。另外,自带刚性扭曲节点的聚合物分子能够降低分子链的堆叠效应,创造更多的微孔结构和自由体积,这些自由体积在PA吸收的过程中可以储存更多的PA分子。Guo等^[17]将本征微孔聚合物(PIMs)应用于HT-PEMs的制备中,因为其具有丰富的孔结构,在PA吸收率为192%(质量分数)条件下,仍能够保持膜体积溶胀率为109%。上述研究表明,微孔结构的引入可以拓展聚合物膜的设计,在HT-PEMFCs中具有应用潜力。

本研究设计并合成了具备微孔结构的螺二苈基的季铵化聚联苯吡啶聚合物(QBPSp),旨在利用QBPSp丰富的孔结构提高HT-PEMs在PA掺杂过程中的尺寸稳定性及质子传导率。系统探究了不同螺二苈分子含量对聚合物微孔结构及PA掺杂膜性能的影响,并通过将膜组装成膜电极测试其燃料电池性能。

1 实验

1.1 实验材料

二联苯(BP,质量分数 $\geq 99.5\%$),4-乙酰吡啶(质量分数为98%),三氟甲烷磺酸甲酯($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCH}_3$,质量分数 $\geq 97\%$),碳酸氢钠(NaHCO_3 ,质量分数 $\geq 99\%$),磷酸二氢钠(NaH_2PO_4 ,质量分数 $\geq 99\%$),均购于阿拉丁试剂(上海)有限公司;9,9'-螺二苈(Sp,质量分数为99%),二氯甲烷(DCM,质量分数 $\geq 99.9\%$),*N*-甲基吡咯烷酮(NMP,质量分数 $\geq 99\%$),二甲基亚砜(DMSO,质量分数 $\geq 99.0\%$),乙酸乙酯(质量分数 $\geq 99.9\%$),均购于北京伊诺凯科技有限公司;三氟乙酸(TFA,质量分数 $\geq 99.0\%$),三氟甲烷磺酸(TFSA,质量分数 $\geq 99.0\%$),购于上海麦克林生化科技股份有限公司;磷酸(PA,质量分数 $\geq 85.0\%$),购于现代东方(北京)科技发展有限公司;Pt/C催化剂,购于英国庄信万丰化工有限公司(Johnson Matthey)。

1.2 聚二联苯-螺二苈吡啶(BPSp)的合成

在100 mL的圆底烧瓶中进行合成,加入1.24 g(8 mmol)BP、0.32 g(1 mmol)Sp及1.48 g(12 mmol)的4-乙酰吡啶,在冰浴条件下,加入7

mL 的 DCM。在机械搅拌条件下,先后缓慢滴加 2 mL 的 TFA 及 8 mL 的 TFSA,以上的反应维持在冰浴条件下。当反应产物出现爬杆现象时,使用饱和的 NaHCO_3 溶液停止反应,并用去离子水反复洗涤产物。在 110 °C 烘箱干燥 24 h 后得到最终产物 $\text{BPSP}-x\%$ (其中 $x\%$ 代表 Sp 单元占 BP 单元与 Sp 单元总物质的量的比例),上述投料比例获得的聚合物命名为 $\text{BPSP}-11\%$ 。通过调整 BP 和 Sp 的投料比,采用相同方法制得其他比例聚合物。线性的聚联苯吡啶(PBAP)参照文献方法合成^[18]。

1.3 季铵化的聚二联苯-螺二苊吡啶(QBPSp)的合成

取 2.0 g 的 $\text{BPSP}-x\%$ 聚合物加入至圆底烧瓶中,分别加入 100 mL 的 NMP 及 50 mL 的 DMSO,在 80 °C 下剧烈搅拌。上述体系成为均匀的凝胶溶液后,降温至 40 °C,滴加 10 g (60 mmol) 三氟甲烷磺酸甲酯。反应 48 h 后,使用乙酸乙酯对上述产物进行沉淀。将获得的产物使用去离子水反复洗涤,在 110 °C 干燥箱干燥后获得最终产物 $\text{QBPSp}-x\%$ 。PBAP 的季铵化反应过程可参照先前文献报道的方法^[19],将获得的最终产物命名为 QPBP 。

1.4 QBPSp 膜制备

取 0.5 g $\text{QBPSp}-x\%$ 聚合物加入至 20 mL DMSO 中,在 80 °C 下进行磁力搅拌,直至形成均匀的凝胶体系后,倒入至培养皿中在 80 °C 干燥箱中烘干成膜。为了防止阴离子对聚合物膜的性能造成干扰^[20],本研究中所有制备的膜在进行 PA 吸收率测试前浸泡在 1 mol/L 的 NaH_2PO_4 溶液中进行离子置换,置换成阴离子为 H_2PO_4^- 形式的 $\text{QBPSp}-x\%$ 膜。离子置换后,使用去离子水对 H_2PO_4^- 形式的 $\text{QBPSp}-x\%$ 膜反复洗涤,除去多余的 NaH_2PO_4 溶液。

1.5 材料分析与表征

所制备聚合物的结构通过 Bruker DRX400 核磁共振波谱仪进行 ^1H NMR 表征,工作频率为 400.14 MHz,并以内标物四甲基硅烷(TMS)作为化学位移参照。使用 Quantachrome 比表面积与孔隙分析仪对聚合物膜材料进行吸附-脱附测试。

1.6 膜的基本结构参数计算

制备膜的摩尔自由体积的计算方式参考先前报道过的方法^[21]。在计算干膜的摩尔自由体积前先测量干膜的质量及体积,获得膜的密度。通过加入的 BP 及 Sp 单元的摩尔分数计算得到 $\text{QBPSp}-x\%$

膜的摩尔质量,通过摩尔质量除以膜的密度计算得到该干膜的摩尔体积。按照式(2)计算膜的范德华体积(cm^3/mol):

$$V_{\text{vdw}} = \text{所有原子占据体积} - 5.92N_{\text{B}} - 14.7R_{\text{A}} - 3.8R_{\text{NA}} \quad (2)$$

式中: N_{B} 为分子式中化学键的总数; R_{A} 为芳香环的个数; R_{NA} 为非芳香环的个数。式中 N_{B} 和 R_{A} 以及 R_{NA} 的关系如式(3)所示:

$$N_{\text{B}} = N - 1 + R_{\text{A}} + R_{\text{NA}} \quad (3)$$

式中: N 为分子中原子总数。

摩尔自由体积的计算则为摩尔体积与摩尔范德华体积的差值,根据式(4)计算:

$$V_{\text{mf}} = V_{\text{m}} - V_{\text{vdw}} \quad (4)$$

式中: V_{mf} 为聚合物膜的摩尔自由体积, cm^3/mol ; V_{m} 为聚合物膜的摩尔体积, cm^3/mol ; V_{vdw} 为聚合物膜的范德华体积, cm^3/mol 。

1.7 膜磷酸吸收量测试

用模具(3 cm×3 cm)对测试膜样品进行裁剪,选取质量基本相近的 3 个膜样品进行后续测量。先将膜样品在 120 °C 鼓风干燥箱放置 1 h,然后采用五点法测量其厚度,并称取质量,即为干膜质量。之后将膜样品浸泡在浓 PA (85%,质量分数)中,每隔一段时间取出,用滤纸吸干膜表面残留的 PA 溶液,再将样品在 120 °C 鼓风干燥箱里放置 1 h 以去除膜内水分,记录膜样品质量及尺寸变化,直至膜样品质量和尺寸不再发生变化,记下最终的膜样品质量和尺寸。以样品质量变化随时间的变化做聚合物膜的磷酸吸收-时间曲线。膜样品质量不再变化时吸附的 PA 质量占干膜质量的比例(质量分数)定义为聚合物膜的 PA 吸收率,计算公式如下:

$$\text{磷酸吸收率} = (m_{\text{doped}} - m_{\text{dry}}) / m_{\text{dry}} \times 100\% \quad (5)$$

式中: m_{dry} 和 m_{doped} 分别为膜样品浸泡 PA 前后的质量, g。

PA 掺杂后膜中 PA 掺杂水平(ADL)的定义为复合膜中每个结构单元吸附的 PA 分子数,计算公式如下:

$$\text{ADL} = [(m_{\text{doped}} - m_{\text{dry}}) \times M_{\text{w}}] / (m_{\text{dry}} \times M_{\text{PA}}) \quad (6)$$

式中: M_{w} 和 M_{PA} 分别为聚合物单元及 PA 的摩尔质量, g/mol。

PA 掺杂膜中单位体积的 PA 掺杂水平(ρ , mol/ cm^3)的定义为膜样品中 PA 吸收量与 PA 处理后膜体积的比值,其计算公式为:

$$\rho = (m_{\text{doped}} - m_{\text{dry}}) / (M_{\text{PA}} \times v_{\text{doped}}) \quad (7)$$

式中: v_{doped} 为膜浸泡 PA 后的体积, cm^3 。

1.8 膜体积溶胀测试

膜的体积溶胀定义为聚合物膜在 PA 掺杂前后体积的增加率,其计算公式如下:

$$\text{体积溶胀率} = (v_{\text{doped}} - v_{\text{dry}}) / v_{\text{dry}} \times 100\% \quad (8)$$

式中: v_{dry} 是膜浸泡 PA 前的体积, cm^3 。

1.9 磷酸保留率测试

将吸酸后膜样品在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 鼓风干燥箱干燥 1 h 后,称量质量记为 PA 保留测试前的干膜质量。然后将测试的膜样品置于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、40%RH 的恒温恒湿箱中,并让膜样品尽可能暴露在湿度氛围内。每隔一段时间从恒温恒湿箱中取出测试的膜样品,用滤纸擦干膜样品表面多余的水分后,置于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 鼓风干燥箱中进行干燥,然后称量 PA 保留测试后的干膜质量。PA 保留率(质量分数)计算公式如下:

$$\text{磷酸保留率} = (m_{\text{loss}} - m_{\text{doped}}) / m_{\text{doped}} \times 100\% \quad (9)$$

式中: m_{loss} 为膜样品 PA 保留测试后的质量, g。

1.10 膜机械强度测试

掺杂 PA 后的膜样品的拉伸强度采用济南法恩试验仪器有限公司生产的 Fine Instrument WDW-S01A 型的拉力试验机进行测试。按照 ASTM D 882-02 塑料薄膜拉伸性能的标准测试方法,将待测的膜样品裁剪为 $10\text{ mm} \times 70\text{ mm}$ 的矩形,在室温条件下,拉伸速度设置为 1 mm/min ,进行样品拉伸强度测试。为了保证数据的准确性,每种样品测试 3 个平行样,取平均值作为聚合物膜拉伸强度数据。

PA 掺杂后的膜样品抗挤压能力采用热压机进行测试。首先将所有的待测样品裁剪成 $3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ 的尺寸,置于两片尼龙滤纸之间,对挤压出的 PA 进行收集。为了模拟电池组装过程中对膜的挤压环境,将热压机温度设定为 $160\text{ }^\circ\text{C}$,挤压强度设定为 2 MPa ,在此条件下对膜进行挤压测试,并维持 30 min。记录膜样品前后质量的变化率,每种样品测试 3 个平行样,取平均值作为聚合物膜拉伸强度数据。

1.11 电化学性能测试

质子传导率测试过程如下:将 PA 掺杂后的膜样品置于两片气体扩散电极之间,用燃料电池单电池模具封装(有效面积 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$),采用荷兰 Ivi-umStat 多通道电化学工作站通过交流阻抗法(EIS)进行测量。测量时所使用的频率范围为 $10^5 \sim 10^2\text{ Hz}$,施加的偏置电压为 10 mV 。分别测试膜样品在

$120 \sim 180\text{ }^\circ\text{C}$ 下的电阻。测试时每个温度下稳定至少 30 min,直至电阻值不再发生变化,然后根据下式计算其相应的质子传导率(σ , S/cm):

$$\sigma = \frac{l}{AR} \quad (10)$$

式中: σ 为待测膜样品的质子传导率, S/cm ; l 为测试样品的厚度, cm ; R 为所测膜样品电阻, Ω ; A 为膜样品测试的有效面积, cm^2 。

归一化质子传导率的计算方式为测试的质子传导率值与 ADL 的比值,其计算公式如下:

$$\sigma_{\text{N}} = \frac{\sigma}{\text{ADL}} \quad (11)$$

式中: σ_{N} 为使用 ADL 进行归一化的质子传导率, S/cm 。

单电池的测试过程如下:燃料电池中所有 PA 掺杂后膜的厚度控制为 $\sim 60\text{ }\mu\text{m}$,其中阳极采用 Pt/C 催化剂(铂负载量 0.8 mg Pt/cm^2 , BASF 商用电极),阴极采用铂合金催化剂(铂负载量 1.1 mg Pt/cm^2),膜电极有效面积为 4 cm^2 。在燃料电池测试中,干燥氢气与氧气(空气)的流量分别为 100 sccm 和 200 sccm 。采用线性扫描伏安法记录 $I-V$ 极化曲线,扫描速率设置为 10 mV/s 。实际工况下的放电稳定性测试在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 、 0.2 A/cm^2 进行,并通过多通道电化学工作站对该条件下的放电电压及高频阻抗进行记录。

1.12 分子模拟

采用密度泛函理论(DFT)进行计算,在 B3LYP 泛函和 6-31g(d, p) 基组下完成几何优化,并引入 Grimme 的 D3(BJ) 经验色散校正^[22]。聚合物中所有原子的约束静电势电荷(RESP)通过 RESP2 电荷拟合过程获得^[23]。

采用 GROMACS 软件在分子动力学过程中对 PA 掺杂聚合物体系中 PA 的分布特性进行模拟^[24]。计算采用第二代通用 AMBER 力场(GAFF2),原子的 RESP 电荷基于优化后的几何结构和波函数,通过 Multiwfn 软件获得。

对于聚合物构建方法如下:利用 PACKMOL 软件将数条聚合物链放入边长为 100 nm 的立方盒子中^[25]。为平衡电荷在盒子中添加 120 个 H_2PO_4^- (与阳离子基团数目相对应)。体系首先经过最陡下降法进行能量最小化过程,随后依次在正则系综(NVT)(433 K , 20 ps , 时间步长 2 fs)和等温等压系综(NPT)($5\text{ }000\text{ atm}$, $1\text{ atm} = 101.325\text{ kPa}$, 433 K ,

400 ps)下进行平衡,以获得合理的密度。之后进行退火处理以克服模型的局部能垒。最终在 NVT 系综(433 K, 10 000 ps)下获取用于分析的分子动力学轨迹。聚合物体系的自由体积分数通过 Multiwfn 软件对分子动力学过程中的一帧进行分析,自由体积及聚合物分子链的可视化使用 Visual Molecular Dynamics (VMD) 软件。为了保证自由体积的结果只受 Sp 含量的影响, QPBAP 与 QBPSp 聚合物体系中保证整体的重复结构单元数目一致。对于 QPBAP 体系,投入 10 条十二聚体的线性分子链;对于 QBPSp 体系(以 QBPSp-17%为例),投入 5 条分子链,其中含有 20 个 BP 单元及 4 个 Sp 单元,使用 Ztop 脚本完成分子结构建模^[26]。

2 结果与讨论

2.1 QBPSp 聚合物分子的结构特性

为了探究具有刚性扭曲节点的 Sp 分子在聚合物拓扑变化和微孔结构形成中的作用,首先构建了 QPBAP 聚合物和 QBPSp-17% 聚合物计算模型,然后对模型的结构特性进行对比。如图 1(a)和 1(b)所示,分别从两种聚合物体系中提取部分链段

结构。为了更加清晰地呈现,将图中刚性结构单元的 Sp 分子使用蓝色进行显示。对于具有线性结构的 QPBAP 聚合物链段,在聚合物分子运动过程中,更易表现出线性纠缠结构,由于较高的分子链柔性,分子链段的堆积较为紧密。而 QBPSp 聚合物由于 Sp 的刚性扭曲角,迫使链段向不同方向伸展,从而相互远离,降低了分子链堆积的密度。另外,对两种聚合物模型的自由体积进行了可视化处理,红色阴影代表自由体积。可以看到,与线性的 QPBAP (36.62%)相比, QBPSp 表现出更高的自由体积分数(39.21%)。

为了解释拓扑结构的形成机制,对聚合物链中不同结构之间形成的角度进行对比分析,它们在不同角度的分布频率如图 1(c)和 1(d)所示。首先分析了在线性的 QPBAP 聚合物体系中,主链联苯与侧链吡啶环之间形成角度的分布频率。由于 BP 单元之间由具有高旋转自由度的“芳基-碳-芳基”连接,其二面角分布范围较广,分布于-60°~60°的宽范围内,因此分子链表现出很高的柔性。这种灵活性有利于聚合物链的缠绕和自堆叠行为,从而使得聚合物堆积更加紧密。而对于具有三维拓扑结构的

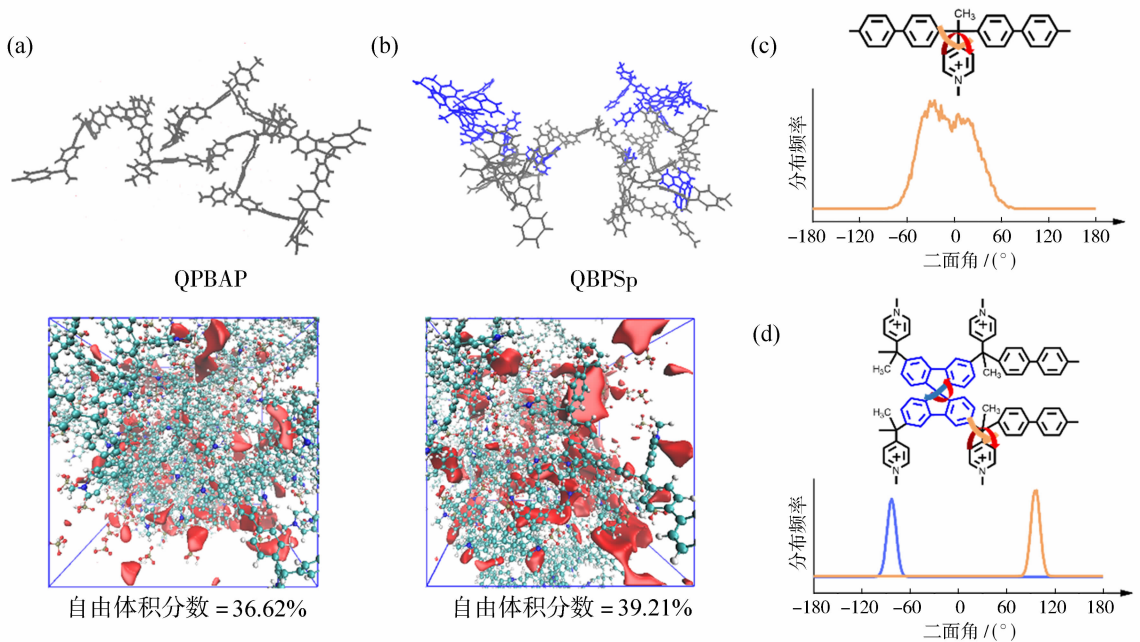


图 1 Sp 对 QBPSp 聚合物分子构象的影响: QPBAP (a) 及 QBPSp-17% (b) 聚合物的分子链结构(顶部)及自由体积模型示意图(红色,底部); QPBAP (c) 及 QBPSp-17% (d) 聚合物中二面体角度分布频率

Fig. 1 The effect of Sp on molecular conformation of the QBPSp polymer: molecular chain structures (top) and free volume models (red, bottom) of the QPBAP (a) and QBPSp-17% (b) polymers; dihedral angle distribution frequency in QPBAP (c) and in the QBPSp-17% polymer (d)

QBPSp 聚合物, Sp 单元的扭曲中心由两个近乎呈垂直结构的苈环构成,如图 1(d)所示,形成了一个几乎无法旋转的刚性弯曲角度(蓝线),使得上下所连接的分子链段处于两个非共面的平面。另外,Sp 分子的空间位阻效应阻碍了与其相邻的吡啶鎓盐单元化学键的旋转(橘线),使得 Sp 分子上的苯环与吡啶鎓盐基团之间二面角角度“锁定”在 93° 左右。最终,Sp 刚性扭曲中心迫使与其相连接的两条链朝向非共面的方向延伸,逐渐形成一种具有三维框架的拓扑结构。因此,分子模拟的结果表明 Sp 单元的引入能够减弱聚合物分子的堆叠效应,获得更大的自由体积。

2.2 QBPSp 聚合物分子的合成

QPBAP 及 QBPSp 聚合物的合成过程是先通

过超强酸催化反应一步聚合得到 PBAP 及 BPSp 产物,然后将三氟甲烷磺酸甲酯作为季铵化试剂,对 PBAP 及 BPSp 聚合物进行季铵化反应,最终获得阴离子形式为 CF_3SO_3^- 的 QPBAP 及 QBPSp 产物,其合成路线如图 2(a)及 2(b)所示。图 2(c)和图 2(d)分别为 QPBAP 及 QBPSp 的核磁氢谱。图 2(c)中 a、b、g 峰的出现及图 2(d)中 a、b、i 峰的出现说明在两种聚合物中均成功引入了吡啶功能基团。如图 2(d)所示,核磁氢谱中 d-h 峰(7.7~7.8)的出现说明实现了主链 BP 与 Sp 的共聚过程。另外在两种聚合物中,吡啶鎓盐基团中与 N 相连的甲基氢 c 峰(4.3)的出现,也说明成功对 PBAP 及 BPSp 进行了季铵化,获得了 QPBAP 及 QBPSp 的聚合产物。

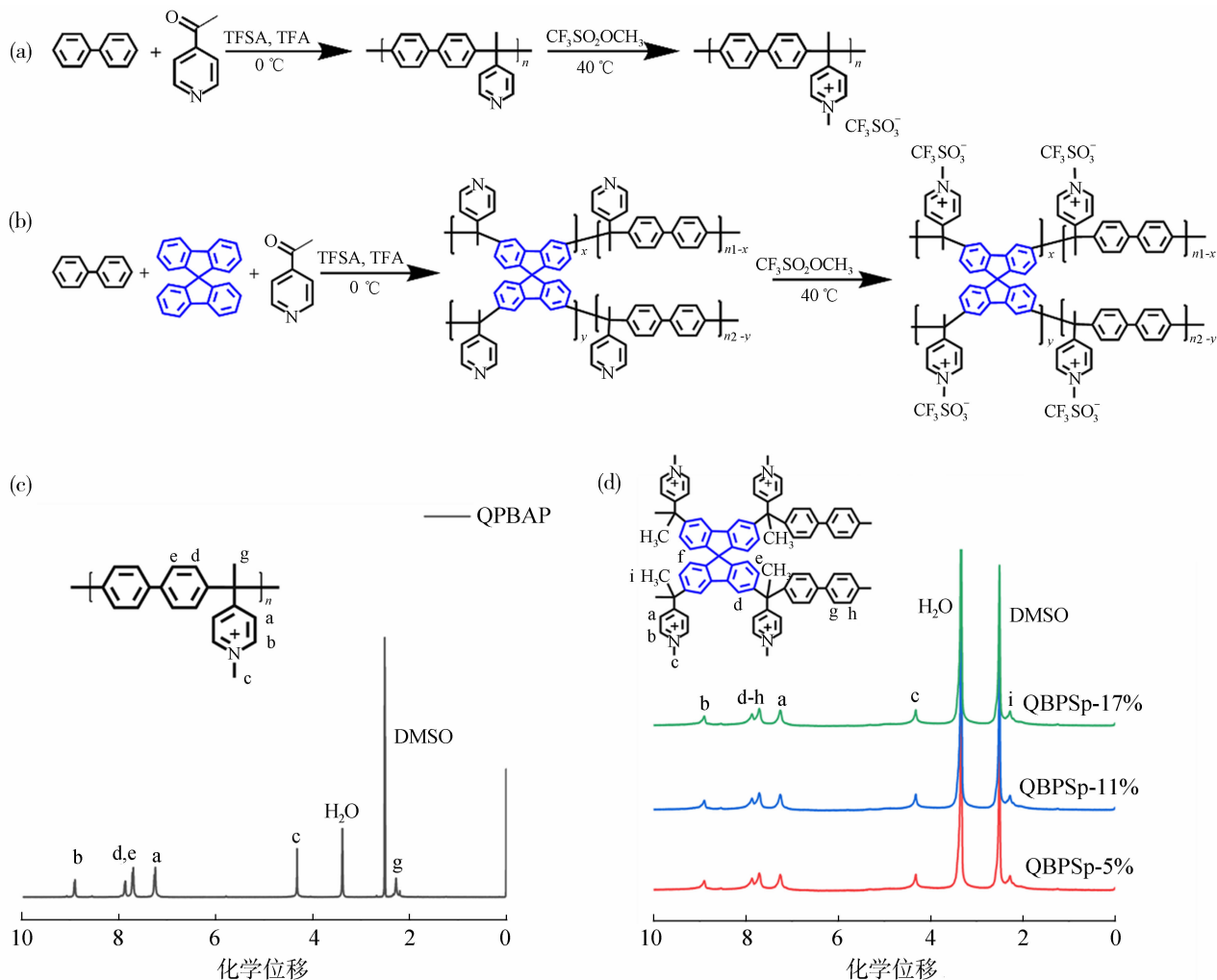


图 2 QPBAP(a)及 QBPSp(b)合成步骤示意图;QPBAP(c)及 QBPSp(d)的 ^1H 核磁氢谱

Fig. 2 Schematic diagram of the synthesis procedure of QPBAP (a) and QBPSp (b);

^1H NMR spectrum of QPBAP (c) and QBPSp (d)

2.3 QBPSp 聚合物膜的微孔特性

为了评价引入 Sp 分子后对聚合物膜的微孔特性产生的影响,对本研究中的膜进行了 CO₂ 吸脱附实验。如图 3(a)所示, QBPSp 膜样品对比 QPBAP 膜在 273 K 下表现出更加明显的低压下的吸收,且随着 Sp 分子含量的增加,吸附量逐渐增大。这说明 Sp 单元对 QBPSp 膜分子结构进行拓扑后,结构中开始出现可触及的自由体积微孔,且可通过 Sp 单元含量进行调节。从图 3(b)所示的孔径分布可以看出,所有的孔径分布都在亚纳米范围内, QBPSp 膜随着 Sp 分子含量的增加,累积孔隙体积

逐渐增大。其中, QBPSp-17% 膜表现出最高的累积孔隙体积,分布在 0.5~0.7 nm 和 0.8 nm 左右。如表 1 所示,为了进一步分析这些孔隙结构对 QBPSp 膜摩尔自由体积的影响,通过对膜基础结构参数(例如聚合物膜密度、摩尔质量、摩尔体积、范德华体积)的分析和计算得到了不同含量 Sp 单元条件下的摩尔自由体积。如图 3(c)所示,随着 Sp 单元含量的增加,聚合物膜获得了更大的自由体积,其中 QBPSp-17% 膜的摩尔自由体积(179.68 cm³/mol)是不含 Sp 单元的 QPBAP 膜(87.54 cm³/mol)的两倍以上,与分子模拟预测的结果趋势相似。

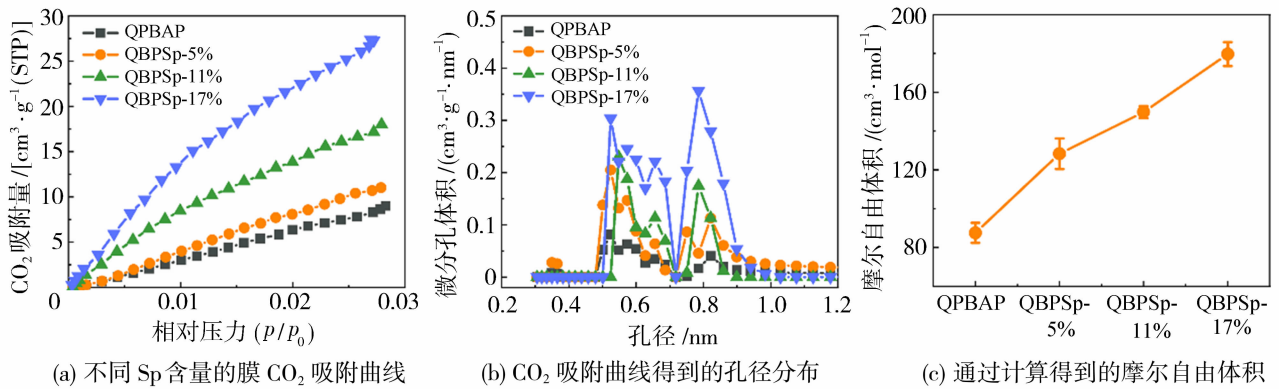


图 3 不同 Sp 单元含量对 QBPSp 聚合物膜微孔特性及自由体积的影响

Fig. 3 Effect of Sp content on microporous characteristics and free volume of the QBPSp polymer membranes

表 1 QBPSp 膜的基本结构参数

Table 1 The basic structural parameters of QBPSp membranes

项目	QPBAP	QBPSp-5%	QBPSp-11%	QBPSp-17%
聚合物密度/(g · cm ⁻³)	1.30	1.21	1.16	1.10
摩尔质量/(g · mol ⁻¹)	370.99	388.18	407.19	428.54
摩尔体积/(cm ³ · mol ⁻¹)	285.99	319.75	349.71	389.15
范德华体积/(cm ³ · mol ⁻¹)	198.45	191.42	199.92	209.47
摩尔自由体积/(cm ³ · mol ⁻¹)	87.54	128.33	149.79	179.68

2.4 QBPSp 聚合物膜的吸酸行为和尺寸稳定性

为了反映 QBPSp 的自由体积对 PA 导体的容纳能力,在常温测试了不同 PA 掺杂时间 QBPSp 聚合物膜的 PA 吸收率。如图 4(a)所示,当所制备的膜在 PA 溶液中浸泡 10 min 后,具有不同 Sp 单元含量的 QBPSp 膜的 PA 吸收率开始表现出显著的差异。随着 Sp 含量的增加,膜的 PA 吸收速率明显加快,且含有 Sp 的 QBPSp 膜相比于 QPBAP 随着时间的延长优先达到 PA 的饱和吸收,这说明自由体积的增加有助于降低 PA 在膜内的扩散阻力,增强了 PA 的吸收速率。进一步将摩尔自由体积与饱和 PA 吸收率相关联,如图 4(b)所示,当摩尔自由

体积越大,膜的饱和 PA 吸收率也越大。其中 QBPSp-17% 膜的饱和吸酸率是 QPBAP 的五倍,这是因为 QBPSp 的拓扑结构中具有丰富的微孔结构和大量自由体积,可以容纳更多的 PA 导体。

为了说明在相同 PA 含量条件下,自由体积对膜掺杂 PA 后尺寸稳定性的影响,分别测试了 PA 掺杂水平(ADL)为 6 和 9 条件下不同膜的体积溶胀率。如图 4(c)所示,随着摩尔自由体积的增大,体积溶胀率逐渐减小。以 ADL-6 条件为例,对于摩尔自由体积为 179.68 cm³/mol 的 QBPSp-17% 聚合物膜,其体积溶胀率为 97.8%,相比于摩尔自由体积为 87.54 cm³/mol 的 QPBAP(其体积溶胀

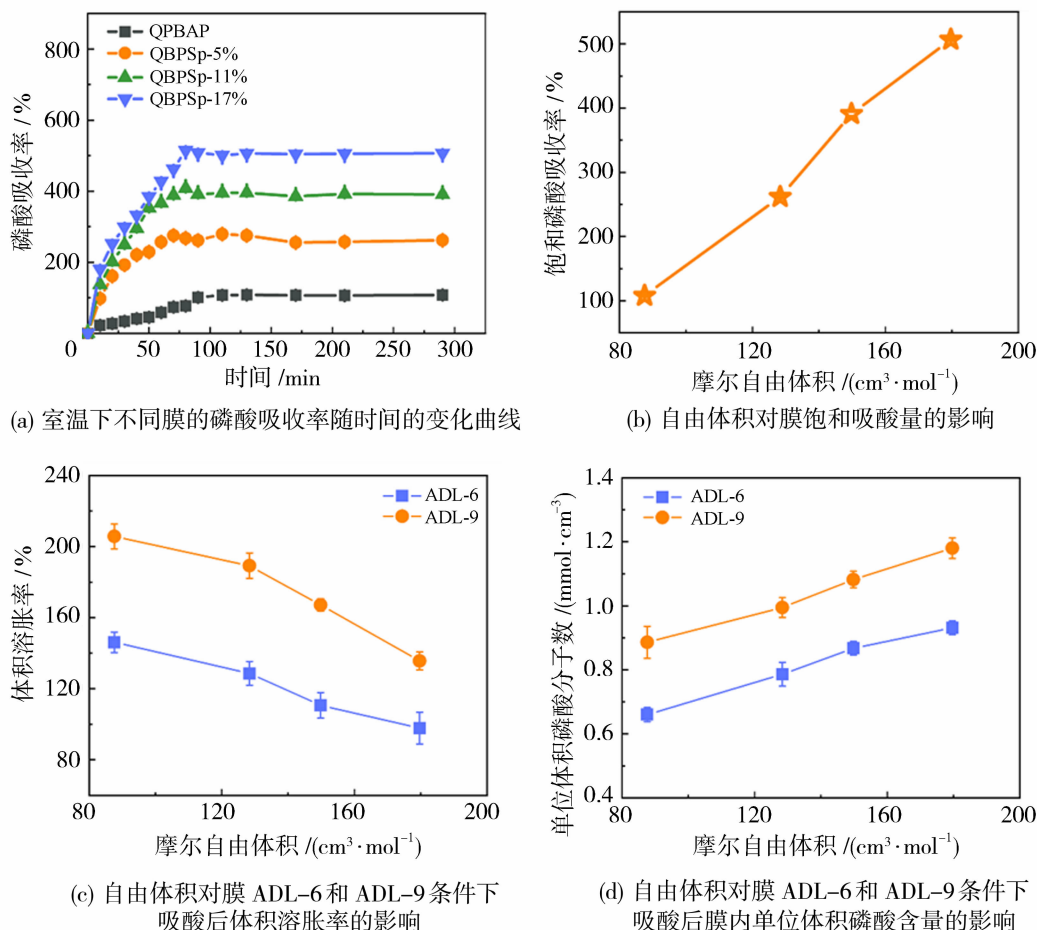


图 4 摩尔自由体积对 QBPSp 聚合物膜磷酸掺杂特性的影响

Fig. 4 Effect of molar free volume on phosphoric acid doping characteristics of the QBPSp polymer membranes

率为 158.3%), 下降了 61.8%。一方面由于这种刚性的 Sp 单元降低了高分子链的运动性; 另一方面聚合物链堆叠产生的高自由体积提供了 PA 容纳的场所, 降低了对聚合物分子间的塑化作用。因此, 如图 4(d) 所示, QBPSp 膜更高的尺寸稳定性也使得其在相同 PA 含量的条件下具有更高的单位体积膜内 PA 分子数。

2.5 磷酸掺杂 QBPSp 膜的机械性能和酸保留能力

PA 掺杂型聚合物膜良好的尺寸稳定性有利于提高其机械性能, 因此, 选择在低 PA 塑化的条件下 (ADL-6), 对所制备的 PA 掺杂膜进行了机械性能测试。如图 5(a) 所示, 随着 Sp 单元含量的增加, 膜的拉伸强度逐渐上升, PA 掺杂 QBPSp-7% 相比 QBAP 的拉伸强度提高 34.7%。这主要是因为 Sp 单元的引入增加了体系中的刚性节点, 从而限制了聚合物分子链的运动能力。当 Sp 单元摩尔分数进一步提高至 17% 时, PA 掺杂的 QBPSp-17% 膜

的拉伸强度相比 QBPSp-11% 并未出现显著提升。同时, 断裂伸长率随 Sp 单元含量的增加而逐渐下降, 这是由于刚性结构使得 QBPSp 分子链缠结能力减弱。为模拟电池组装过程和运行过程中挤压应力对膜所造成的 PA 流失, 测试了不同膜在 2 MPa 挤压应力下的 PA 损失情况。如图 5(b) 所示, 随着膜摩尔自由体积的增大, 挤压应力引起的 PA 损失减小。这归因于 Sp 单元刚性结构的引入一方面提高了聚合物膜的结构强度, 另一方面增加了膜的自由体积, 抑制了吸酸后的膜体积溶胀。

为了进一步评价刚性螺二苈单元对聚合物膜的 PA 保留能力的影响, 测试了苛刻条件下 (80 °C、40 RH%) 聚合物膜的 PA 保留率随时间的变化关系, 结果如图 6 所示。在前 20 h 内, 所有膜材料的 PA 保留率均快速下降, 且随着 Sp 单元比例越高而下降越快, 随后逐渐趋于稳定, QBAP、QBPSp-7%、QBPSp-11% 及 QBPSp-17% 对应平衡后的 PA 保

留率分别为 83.0%、79.9%、77.8%及 71.9%。造成这种现象的原因是,在低温下浓 PA 具有强的吸湿作用,将空气中的水分子引入膜内,导致 PA 挤出膜外而流失^[9]。而 QBPSp 膜 PA 保留率低于 QPBAP膜,且随 Sp 单元比例的增加而降低的可能原因有如下两方面:一是由于 Sp 单元的引入和比

例的增加使得其刚性增强,QBPSp 膜进一步溶胀难度增大,进入膜内的水分子只能将 PA 分子挤出膜外,进而导致刚性越强膜的 PA 保留率越低;二是随着摩尔自由体积的增大,降低了水分子进入膜内的扩散阻力,加速了膜吸收水分子速率和增加了吸收量,进而降低了低温下 PA 的保留率。

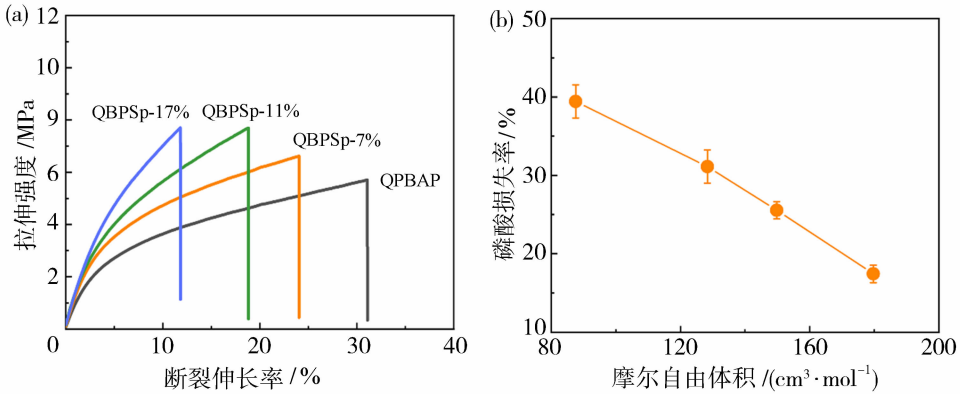


图 5 磷酸掺杂膜(ADL-6)的机械强度及断裂伸长率(a);在 2 MPa 压强挤压下,摩尔自由体积对磷酸掺杂膜(ADL-6)的磷酸损失率的影响(b)

Fig. 5 The mechanical strength and elongation at break of phosphoric acid-doped membranes (under ADL-6 condition) (a); effect of molar free volume on phosphoric acid loss rate of phosphoric acid-doped membranes (under ADL-6 condition) under 2 MPa compression (b)

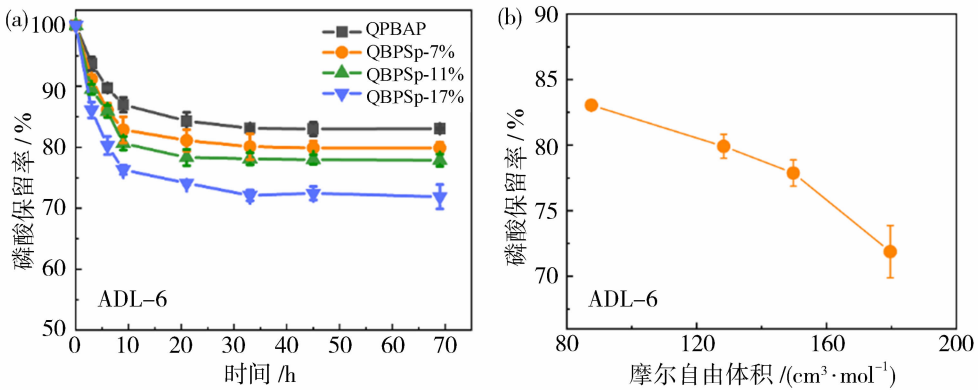


图 6 ADL-6 条件下,PA 掺杂膜的磷酸保留率在 80 ℃、40 RH% 氛围内随时间的变化(a);摩尔自由体积对磷酸流失平衡后磷酸保留率的影响(b)

Fig. 6 Change in phosphoric acid retention rate of phosphoric acid-doped membranes at 80 ℃, 40 RH% over time under ADL-6 condition (a); effect of molar free volume on phosphoric acid retention rate at equilibrium (b)

2.6 磷酸掺杂的 QBPSp 膜的电化学性能

为了揭示自由体积对 PA 掺杂的 QBPSp 聚合物膜电化学性能的影响,测试了 40~180 ℃ 温度范围内无外部加湿条件下 PA 掺杂膜的质子传导率随温度的变化。如图 7(a)和 7(b)所示,所有膜在 ADL-6 及 ADL-9 的条件下,质子传导率均随着温度的提高而出现升高的现象。且 ADL-9 条件下,质子传导率由于膜内存储的更多 PA 导体表现出更

高的水平。其中,对于 PA 掺杂的 QBPSp-17%膜,在 ADL-6、180 ℃ 条件下,质子传导率达到了 98.6 mS/cm,是 QPBAP 膜的两倍以上(38.9 mS/cm)。通过质子传导率随温度的变化,对 40~180 ℃ 阿仑尼乌斯曲线进行拟合,并计算了相应的活化能。如图 7(c)所示,在 PA 掺杂水平较低的条件(ADL-6),PA 掺杂的 QPBAP 膜相比于 QBPSp-x%膜表现出最小的阿仑尼乌斯活化能。这可能是由于螺环

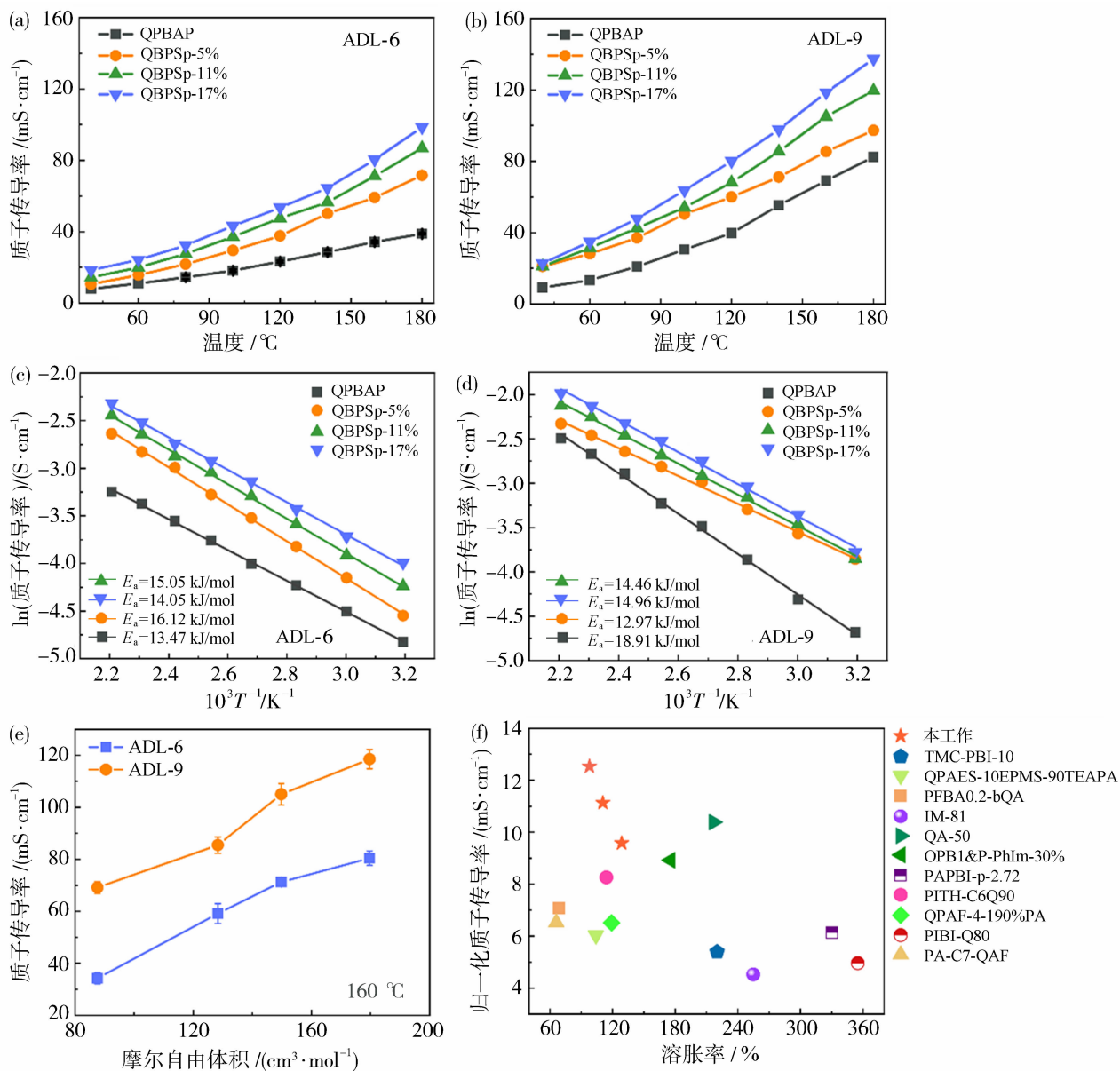


图 7 ADL-6 及 ADL-9 条件下,不同温度下的质子传导率[(a)、(b)]和活化能[(c)、(d)];

ADL-6 及 ADL-9 条件下摩尔自由体积对质子传导率的影响 (e);归一化的质子传导率及溶胀率对比(f)

Fig. 7 Proton conductivity [(a), (b)] and activation energy [(c), (d)] at different temperatures under ADL-6 and

ADL-9 conditions, respectively; effect of molar free volume on proton conductivity (e);

the comparison of normalized proton conductivity and swelling ratio (f)

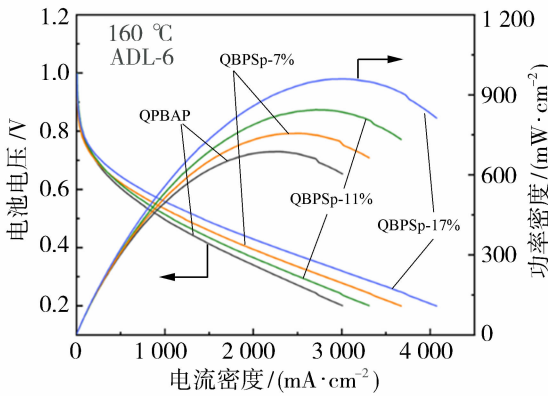
Sp 分子的引入增加了链段刚性,限制了聚合物链的局部运动,质子迁移所依赖的氢键网络重构需要一定的链段协同运动。刚性增强可能使这种重构变得更困难,从而提高质子跳跃的局部能垒^[27]。当 PA 掺杂水平进一步提高后 (ADL-9), PA 掺杂的 QPBAP 膜相比 ADL-6 条件下拟合的活化能反而进一步提高。这可能是由于 PA 对 QPBAP 膜塑化作用进一步增强,链段的剧烈运动扰乱质子的传导

路径与氢键重构。而对于 QBPSp-x%膜,由于 PA 含量的增加,在保持自身链段刚性结构前提下,形成了更为通畅的质子传导路径,因此活化能整体出现了降低的趋势^[28]。进一步地,将摩尔自由体积与质子传导率相关联,结果如图 7(e)所示,质子传导率随摩尔自由体积的增加而提高。这是因为增加的摩尔自由体积提高了相同 PA 含量条件下膜内 PA 的浓度[如图 4(d)所示],有利于构建连续的质子传输

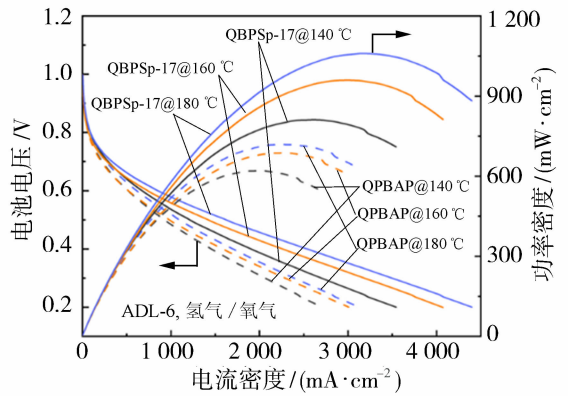
通道,显著提升质子传导率。如图 7(f)所示,将 ADL-6 条件下测得的质子传导率对 ADL 进行归一化后,获得的归一化的质子传导率及溶胀率,与近年来文献发表的 PA 掺杂型离子对膜进行了对比^[8,11,29-36],可以看出制备的 QBPSp-*x*%膜在获得比较高的质子传导率的前提下,仍能够保持较低的溶胀率。该对比进一步说明 Sp 分子的引入能够有效地平衡质子传导率及尺寸稳定性,有利于 QBPSp-*x*%膜在 HT-PEMFCs 中的实际应用。

通过将制备的 ADL-6 的 PA 掺杂 QBPSp 膜组装成膜电极,测试其燃料电池性能,氢气/氧气条件下的极化曲线及功率密度如图 8(a)所示。在 160 °C 下,所有单电池开路电压均超过了 0.95 V,这表明所制备的系列膜材料具有良好的机械强度和低的氢渗透率。质子交换膜的内阻决定了燃料电池的输出性能,在相同膜厚度下,质子传导率的提高有

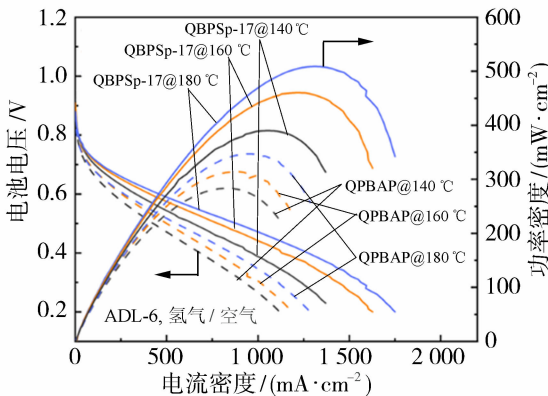
利于降低膜内阻。因此,PA 掺杂的 QBPSp-17%膜表现出最高的放电电流及峰值功率密度(QPBAP: 684 mW/cm²; QBPSp-7%: 755 mW/cm²; QBPSp-11%: 843 mW/cm²; QBPSp-17%: 958 mW/cm²)。除此之外,选择了微孔结构最丰富的 PA 掺杂的 QBPSp-17%膜与 QPBAP 膜在 140 ~180 °C 温度区间进行氢氧条件下电池性能对比。如图 8(b)所示,温度的提高促进了膜质子传导,两种膜电极的峰值功率密度均随着温度的提高而增大。但由于温度的提高对 PA 掺杂的 QBPSp-17%膜质子传导率的提升更加明显,因此 QBPSp-17%膜电极的输出峰值功率密度增长更为显著。具体而言,其功率密度从 810 mW/cm² (140 °C) 提升至 1 059 mW/cm² (180 °C),增幅达 30.7%。相比之下,PA 掺杂的 QPBAP 膜的峰值功率密度仅从 620 mW/cm² (140 °C) 增至 718 mW/cm² (180 °C),



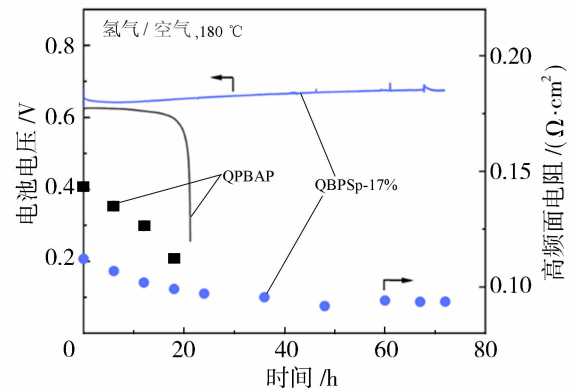
(a) ADL-6 条件下, 磷酸掺杂 QBPSp 膜电极的极化曲线及功率密度 (160 °C, 氢气流速 100 mL/min, 氧气流速 200 mL/min)



(b) ADL-6 条件下, 磷酸掺杂的 QPBAP 和 QBPSp-17% 膜电极在不同温度区间的氢气-氧气极化曲线及功率密度



(c) ADL-6 条件下, 磷酸掺杂的 QPBAP 和 QBPSp-17 膜电极在不同工作温度区间的氢气-空气极化曲线及功率密度 (氢气流速 100 mL/min, 空气流速 200 mL/min)



(d) 180 °C、氢气/空气条件下, 磷酸掺杂的 QPBAP 和 QBPSp-17%膜电极在 0.2 A/cm² 电流密度下的放电电压及高频面电阻

图 8 磷酸掺杂的 QBPSp 聚合物膜燃料电池性能

Fig. 8 Fuel cell performance of phosphoric acid-doped QBPSp polymer membranes

增幅为 15.8%。另外,如图 8(c)所示,本工作也在氢气/空气条件下测试了不同工作温度区间的极化曲线及功率密度。与氢氧条件结果相似,在每个测试温度下 QBPSp-17%膜的电池在氢空操作条件下的性能均优于 QPBAP 膜。例如 180 °C 时,基于 PA 掺杂 QBPSp-17%的 HT-PEMFC 在氢空条件下的峰值功率密度达到了 507 mW/cm²,是 PA 掺杂 QPBAP 膜的 1.45 倍。为了考察 QPBAP 及 QBPSp-17%膜在实际工况下的运行稳定性,在 180 °C 下进行 0.2 A/cm² 恒流放电测试,记录电池电压和高频电阻随时间的变化关系,结果如图 8(d)所示。对于未引入 Sp 刚性基团的 QPBAP 膜的单电池,在放电 20 h 后出现电压快速下降的现象,这可能是由于在高温和 PA 塑化作用下 QPBAP 机械强度快速下降,膜大幅度变薄,面电阻迅速下降,同时氢气渗透严重,导致电池没有开路电压,无法进行放电。而对于 QBPSp-17%膜而言,得益于 Sp 刚性基团的引入,膜的自由体积增大和抗压缩能力增强,在 72 h 的测试时间内表现出更高的放电电压、更低的高频内阻和更好的放电稳定性。

3 结论

本研究设计并合成了含刚性螺二苈单元的季铵化聚二联苯吡啶聚合物膜(QBPSp),通过螺二苈的扭曲结构抑制聚合物分子链的紧密堆积,形成丰富的微孔与更大的自由体积,有效提升了高温质子交换膜的综合性能。螺二苈单元显著提升了聚合物膜的自由体积与微孔结构,其中 QBPSp-17%膜的摩尔自由体积(179.68 cm³/mol)约为不含螺二苈的 QPBAP 膜(87.54 cm³/mol)的两倍,并为 PA 提供了更多的容纳空间,有效抑制了膜的体积溶胀。在相同 PA 掺杂水平下,QBPSp-17%膜在 ADL-6 条件下的体积溶胀率(97.8%)较 QPBAP 膜(158.3%)显著降低,提高了膜尺寸稳定性。另外,聚合物膜自由体积的提升促进了湿度条件下水分的进入与 PA 结合,加快了 PA 的流失速率。但是,螺二苈的引入增强了膜的机械强度和抗 PA 挤压流失能力。在 2 MPa 挤压条件下,随着自由体积增加,膜的 PA 损失率降低。自由体积的增加提高了 PA 在膜内的局部浓度,有利于构建连续质子传输通道,从而显著提升质子传导率。PA 掺杂的 QBPSp-17%膜在 ADL-6、180 °C 条件下质子传导率达 98.6 mS/cm,基于该膜的单电池在氢氧条件下展示出了

1 059 mW/cm² 的峰值功率密度。而且,对比 PA 掺杂的 QPBAP 膜在 180 °C、0.2 A/cm² 放电条件下 20 h 内迅速失效,PA 掺杂的 QBPSp-17%膜在 72 h 的测试时间内表现出更高的放电电压,且无明显衰减。通过引入刚性螺二苈单元调控聚合物自由体积,可在维持良好尺寸稳定性的同时显著提升质子传导率及传导稳定性,为高性能高温质子交换膜的设计提供了新思路。

参考文献:

- [1] Lin J, Wang P, Bin J, *et al.* Achieving 1 060 mW/cm² with 0.6 mg/cm² Pt loading based on imidazole-riched semi-interpenetrating proton exchange membrane at high-temperature fuel cells[J]. *Small*, 2024, 20(29): 2311767.
- [2] Zhu T, Zhu D, Liang J, *et al.* Gel-state polybenzimidazole proton exchange membranes with flexible alkyl sulfonic acid side chains for a wider operating temperature range (25 ~ 240 °C) [J]. *J Energy Chem*, 2023, 85: 91-101.
- [3] Li W, Liu W, Zhang J, *et al.* Porous proton exchange membrane with high stability and low hydrogen permeability realized by dense double skin layers constructed with amino tris (methylene phosphonic acid)[J]. *Adv Funct Mater*, 2022, 33(6): 2210036.
- [4] Zhang L, Liu M, Zhu D, *et al.* Double cross-linked 3D layered PBI proton exchange membranes for stable fuel cell performance above 200 °C[J]. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 3409.
- [5] Li W, Liu W, Jia W, *et al.* Dual-proton conductor for fuel cells with flexible operational temperature[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(14): 2310584.
- [6] Yang X, Feng Z, Alshurafa M, *et al.* Durable proton exchange membrane based on polymers of intrinsic microporosity for fuel cells[J]. *Adv Mater*, 2025, 37(19): 2419534.
- [7] Escorihuela J, Olvera-Mancilla J, Alexandrova L, *et al.* Recent progress in the development of composite membranes based on polybenzimidazole for high temperature proton exchange membrane (PEM) fuel cell applications[J]. *Polym (Basel)*, 2020, 12(9): 1861.
- [8] He D, Liu G, Wang A, *et al.* Alkali-free quaternized polybenzimidazole membranes with high phosphoric acid retention ability for high temperature proton exchange membrane fuel cells [J]. *J Membr Sci*, 2022, 650: 120442.

- [9] Lee A S, Choe Y K, Matanovic I, *et al.* The energetics of phosphoric acid interactions reveals a new acid loss mechanism[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(16): 9867-9876.
- [10] Lee K S, Spendelow J S, Choe Y K, *et al.* An operationally flexible fuel cell based on quaternary ammonium-biphosphate ion pairs [J]. *Nat Energy*, 2016, 1(9): 1-7.
- [11] Jiang J, Li Z, Xiao M, *et al.* Quaternary ammonium-biphosphate ion-pair based copolymers with continuous H⁺ transport channels for high-temperature proton exchange membrane[J]. *J Membr Sci*, 2022, 660: 120878.
- [12] Ma W, Zhao C, Lin H, *et al.* High-temperature water-free proton conducting membranes based on poly (arylene ether ketone) containing pendant quaternary ammonium groups with enhanced proton transport[J]. *J Power Sources*, 2011, 196(22): 9331-9338.
- [13] Zhang J, Zhang J, Bai H, *et al.* A new high temperature polymer electrolyte membrane based on tri-functional group grafted polysulfone for fuel cell application[J]. *J Membr Sci*, 2019, 572: 496-503.
- [14] Liao S, Liu Y, Li L, *et al.* Theoretical framework for confined ion transport in two-dimensional nanochannels [J]. *Nat Commun*, 2025, 16(1): 6675.
- [15] Han Y, Xu F, Ji J, *et al.* Phosphoric acid-doped cross-linked poly(phenylene oxide)-based membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2024, 50: 1417-1426.
- [16] Zhang J, Chen S, Wei H, *et al.* Proton conductor confinement strategy for polymer electrolyte membrane assists fuel cell operation in wide-range temperature [J]. *Adv Funct Mater*, 2023, 33(23): 2214097.
- [17] Guo T, Wang Y, Ju Q, *et al.* Polymers of intrinsic microporosity with alkaline pyrrolidine and piperidine functional groups for high-temperature proton exchange membranes[J]. *J Membr Sci*, 2024, 705: 122881.
- [18] Lu Y, Zhang Z, Wang L, *et al.* Influence of binaphthalene moiety on properties of poly(arylene pyridine) membranes for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Electrochim Acta*, 2025, 513: 145558.
- [19] Cetina-Mancilla E, Olvera L I, Balmaseda J, *et al.* Well-defined, linear, wholly aromatic polymers with controlled content and position of pyridine moieties in macromolecules from one-pot, room temperature, metal-free step-polymerizations [J]. *Polym Chem*, 2020, 11(38): 6194-6205.
- [20] Zhang Q, Zhang Z, Li W, *et al.* The role of anions for phosphoric acid uptake behaviors and electrochemical performance of ion-pair type high-temperature polymer electrolyte membranes[J]. *J Membr Sci*, 2023, 687: 122095.
- [21] Zhao Y H, Abraham M H, Zissimos A M, *et al.* Fast calculation of van der Waals volume as a sum of atomic and bond contributions and its application to drug compounds[J]. *J Org Chem*, 2003, 68(19): 7368-7373.
- [22] Liu W, Bai H, Zhang Q, *et al.* Microscopic insight into phase separation of poly(arylene piperidine)-based high-temperature proton exchange membrane: A molecular simulation study[J]. *J Membr Sci*, 2024, 698: 122616.
- [23] Bayly C I, Cieplak P, Cornell W, *et al.* A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges: The RESP model[J]. *J Phys Chem*, 1993, 97(40): 10269-10280.
- [24] Abraham M J, Murtola T, Schulz R, *et al.* GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers[J]. *SoftwareX*, 2015, 1-2: 19-25.
- [25] Liu W, Chen S, Li W, *et al.* A molecular dynamics study on polybenzimidazole based proton exchange membrane with dual proton conductors[J]. *J Membr Sci*, 2023, 677: 121618.
- [26] ggdh. 用 ztop 构建大分子/聚合物的拓扑文件. 计算化学公社, 2021. <http://bbs.keinsci.com/forum.php?mod=viewthread&tid=24122&highlight=%BE%DB%BA%CF%CE%EF%2B%CD%D8%C6%CB>.
- [27] Herath M B, Creager S E, Kitaygorodskiy A, *et al.* Effect of perfluoroalkyl chain length on proton conduction in fluoroalkylated phosphonic, phosphinic, and sulfonic acids[J]. *J Phys Chem B*, 2010, 114(46): 14972-14976.
- [28] Ji J, Han Y, Xu F, *et al.* Guanidinium/hydroxyl-functionalized polybenzimidazole for high-temperature proton exchange membrane fuel cell applications[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2023, 6(22): 11754-11761.
- [29] Wang J, Jiang H, Xu Y, *et al.* Quaternized poly(arylene ether sulfone) with siloxane crosslinking networks as high temperature proton exchange

- membranes[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 452: 473-480.
- [30] Li X, Zhang B, Wang Z, *et al.* Confined nano-channels incorporated with multi-quaternized cations for highly phosphoric acid retention HT-PEMs[J]. *Small*, 2024, 20(22): 2308860.
- [31] Wang J, Liu G, Wang A, *et al.* Novel *N*-alkylation synthetic strategy of imidazolium cations grafted polybenzimidazole for high temperature proton exchange membrane fuel cells[J]. *J Membr Sci*, 2023, 669: 121332.
- [32] Sun X, Yu H, Guan J, *et al.* The impact of imidazolium with steric hindrance on the dissociation of phosphoric acid and the performance of high-temperature proton exchange membranes[J]. *J Mater Chem A*, 2024, 12(36): 24499-24507.
- [33] Lin J, Wang P, Gao A, *et al.* An imidazole-philic dispersible ionic liquid provides ample proton transport channels and high proton performances for high temperature proton exchange membranes[J]. *Chem Eng J*, 2023, 475: 146146.
- [34] Lyu Z, Zhao N, He M, *et al.* The effect of high-temperature proton exchange membranes with microphase separation structure on phosphoric acid loss[J]. *J Membr Sci*, 2023, 687: 122075.
- [35] Ju Q, Tang H, Chao G, *et al.* Performance and stability of ether-free high temperature proton exchange membranes with tunable pendent imidazolium groups[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(47): 25295-25306.
- [36] Kim Y S. Polymer electrolytes with high ionic concentration for fuel cells and electrolyzers[J]. *ACS Appl Polym Mater*, 2021, 3(3): 1250-1270.

Synthesis and properties of spirobifluorene-modified quaternized poly(biphenyl pyridine) high-temperature proton exchange membranes

ZHANG Qi, ZHANG Zhenguo, LIU Wen, LI Wen,
WANG Lele, LU Shanfu, XIANG Yan

(Beijing Key Laboratory of Bio-inspired Energy Materials and Devices, School of Energy and Power Engineering, Beihang University, Beijing 102206, China)

Abstract: High-temperature proton exchange membrane fuel cells are highly promising energy conversion devices, whose performance critically depends on membrane material properties. Quaternized ion-pair membranes exhibit high phosphoric acid (PA) uptake and good proton conductivity, but excessive doping typically induces over-swelling, compromising dimensional stability and mechanical performance. To address this issue, this study designed a quaternized ion-pair polymer (QBPSp) membrane based on poly(diphenyl pyridine) containing rigid spirobifluorene units. Experimental results demonstrated that spirobifluorene incorporation created 0.5 ~ 0.8 nm micropores, with molar free volume increasing proportionally with spirofluorene content. Phosphoric acid doping tests revealed that enhanced free volume reduced volumetric swelling ratio, elevated acid concentration per unit volume, and minimized acid loss under compressive stress. Conductivity measurements confirmed that proton conductivity under anhydrous conditions from 40 to 180 °C improved with expanding free volume. Notably, the QBPSp-17% membrane achieved a proton conductivity of 98.6 mS/cm at 180 °C under anhydrous conditions, enabling a fuel cell peak power density of 1.059 mW/cm² at the same temperature. Under the current density of 0.2 A/cm², no significant voltage decay was observed during the 72-hour test. This work demonstrates that regulating membrane free volume through rigid spirobifluorene incorporation provides an effective strategy for simultaneously enhancing dimensional stability and proton conductivity in high-temperature proton exchange membranes.

Key words: high-temperature proton exchange membrane fuel cell; ion-pair membrane; free volume; swelling; proton conductivity