

研究报告

聚苯并咪唑纳米纤维高温燃料电池膜 制备及性能研究

程艳慧¹, 王丽华^{2*}, 仇智², 韩旭彤^{1*}

(1. 天津工业大学, 材料科学与工程学院, 天津 300387;
2. 中国科学院化学研究所, 极端环境高分子院重点实验室, 北京 100190)

摘要: 磷酸(PA)掺杂聚苯并咪唑(PBI)高温质子交换膜在高温燃料电池(HT-PEMFC)应用中面临着PA流失与机械强度下降的难题,本研究以静电纺丝技术制备的PBI纳米纤维为骨架,经交联填孔制备具有高PA吸收率、低溶胀率的新型PBI纳米纤维高温膜(PBI-PNF)。其充分掺杂PA后,仍可保持优异的力学性能。研究表明,PBI-PNF20膜的PA吸收率为499.17%,PA溶胀率为35.44%,掺杂PA后拉伸强度为17.33 MPa。200 °C下质子电导率和功率密度峰值分别可达173 mS/cm和522 mW/cm²,而PA流失率在160 °C经168 h后仅为17.5%。本研究为开发兼具高质子电导率、优异尺寸稳定性的高温质子交换膜提供了有效策略。

关键词: 高温质子交换膜燃料电池; 聚苯并咪唑; 静电纺丝; 质子交换膜; 纳米纤维

中图分类号: TQ317; TB383; TM911.4 **文献标志码:** A

文章编号: 1007-8924(2026)02-0001-12

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.02.001

质子交换膜燃料电池作为一种高效、清洁的能源转换技术,在固定电站和交通运输领域展现出广阔的应用前景^[1-3]。其中,工作在120~200 °C高温区间的高温质子交换膜燃料电池具有诸多显著优势,如反应速率快、对燃料中CO杂质的耐受性强,以及无需复杂的水热管理系统等^[4]。然而,实现高温运行的核心挑战在于开发一种能在无水条件下依然保持高质子电导率、优异热稳定性和机械稳定性的质子交换膜^[5-6]。

在众多候选材料中,磷酸(PA)掺杂的聚苯并咪

唑(PBI)膜因其在无水环境下卓越的质子传导能力和固有的高热稳定性,被公认为是最具前景的高温质子交换膜(HT-PEM)材料之一^[7-9]。PBI基质子传导机制主要依赖于掺杂的磷酸分子,通过氢键网络实现质子的跳跃式传输^[10-11]。理论上,膜的质子电导率与磷酸掺杂水平呈正相关,因此,获得高质子电导率的关键在于实现膜本身的高PA吸收率^[12]。然而,这一目标的实现面临着严峻挑战。传统溶液浇铸法制备的致密PBI膜在追求高PA掺杂水平时,会暴露出两个不可避免的弱点:首先,大量PA

收稿日期: 2025-12-08; 修改稿收到日期: 2026-01-09

基金项目: 国家重点研发项目(2023YFB4006200)

第一作者简介: 程艳慧(2000-),女,山东德州人,硕士研究生,研究方向为高温质子交换膜。*通讯作者,王丽华,E-mail: wanglh@iccas.ac.cn; 韩旭彤,E-mail: hanxutong@tiangong.edu.cn

引用本文: 程艳慧,王丽华,仇智,等. 聚苯并咪唑纳米纤维高温燃料电池膜制备及性能研究[J]. 膜科学与技术,2026,46(2):1-12.

Citation: Cheng Y H, Wang L H, Qiu Z, et al. Preparation and characterization of PBI nanofiber membranes for high-temperature PEMFCs[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(2): 1-12.

分子的嵌入会作为增塑剂,严重削弱 PBI 分子链间的相互作用,导致膜的力学性能急剧下降,表现为强度与模量的显著丧失,使其在电池组装与运行中极易损坏;其次,PA 的吸入必然伴随膜的严重溶胀,甚至发生形变,这不仅会破坏膜电极的结构完整性,在启停循环中更易因应力疲劳而导致失效,而且高溶胀率也加剧了 PA 在运行过程中的流失,进一步制约了电池的长期稳定性^[13-15]。为打破这一瓶颈,研究者尝试交联^[16-17]、共混^[18]、引入无机填料^[19-20]等多种策略,传统的共混或填料掺杂方法往往难以同时解决高磷酸掺杂下的溶胀、酸流失和力学下降等多重问题。近年来,静电纺丝技术为这一问题的解决提供了新思路。该技术能够制备出具备高比表面积、三维互联孔隙结构和优异力学完整性的纳米纤维膜。Jahangiri 等^[21]系统研究了 PA 掺杂量对 PBI 纳米纤维膜性能的影响规律,随着 PA 浸泡时间延长至 24~96 h,膜发生显著溶胀,纤维平均直径增大两倍并呈现各向异性特征。膜的拉伸强度随 PA 掺杂量增加而提高,但断裂伸长率相应降低。当浸泡时间达到 72 h 时,纤维膜获得 123 mS/cm 的最佳质子电导率。Gao 等^[22]提出了一种基于静电纺丝聚偏二氟乙烯(PVDF)纳米纤维结合共价有机框架的新方法,制备出具有连续质子传导通道的复合膜。该膜在 120 °C 无水条件下质子电导率达 164 mS/cm,并展现出优异的燃料电池性能(峰值功率密度 326.5 mW/cm², 120 °C)。因此,本研究提出“静电纺丝-交联-填孔”方法,制备出的复合膜可以通过静电纺丝构建高孔隙骨架以实现高效质子传输,交联处理赋予刚性以抵抗溶胀,填孔则形成致密阻隔层以抑制气体渗透和磷酸流失。这种分步构建多级结构的策略,有希望实现性能的协同提升。

本研究通过系统优化 PBI 静电纺丝工艺(纺丝溶液浓度、电压及推进速度),成功制备出直径均一、表面光滑无串珠的 PBI 纳米纤维。接着用对苯二甲酰氯对纳米纤维膜进行交联,构建耐溶剂化的三维网络,该稳定骨架可有效抵抗磷酸引发的溶胀应力,从而实现膜的低尺寸溶胀。进一步,将 PBI 稀溶液浇铸在交联膜表面形成致密表层,最终构筑兼具内部贯通纺丝结构与优异气体阻隔功能的 PBI 高温质子交换复合膜。该复合膜在充分吸收 PA 后,仍能保持优异的机械性能,为高温质子交换膜在实际工况下的长期稳定运行提供了关键

材料基础。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

3,3'-二氨基联苯胺(DAB),江西派铂科技有限公司;七水硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、间苯二甲酸(IPA)、多聚磷酸(PPA)、磷酸(PA)、过氧化氢(H_2O_2),国药集团化学试剂有限公司;碳酸氢钠(NaHCO_3),上海麦克林生化科技股份有限公司; N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、 N,N -二甲基乙酰胺(DMAc)、对苯二甲酰氯(TCl)、四氢呋喃(THF),天津康科德科技有限公司。以上试剂直接使用。

静电纺丝机(FM-1012),北京富友马科技有限公司;红外光谱仪(VERTEX 70v),德国布鲁克公司;核磁共振波谱仪(AVANCE III HD),德国布鲁克公司;扫描电子显微镜(S-4800),日本日立公司;热失重分析仪(TG209F1),德国 NETZSCH 公司;万能拉力机(INSTRON3365),美国 TA Instruments 公司;电化学工作站(CHI-660E),上海辰华仪器有限公司;电池测试系统(LANDCT2001A),武汉蓝电电子股份有限公司;脱泡机(TP-2),北京东方泰阳科技有限公司。

1.2 PBI 静电纺丝膜的制备

实验室自制 PBI 聚合物按文献方法合成:将 25 g PPA 加入到一个 250 mL 的三口烧瓶中,在 N_2 保护下于 140 °C 搅拌 30 min。然后加入 1 g DAB 并搅拌至溶解。接着加入 0.76 g IPA,将反应温度升至 170 °C 并保持 4 h。随后在 200 °C 继续反应 4 h 后停止。将所得的深棕色黏稠溶液缓慢倒入去离子水中。静置一段时间后,加入 10%(质量分数)的碳酸氢钠水溶液经多次洗涤后洗至中性,然后放入 60 °C 烘箱 12 h,得到 PBI 聚合物^[23-24]。将 PBI 粉末加入到一定量的 DMAc 溶液中,80 °C 下搅拌溶解 8 h,经过滤脱泡后待用。采用静电纺技术制备 PBI 纳米纤维膜[图 1(a)],调控纺丝液固含量、电压和推进速度等纺丝参数。纺丝环境温度为 50 °C、相对湿度为 40%~50%,接收距离为 15 cm。将最佳纺丝工艺下的静电纺丝膜命名为 PNF。

1.3 PBI 静电纺丝交联复合膜的制备

根据文献的方法^[25],如图 1(b)所示,将 PNF 浸泡在浓度为 0.1 mol/L 的 TCl/THF 溶液中,超声 30 min。为了获得不同程度的交联度,浸泡时间从 4 h 到 32 h 不等。浸泡一定时间后,将 PNF 从溶液

中取出,洗涤 3 次,在 60 °C 的真空烘箱中烘干。将交联后的 PNF 命名为 PNF_x,其中 x 代表交联时间(以 h 为单位)。由于交联 20 h 的 PNF 膜具有最佳的交联程度,后续步骤只选取 PNF₂₀ 膜。如图 1

(c)所示,将交联后的纺丝纤维毡平铺于培养皿中,用质量分数 2% 的 PBI 溶液浇铸在 PNF₂₀ 膜的其中一侧,并置于 80 °C 的烘灯下干燥,获得一侧表面致密的 PBI 静电纺丝膜,命名为 PBI-PNF₂₀。

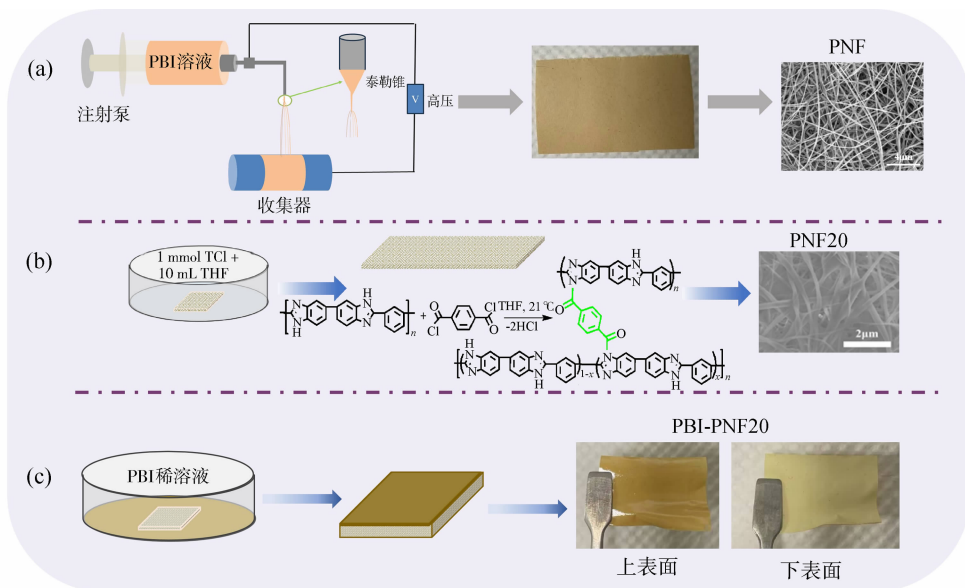


图 1 复合膜制备流程图

Fig. 1 Fabrication process of PBI-PNF composite membrane

1.4 表征与测试

通过红外光谱分析 PNF_x 交联是否成功,红外光谱仪波数范围 2 000 ~ 400 cm^{-1} ,分辨率为 1 cm^{-1} 。采用扫描电子显微镜对静电纺丝膜及其交联复合膜表面和断面进行扫描,观察与分析膜的微观形貌。在室温下,使用万能拉力机以 10 mm/min 的拉伸速率测量膜的机械强度,所测样品的规格为 1 cm × 5 cm,2 个夹具之间的距离为 2.5 cm,每种样品平行测 3 次,取其平均值。膜样品的热稳定性用热重分析仪进行测定,测试过程在氮气气氛下以 10 °C/min 的升温速率进行,观察薄膜样品从室温到 810 °C 的失重^[26]。

吸水率和溶胀率:将薄膜样品在 60 °C 的真空烘箱中充分干燥,然后裁剪一定尺寸的薄膜样品,称其质量并记录其体积。将膜样品浸入 25 °C 的去离子水中,24 h 后取出膜样品,并用吸水纸轻轻擦拭表面上残留的水,称其质量然后记录其体积^[26]。质子交换膜的吸水率(WU)可根据式(1)计算,溶胀率(AS)可根据式(2)计算。

$$\text{WU} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{AS} = \frac{V_2 - V_1}{V_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中: W_1 和 W_2 分别为膜浸泡水前后的质量,g; V_1 和 V_2 分别为膜浸泡水前后的体积, cm^3 。

PNF 膜的交联程度可按照文献方法测试凝胶含量^[27]来表征。PNF_x 初始质量记为 M_1 ,将 PNF 在 80 °C 的 DMAc 中浸泡 12 h 后,剩余的不溶性凝胶在 60 °C 真空下干燥 12 h,称量测定其质量,记为 M_2 。凝胶含量(W_{gel})由式(3)计算:

$$W_{\text{gel}} = \frac{M_2}{M_1} \times 100\% \quad (3)$$

式中: M_1 和 M_2 分别是浸泡 DMAc 前后膜的质量,g。

PA 吸收率和 PA 溶胀率:掺杂磷酸前,测量干膜的体积(V_{dry})和质量(W_{dry}),将膜依次浸泡在 85%(质量分数)的 PA 中 80 °C 下 1 h、100 °C 下 10 h。擦除表面附着的磷酸,再次测量并记录掺杂磷酸后的体积(V_{acid})和质量(W_{acid})。根据式(4)、式(5)计算 PA 吸收率和 PA 溶胀率:

$$\text{PA 吸收率} = \frac{W_{\text{acid}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (4)$$

$$\text{PA 溶胀率} = \frac{V_{\text{acid}} - V_{\text{dry}}}{V_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (5)$$

式中: W_{dry} 和 W_{acid} 分别是膜浸泡 PA 前后的质量,g; V_{dry} 和 V_{acid} 分别是膜浸泡 PA 前后的体积, cm^3 。

磷酸吸附比:将 1 cm × 4 cm 膜浸酸后称重得到

W_{PA} , 以甲基橙为指示剂, 用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液滴定酸掺杂后的膜样品, 根据式(6)计算磷酸吸附比(ADL):

$$ADL = \frac{V_{NaOH} \times C_{NaOH} \times M_w}{E_{quiv,mol} \times W_{PA}} \quad (6)$$

式中: W_{PA} 为吸酸后膜的质量, g; V_{NaOH} 为使用 0.1 mol/L NaOH 溶液的体积, cm^3 ; M_w 为所有聚合物重复单元的平均分子量, g/mol; $E_{quiv,mol}$ 为酸当量。

质子电导率: 通过四电极法测试, 取 1 cm × 3 cm 的膜样条, 将膜安装到测试仪器上, 测试膜截面方向的阻抗, 测试温度范围为 80~200 °C, 通过加热空气的方法达到无水氛围进行测试。按式(7)计算质子电导率(σ , mS/cm):

$$\sigma = \frac{L}{RWd} \quad (7)$$

式中: L 为两电极之间的距离, cm; W 和 d 分别表示膜的宽度和厚度, cm; R 为电化学工作站所测出的面电阻, Ω 。

氧化稳定性: 用含有 4 mg/L Fe^{2+} 和 3% (质量分数) H_2O_2 的芬顿(Fenton)试剂测试。先将膜样品(2 cm × 2 cm)置于去离子水中洗涤, 除去其中的可溶性杂质。再将试样浸没在 80 °C 的 Fenton 试剂中。每 24 h 将试样取出, 于 60 °C 真空烘箱烘干后记录其质量的改变, 测完质量后清洗样品瓶移入新的芬顿(Fenton)试剂再次进行测试。

PA 保留率: 分别在 80 °C、40% 相对湿度和 160 °C、0% 相对湿度下, 通过计算 PA 的残留质量来评估膜的 PA 保留率。记录原始干膜(W_a)和磷酸浸泡膜(W_d)的质量。将膜(2 cm × 2 cm)置于 80 °C、40%RH 和 160 °C、0%RH 下, 每 12 h 取出一次记录重量(W_i)。通过式(8)计算 PA 留存率。

$$PA \text{ 保留率} = \frac{W_i - W_a}{W_d - W_a} \times 100\% \quad (8)$$

式中: W_a 、 W_d 分别是膜掺杂 PA 前后的质量, g; W_i 是浸泡 PA 的膜高温处理一段时间的质量, g。

本研究中的膜电极是将 Pt/C 催化剂[Heesen, HPT040, 40%Pt(质量分数), 0.234 4 g]和聚四氟乙烯乳液[PTFE, Heesen, 30%(质量分数), 0.195 2 g]混合在去离子水(1.2 mL)和异丙醇(5 mL)中。将这种浆液在超声波下分散, 密封在瓶子中搅拌以备后续使用。然后, 将制备好的油墨沉积在碳化纸(HCP120)上, 得到有效面积为 4 cm^2 、铂负载量为

1 mg/cm^2 的气体扩散电极(GDE), 浆料及最终催化层中均未额外添加磷酸或其他含磷物质。膜电极的制备是用两片碳纸电极, 将 PA 掺杂后的膜样品夹在中间, 形成类似三明治结构, 无需热压, 将其安装在图 2 类似装置上进行测试。利用 Arbin 公司的电池测试装置 BT-5HC 记录单电池的极化曲线和内阻。测试过程中, 阳极通入 200 sccm 的干燥氢气(由 QL-500 氢气发生器制备), 阴极通入 200 sccm 的干燥氧气, 无需额外的气体加湿系统。在确定电池性能前, 需将装配好的单电池在测试条件下稳定 2 h, 待测试条件稳定后开始测试^[20]。

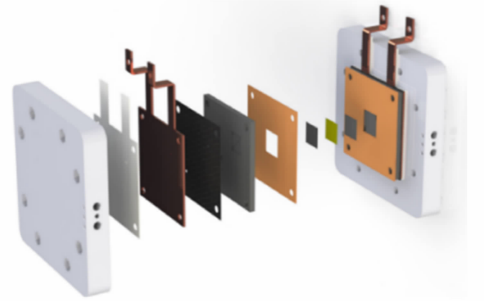


图 2 高温质子交换膜燃料电池的结构图^[20]

Fig. 2 Structural illustration of HT-PEMFC^[20]

2 结果与讨论

2.1 静电纺丝工艺探讨

静电纺丝过程中影响纳米纤维形貌的因素有很多, 如纺丝液固含量、电压、推进速度、溶剂性质和接收距离等^[28]。纺丝液的固含量是影响分子链在溶液中缠结的决定性因素。如图 3(a)所示, 当固含量为 10% (质量分数, 下同) 时, 只能获得聚合物珠粒。这是因为溶液射流在静电纺丝中受力拉伸, 分子链没有缠结或缠结度不够, 发生断裂。固含量为 12% 时, 珠粒消失, 获得无串珠的均匀纤维。随着固含量增加到 14%, 纤维直径增加。电压是静电纺丝过程中重要参数之一, 并对获得的纤维形貌结构有一定影响。只有施加在聚集体流体上的电压超过临界电压, 电荷斥力大于表面张力, 纺丝过程才能顺利进行。一般来说, 电压越高, 电场力越强, 溶液受到的拉伸力就越大, 能让纤维变得更细; 当施加电压过大时, 射流会不稳定, 会使丝粗细不均。当电压为 15 kV 时, 获得的丝最佳。推进速度会影响泰勒锥的状态: 推进速度偏低, 射流不稳定; 推进速度偏高, 泰勒锥发生跳动, 进而影响纤维的形貌结构。当流速过快, 因为来不及被电场拉伸, 纤维直径较大, 甚

至会出现滴液现象;当推进速度为 0.2 mL/h 时,纺出的纤维比较均匀,大于 0.2 mL/h 时纺丝纤维变粗甚至有液滴滴出。通过静电纺丝制备 PBI 纳米纤维,

当纺丝溶液 PBI 固含量为 12%、电压为 15 kV、推进速度为 0.2 mL/h 时,得到的 PBI 纳米纤维表面光滑无串珠,纤维直径分布均匀,约为 225 nm[图 3(b)]。

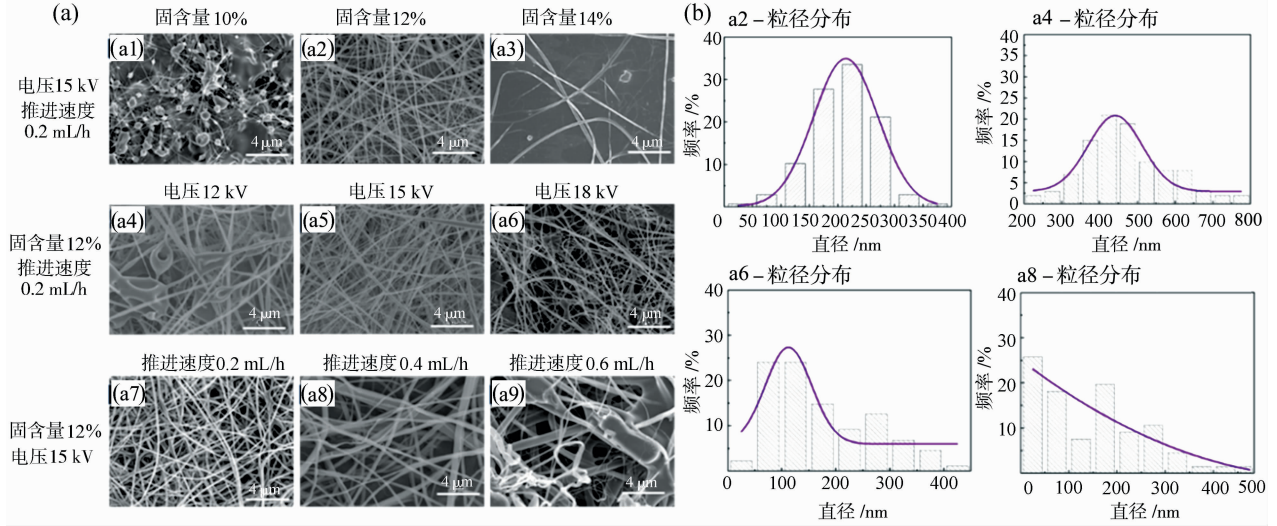


图 3 不同纺丝工艺下的 PBI 纳米纤维膜的 SEM(a); 几种 PBI 纳米纤维膜的粒径分布(b)

Fig. 3 SEM images of PBI nanofiber membranes prepared by different spinning processes(a); the corresponding particle size distributions of the PBI nanofiber membranes (b)

2.2 静电纺丝交联膜表征

PBI 具有优异的热稳定性,玻璃化温度为 400 °C 以上,无法通过热压使纺丝致密化成膜,因此对纤维间隙进行交联来提高其致密性和耐溶剂性^[29],而交联程度的大小对致密性有很大影响,图 4(a)总结了交联时间对 PNF_x 膜交联度的影响。当交联时间为 4 h,PNF₄ 膜的凝胶含量只有 35.90%;随着交联时间延长到 20 h,PNF₂₀ 的凝胶含量高达 92.86%。由图 4(a)可见,交联时间达到 20 h 后,凝胶含量的增长已趋于平缓。延长至 24 h 虽能带来小幅提升,但增幅有限。从制备效

率角度考虑,20 h 可视为本体系较优的交联时间。图 4(b)为交联前后膜的 FTIR 图,由谱图分析可知,PNF_x 膜在 1 262 cm⁻¹ 处出现新的特征峰,对应叔胺键的 C-N 峰,证实 TCl 与 PBI 发生交联反应。此外,相较于未交联 PNF 膜位于 1 614 cm⁻¹ 处的特征峰,交联后该特征峰发生蓝移,证明酰胺基团的 C=O 键的引入,并且峰随时间延长蓝移更明显,表明交联时间越长交联度越高^[25]。如图 4(c)所示,当交联时间由 0 h 到 12 h、20 h 和 32 h 时,可以明显观察到交联结构的存在,并且时间越长交联结构越明显。

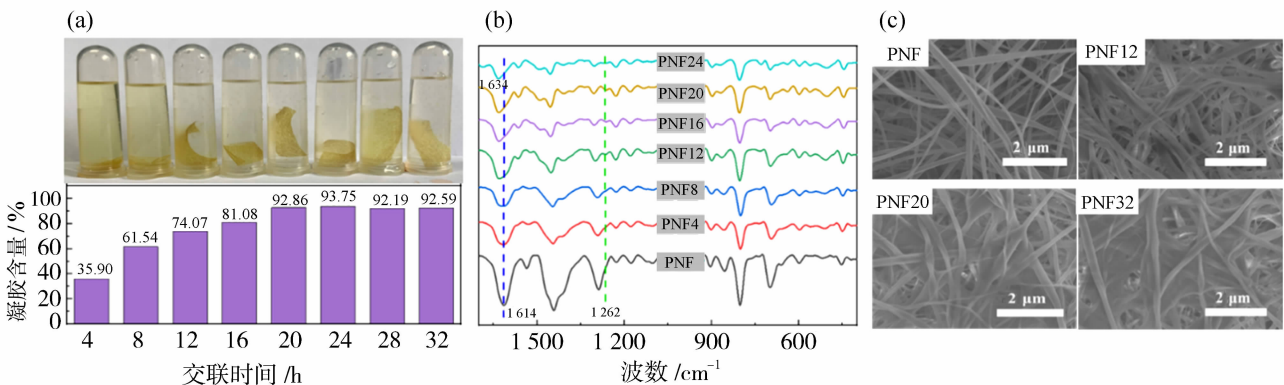


图 4 PNF_x 膜的交联度(a),红外(b)和 SEM(c)

Fig. 4 Crosslinking degree (a), FTIR spectra (b) and SEM images (c) of the PNF_x membranes

2.3 微观结构表征

用 SEM 对 PBI、PNF、PNF20、PBI-PNF20 膜的微观结构进行表征(图 5),由图可见,PBI 致密膜表面光滑无瑕疵,PNF 膜纤维直径分布比较均匀,PNF20 具有明显的交联结构,结合图 4(c)及图 5 可

以看出,交联后纤维间结点增多、连接更紧密,形成了稳定的多孔骨架。PBI-PNF20 膜上表面致密无缺陷,下表面有孔洞存在,断面可观察到膜内仍然保留着完整的纺丝结构,这种特殊结构可使膜具有较高的离子选择性。

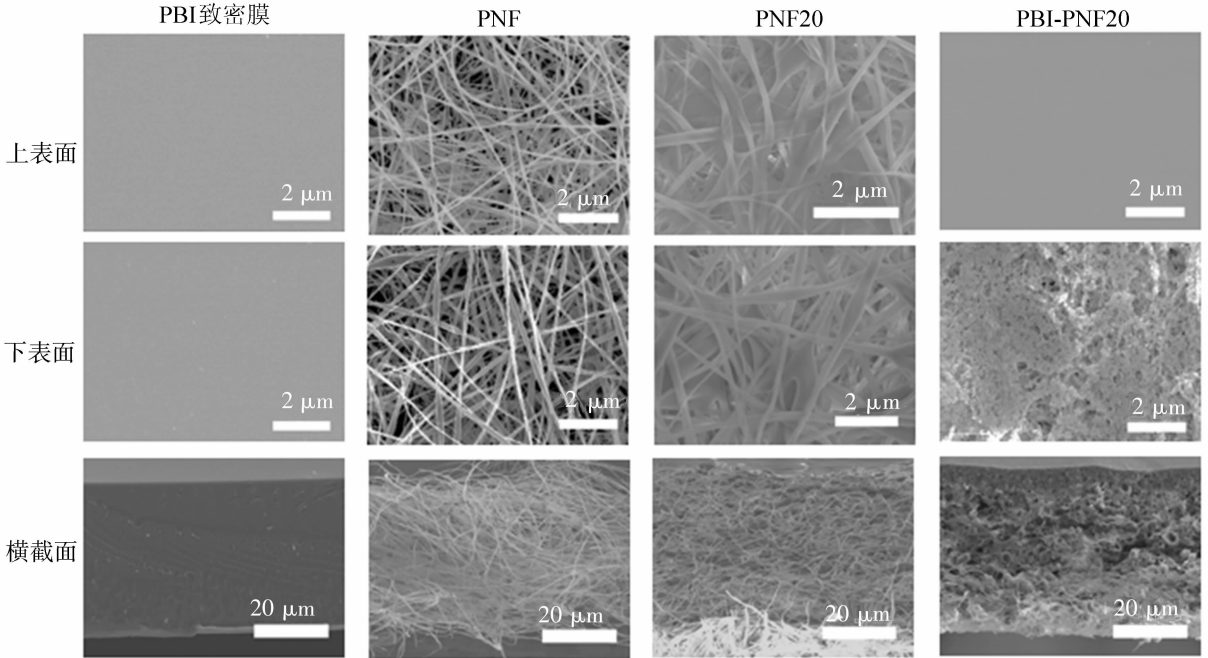


图 5 PBI 致密膜、PNF 膜、PNF20 膜、PBI-PNF20 膜的微观表征

Fig. 5 Microscopic characterization of the PBI dense membrane, PNF membrane, PNF20 membrane and PBI-PNF20 membrane

2.4 吸水率、溶胀率、PA 吸收率及 PA 溶胀率

表 1 为各种膜的吸水率、溶胀率、PA 吸收率及 PA 溶胀率等指标。由表 1 可知,与传统 PBI 致密膜的极高 PA 溶胀率(280.22%)相比,所有 PBI 纳米纤维膜(包括 PNF、PNF20 及 PBI-PNF20)均展现出极低的 PA 溶胀率(35.44%~50.31%)。表明由交联构建的三维纳米纤维刚性骨架是抑制溶胀的关键,能够有效抵抗因磷酸分子嵌入而产生的溶胀应力。同时 PBI-PNF20 膜的 PA 吸收率

(499.17%)高于 PBI 致密膜(380.15%),其磷酸掺杂水平 ADL 值可达 19.57,仍保持在较高水平。表明 PBI-PNF20 膜成功实现了高 PA 吸收率与低 PA 溶胀率,解决了传统 PBI 膜高溶胀的难题。结合图 4(c)和图 5 可知,交联点在纤维间形成的共价连接,显著增强了网络骨架的刚性。当 PA 分子渗入膜内时,该刚性骨架能够有效抵抗由此产生的溶胀应力,构建高速质子传输通道的同时,最大限度抑制尺寸形变。

表 1 PBI 致密膜、PNF 膜、PNF20 膜、PBI-PNF20 膜的吸水吸酸率

Table 1 Water and PA uptake of the PBI dense membrane, PNF membrane, PNF20 membrane and PBI-PNF20 membrane

样品	原始膜厚/ μm	吸水率/%	溶胀率/%	PA 吸收率/%	PA 溶胀率/%	ADL
PBI 致密膜	52 \pm 5	24.24	30.63	380.15	280.22	9.35
PNF	54 \pm 5	281.13	22.34	578.13	50.31	24.50
PNF20	63 \pm 5	263.58	19.44	554.66	39.75	23.55
PBI-PNF20	65 \pm 5	236.79	16.29	499.17	35.44	19.57

2.5 机械性能

良好的机械强度对于 HT-PEM 电池的长期运行非常重要,图 6 为各类膜掺杂 PA 前后的机械性

能。PBI 致密膜的拉伸强度为 32.11 MPa,而 PNF 膜的拉伸强度只有 7.09 MPa,这是由于纺丝纤维直径约 225 nm,其力学性能较差。经过交联后,纺丝

结构变得更加紧密,PNF20 膜的力学性能得到提高。PBI-PNF20 复合膜的拉伸强度继续提高至 20.72 MPa,在吸收磷酸后仍保持 17.33 MPa 的强

度,说明后续的 PBI 填充步骤可以增强纳米纤维之间的作用力,有效解决了高 PA 掺杂后力学性能急剧下降的难题。

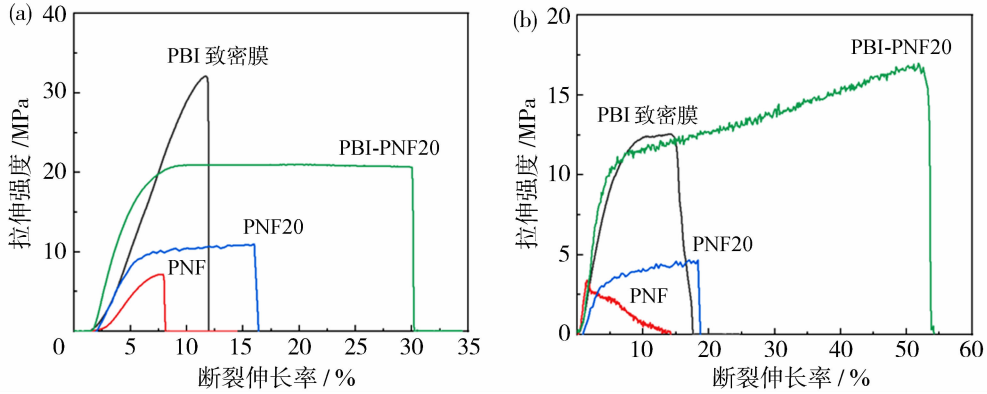


图 6 PBI 致密膜、PNF 膜、PNF20 膜、PBI-PNF20 膜的拉伸应力应变曲线;PA 掺杂前(a)和 PA 掺杂后(b)
Fig. 6 The tensile stress-strain curves of PBI dense membrane, PNF membrane, PNF20 membrane and PBI-PNF20 membrane; un-doped (a) and PA-doped (b)

2.6 PA 保留率和质子电导率稳定性

图 7 为各类膜的磷酸保留率和质子电导率稳定性,图 7(a)、7(b)表明,PBI-PNF20 复合膜在 80 °C、

40%RH 下 168 h 后 PA 保留率可达 76.3%,160 °C 下 168 h 后 PA 保留率为 82.5%,显著高于传统致密膜及未填充的静电纺丝膜。此外,对 PBI 致密膜

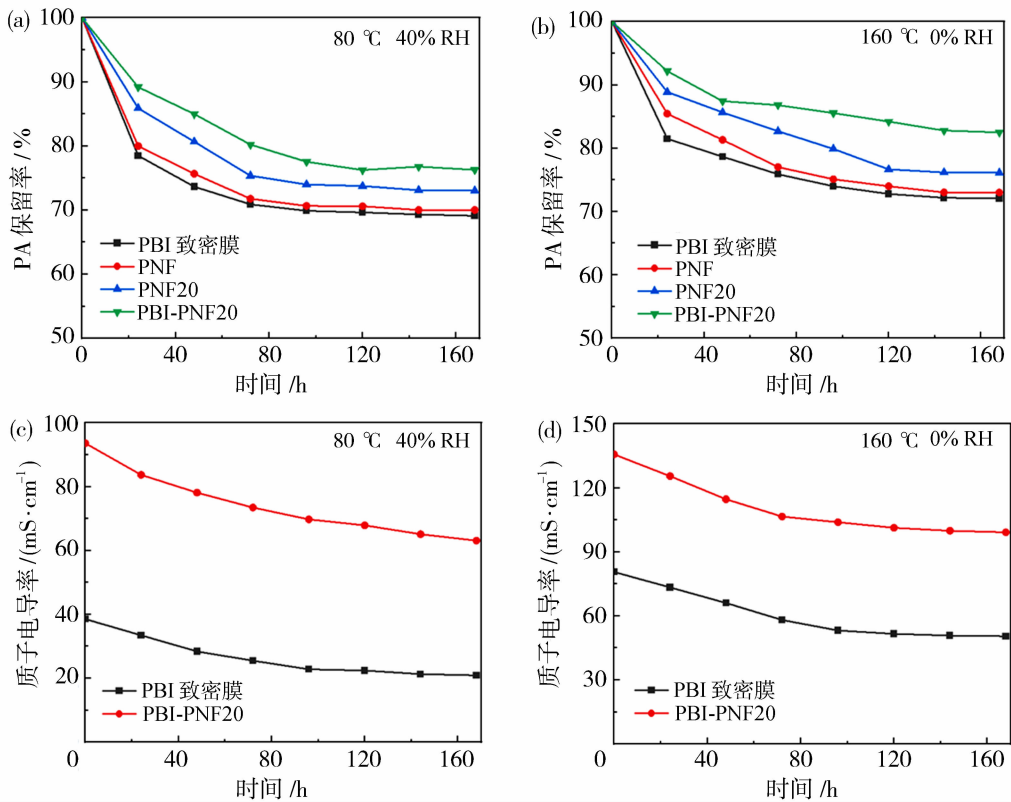


图 7 PBI 致密膜、PNF 膜、PNF20 膜、PBI-PNF20 膜的 PA 保留率[(a)和(b)];
PBI 致密膜、PBI-PNF20 膜的质子电导率稳定性[(c)和(d)]

Fig. 7 PA retention rates of PBI dense membrane, PNF membrane, PNF20 membrane and PBI-PNF20 membrane [(a) and (b)]; the proton conductivity stability of PBI dense membrane and PBI-PNF20 membrane [(c) and (d)]

和 PBI-PNF20 膜的电导率稳定性进行了表征,结果如图 7(c)、7(d) 所示。可看出随着时间的延长, PBI 致密膜和 PBI-PNF20 膜电导率均呈现下降趋势。在 80 °C、40% RH 下 168 h 后, PBI 致密膜和 PBI-PNF20 膜的电导率分别下降 44.3% 和 31.9%, 在 160 °C、0% RH 下 168 h 后, PBI 致密膜和 PBI-PNF20 膜的电导率分别下降 37.3% 和 26.5%。实验结果表明 PBI-PNF20 膜的电导率稳定性优于 PBI 致密膜。结合图 4(c) 和图 5 可以看出, 交联不仅稳定了孔隙结构, 还可以通过稳定的纳米级孔隙增强 PA 与纤维表面的相互作用力; 另一方面, 交联点本身及后续填充的 PBI 物理阻塞了 PA 的快速扩散通道, 使其迁移路径更加曲折, 从而提升 PA 在膜内的保留能力。结合表 1 的结果, 再次证明 PBI-PNF20 复合膜成功解决了高磷酸掺杂

导致的高 PA 流失率的难题, 为其在高温质子交换膜燃料电池中的实际应用提供了保证。

2.7 热稳定性及氧化稳定性

图 8 为各类膜的热稳定性和氧化稳定性曲线。由图 8(a) 可见, PNF_x 膜仍然保持着 PBI 本身优异的热稳定性。PBI-PNF20 复合膜表现出优异的热稳定性, 其高温下的质量保留率(66.3%) 显著高于 PNF_x 膜(61.9%), 并与 PBI 致密膜相当, 为其在高温燃料电池环境下长期使用提供了保障。图 8(b) 为各类膜的氧化稳定性测试结果, PBI-PNF20 复合膜展现出最优的耐久性, 经过 168 h 的测试后质量保留率为 78.5%。这主要归功于交联纳米纤维骨架与 PBI 填充物的协同保护效应, 显著提升了膜在实际运行工况下抵抗自由基氧化侵蚀的能力。

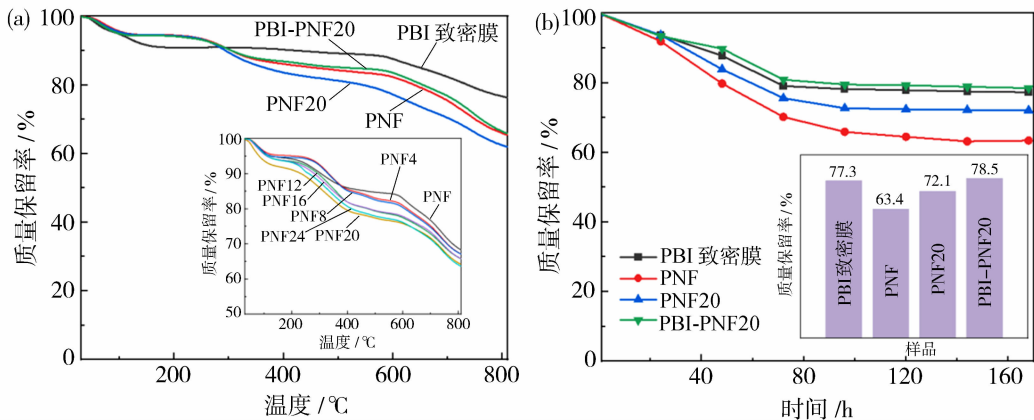


图 8 PBI 致密膜、PNF 膜、PNF20 膜、PBI-PNF20 膜的热稳定性(a)和氧化稳定性(b)

Fig. 8 Thermal stability (a) and oxidative stability (b) of the PBI dense membrane, PNF membrane, PNF20 membrane and PBI-PNF20 membrane

2.8 质子电导率及电池性能

图 9 为 PBI 致密膜和 PBI-PNF20 复合膜在不同温度下的质子电导率和电池性能。从质子电导率测试结果[图 9(a)] 可见, PBI-PNF20 复合膜在整个测试温度范围内均展现出显著优于 PBI 致密膜的质子传导性能, 是由于两种膜传导机制存在差异, PBI 致密膜主要依赖固定氢键网络中的 Grotthuss 跳跃传导, 因此电导率随温度变化相对平缓。而 PBI-PNF20 膜不仅可以通过氢键网络中的 Grotthuss 跳跃传导质子, 其三维纳米交联网络具有高比表面积和贯通孔隙, 实现了更高的磷酸负载(ADL=19.57), 提供了更多质子跳跃位点, 还可以通过多孔贯通结构降低质子传输的位阻, 增强温度敏感性。随着温度升高, 160 °C 下的 PBI-PNF20 膜

质子电导率达到了 135 mS/cm, 在 200 °C 下可达 173 mS/cm, 比 PBI 致密膜增加近一倍。PBI-PNF20 膜独特的三维纳米纤维网络结构创造了连续且相互连通的质子传输通道, 同时其高比表面积为吸附更多磷酸分子提供了理想载体, 使得复合膜具有更高的酸掺杂水平。在高温无水条件下, 被固定在纤维网络中的磷酸分子通过 Grotthuss 机制实现高效的质子跳跃传导^[30-31], 而复合膜优异的尺寸稳定性确保了离子传输通道在高温下的持久性。

图 9(b) 为 PBI-PNF20 复合膜的质子传输通道示意图。与 PBI 致密膜中受限的质子传导路径不同, PBI-PNF20 复合膜中的质子传导主要沿着纳米纤维骨架形成的有序通道进行, 呈现出各向异性的传导特性。交联的纤维网络不仅为质子传输提供了

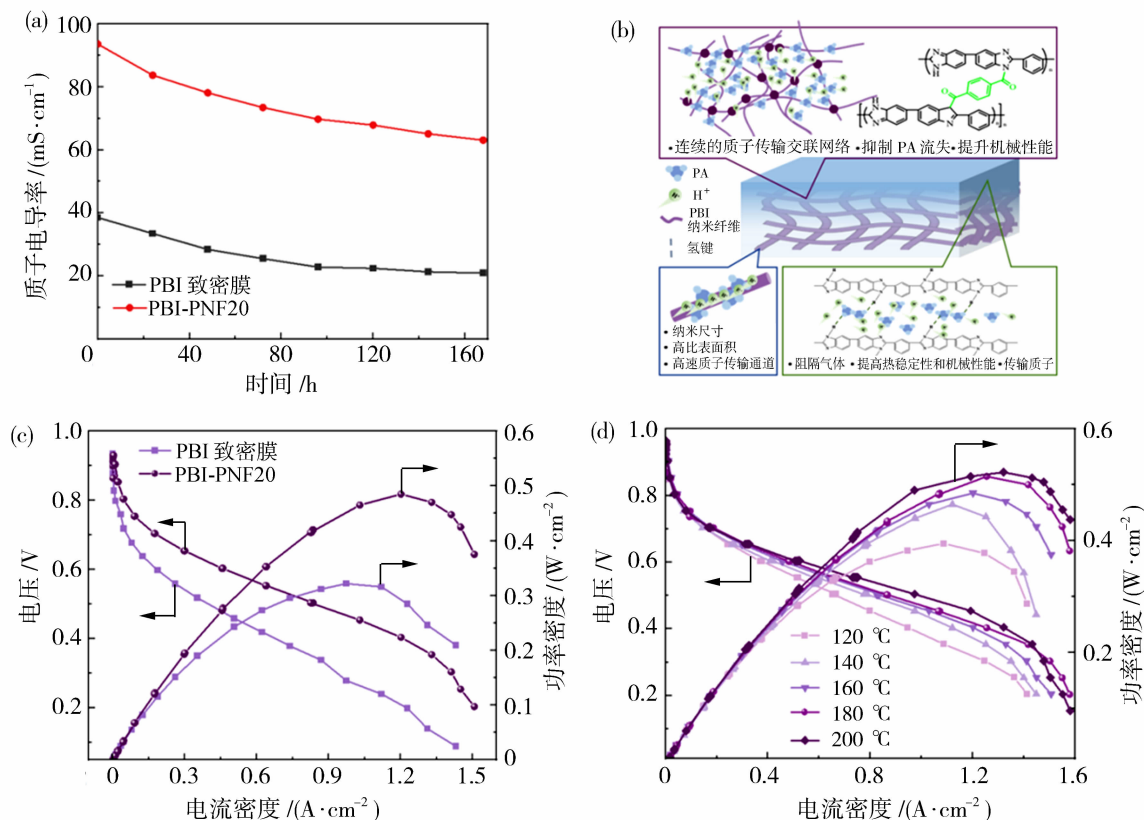


图9 PBI致密膜和PBI-PNF20膜的质子电导率(a); PBI-PNF20膜质子传导模型(b); PBI致密膜和PBI-PNF20膜在 160°C 下的电池性能(c); PBI-PNF20膜在不同温度下的电池性能(d)

Fig. 9 Proton conductivity of the PBI dense membrane and the PBI-PNF20 membrane (a); proposed model for proton conduction in the PBI-PNF20 membrane (b); fuel cell performance of the PBI dense membrane and the PBI-PNF20 membrane at 160°C (c); fuel cell performance of the PBI-PNF20 membrane at different temperatures (d)

稳定的刚性框架,还通过填充的PBI基质调节了磷酸的分布状态,形成了高效的质子协同传输网络。这种多尺度结构设计使得质子能够在纳米纤维表面、内部孔隙及填充基质之间的界面区域实现快速跳跃,从而显著降低了传导过程中的能量势垒。

图9(c)为PBI致密膜和PBI-PNF20复合膜的单电池性能,结果表明,在 160°C 时,PBI-PNF20复合膜组装的电池在开路电压和峰值功率密度(0.934 V , $485 \text{ mW}/\text{cm}^2$)方面均显著优于PBI致密膜(0.923 V , $321 \text{ mW}/\text{cm}^2$),峰值功率密度增加了约一半。这种性能优势源于复合膜的多重协同效应,更高的质子电导率显著降低了电池的欧姆极化;优化的孔结构提高了反应气体的传质效率,减轻了浓差极化;稳定的纤维-填充物界面为催化剂提供了更优的载体环境,提升了电化学活性面积。

从PBI-PNF20复合膜不同温度下的单电池性能[图9(d)]可见,PBI-PNF20复合膜在不同温度

下的电池性能测试显示出优异的温度适应性。随着测试温度从 120°C 升至 200°C ,电池的功率密度从 $395 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 提升至 $522 \text{ mW}/\text{cm}^2$,归因于PBI聚合物本身优异的高温稳定性和磷酸保留率。在高温条件下,复合膜中固定的磷酸分子活性增强,质子传导速率加快,同时电极处的反应速率加快。

表2为近几年报道的高温质子交换膜燃料电池性能比较。如表2所示,与已报道的HT-PEMs相比,PBI-PNF20膜具有优异的整体性能,它实现了高功率密度和低体积膨胀率,以及优异的机械性能。

3 结论

本研究成功通过“静电纺丝-交联-填孔”策略构建了具有三维纳米纤维网络结构的新型高磷酸保留率和低溶胀率的PBI纳米纤维高温膜(PBI-PNF20),与传统的PBI致密膜相比,PBI-PNF20膜的质子电导率增加了近一倍,PA吸收率达

表 2 近几年报道的高温质子交换膜燃料电池性能
Table 2 Recently reported performances of HT-PEMFCs

样品	PA 溶胀率/%	掺杂 PA 后的 拉伸强度/MPa	温度/°C	电导率/ (mS · cm ⁻¹)	功率密度峰值/ (mW · cm ⁻²)	参考文献
PVDF-COF/BmimPF ₆ /PA	—	2.3	120	164	326	[22]
ZIF-8/PBI-2	—	—	170	163	432	[18]
QMPBI-P-O ₁₀ -T ₉₀	211.5	5.4	160	130	523	[32]
m-PBI/1%CeO ₂ /g-C ₃ N ₄	92.3	13.8	160	48	540	[33]
PA@PBI-PMF-5	270.8	6.8	160	74	178	[34]
TB-PI-5PBI	181.3	5.2	160	93	334	[35]
PBI-PNF20	35.44	17.33	200	173	522	本研究

499.17%，PA 溶胀率仅为 35.44%，同时拉伸强度仍能保持原来的 84%。将 PBI-PNF20 膜用于 HT-PEMFC 中，当温度达到 200 °C 时其峰值功率密度可达 522 mW/cm²。这项工作为构筑高质子电导率、优异尺寸稳定性能的 PBI 高温质子交换膜提供了新策略，在 HT-PEMFC 中具有较好的应用前景。

参考文献:

[1] Haider R, Wen Y, Ma Z, *et al.* High temperature proton exchange membrane fuel cells: progress in advanced materials and key technologies[J]. *Chem Soc Rev*, 2020, 50(2): 1138-1187.

[2] Zhang H, Shen K. Advances in the high performance polymer electrolyte membranes for fuel cells[J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 43(24): 2382-2394.

[3] 赵鑫, 陈光, 王睿迪, 等. 高温质子交换膜研究现状与展望[J]. *电池工业*, 2025, 29(5): 406-409.

[4] 李金晟, 葛君杰, 刘长鹏, 等. 燃料电池高温质子交换膜研究进展[J]. *化工进展*, 2021, 40(9): 4894-4903.

[5] Jorge E, Jessica O, Larissa A, *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 J*, 2020, 12(9): 1861.

[6] Chao G, Tang H, Ju Q, *et al.* Fluorinated polybenzimidazole as binders for high-temperature proton exchange membrane fuel cells [J]. *J Power Sources*, 2023, 556: 232473-232483.

[7] 汤红英, 邢瑞阳. 高温质子交换膜磷酸流失问题的研究进展[J]. *天津师范大学学报(自然科学版)*, 2025, 45(3):1-7.

[8] Guo Z, Maria P, Chen J, *et al.* Recent advances in

phosphoric acid-based membranes for high-temperature proton exchange membrane fuel cells [J]. *J Energ Chem*, 2021, 63(12): 393-429.

[9] 谢玉洁, 张博鑫, 徐迪, 等. 燃料电池用新型复合质子交换膜研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2021, 41(4): 177-186.

[10] Liu F, Wang S, Li J, *et al.* Polybenzimidazole/ionic-liquid-functional silica composite membranes with improved proton conductivity for high temperature proton exchange membrane fuel cells[J]. *J Membr Sci*, 2017, 541(1): 492-499.

[11] Sun H, Zuo J, Wang X, *et al.* Proton transfer reaction in poly (2, 5-polybenzimidazole) doping with H₃PO₄[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2014, 39(25): 13808-13815.

[12] David A, Zhang J, Mark T, *et al.* Exceptional durability enhancement of PA/PBI based polymer electrolyte membrane fuel cells for high temperature operation at 200 °C[J]. *J Mater Chem*, 2016, 4(11): 4019-4024.

[13] Wang P, Li X, Liu Z, *et al.* Construction of highly conductive PBI-based alloy membranes by incorporating PIMs with optimized molecular weights for high-temperature proton exchange membrane fuel cells [J]. *J Membr Sci*, 2022, 659 (5): 120790-120801.

[14] Liu D, Tanaka M, Kawakami H. Preparation and characterization of phosphoric acid-doped blend membrane composed of sulfonated poly(arylene ether sulfone) and polybenzimidazole for fuel cell application [J]. *J Photopolym Sci Technol*, 2015, 28(2): 181-186.

[15] He R, Che Q, Sun B. The acid doping behavior of polybenzimidazole membranes in phosphoric acid for

- proton exchange membrane fuel cells [J]. *Fibers Polym*, 2008, 9(6): 679-684.
- [16] Wu A, Liu J, Huang J, *et al.* Constructing high-density hydrogen bonding networks via introducing the bipyridine group for high-performance fuel cell proton exchange membranes[J]. *Chem Eng J*, 2022, 5(9): 11815-11824.
- [17] Han Y, Xu Y, Huang K, *et al.* Poly(phenylene oxide) cross-linked with polybenzimidazole for the applications of high-temperature proton-exchange membrane fuel cells [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2024, 6(5): 319-325.
- [18] Moorthy S, Sudhakaran R, Mahalingam A, *et al.* Enhancing fuel cell performance: the role of a copper metal-organic framework in phosphoric acid-doped polybenzimidazole proton exchange membranes[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2024, 63(41): 17567-17576.
- [19] Zhang X, Long J, Wang M, *et al.* Using bifunctionalized $\text{NH}_2\text{-UiO-66-SO}_3\text{H}$ to improve the performance of sulfonated poly(ether ether ketone) in proton exchange membranes [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2024, 61(3): 1495-1504.
- [20] Guo T, Wang Y, Zhou X, *et al.* High PA retention proton exchange membranes based on polybenzimidazole/ SiO_2 composites for high-temperature fuel cells[J]. *J Membr Sci*, 2025, 73(5): 124545.
- [21] Jahangiri S, Aravi İ, Şanlı I, *et al.* Fabrication and optimization of proton conductive polybenzimidazole electrospun nanofiber membranes [J]. *Polym Adv Technol*, 2018, 29(1): 594-602.
- [22] Gao W, Li Q, Gao X, *et al.* Preparation of high temperature proton exchange membrane through covalent organic framework doped polyvinylidene fluoride nanofibers[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2024, 91(19): 625-635.
- [23] Sun P, Li Z, Wang S, *et al.* Performance enhancement of polybenzimidazole based high temperature proton exchange membranes with multifunctional crosslinker and highly sulfonated polyaniline[J]. *J Membr Sci*, 2018, 549(1): 660-669.
- [24] Jiang Y, Yun Y, Wang L, *et al.* Achieving high-performance electrochemical CO_2 reduction using metal-polybenzimidazole coordination anion exchange membranes[J]. *Sep Purif Technol*, 2025, 365(11): 132638.
- [25] Zhu L, Mark T, Lin H. Tightening polybenzimidazole (PBI) nanostructure via chemical cross-linking for membrane H_2/CO_2 separation [J]. *J Mater Chem*, 2017, 5(37): 19914-19923.
- [26] 刘绪锴, 王丽华, 仇智, 等. 高质子传导率的GSPEEK凝胶膜制备及其PEMWE性能[J]. *膜科学与技术*, 2024, 44(4): 28-35.
- [27] Lin H, Wagner V, Swinnea S, *et al.* Transport and structural characteristics of crosslinked poly(ethylene oxide) rubbers[J]. *J Membr Sci*, 2005, 276(1): 145-161.
- [28] 刘东, 胡光凯, 俞彬, 等. 溶液缩聚法合成聚苯并咪唑及其静电纺丝研究[J]. *合成纤维工业*, 2022, 45(2): 14-19.
- [29] 郝金凯, 姜永焱, 王祺, 等. 高温质子交换膜燃料电池用聚苯并咪唑/聚乙烯基苯基交联膜的制备与性能研究[J]. *电化学*, 2015, 21(5): 441-448.
- [30] Murdock L, Benicewicz B. Preparation of dense polybenzimidazole films without organic solvents[J]. *Macromol*, 2023, 56(7): 2729-2735.
- [31] Li X, Ma H, Wang P, *et al.* Highly conductive and mechanically stable imidazole-rich cross-linked networks for high-temperature proton exchange membrane fuel cells[J]. *Chem Mater*, 2020, 32(3): 1182-1191.
- [32] Zhang S, Luo Y, Yu D, *et al.* Quaternised polymeric ionic liquid/polybenzimidazole membranes with improved acid retention for fuel cells [J]. *Renew Energy*, 2025, 256(PA): 123945-123955.
- [33] Bo L, Kang G, Hang Y, *et al.* Polybenzimidazole/cerium dioxide/graphitic carbon nitride nanosheets for high performance and durable high temperature proton exchange membranes [J]. *J Membr Sci*, 2021, 639(12): 119760-119762.
- [34] 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[J]. *高分子通报*, 2024, 37(7): 924-933.
- [35] 钟建铭, 代俊明, 张宇, 等. 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[J]. *高分子学报*, 2024, 55(4): 452-461.

Preparation and characterization of PBI nanofiber membranes for high-temperature PEMFCs

CHENG Yanhui¹, WANG Lihua², QIU Zhi², HAN Xutong¹

(1. School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China;

2. Key Laboratory of Polymer in Extreme Environment, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China)

Abstract: Phosphoric acid (PA)-doped polybenzimidazole (PBI) high-temperature proton exchange membrane fuel cell (HT-PEMFC) face challenges of PA loss and mechanical strength degradation in high-temperature fuel cell applications. In this study, a novel PBI nanofiber-based high-temperature membrane (PBI-PNF) with high PA uptake and low swelling ratio was fabricated using electrospun PBI nanofibers as a scaffold, followed by cross-linking and pore-filling treatments. The resulting membrane maintained excellent mechanical properties even after full PA doping. Experimental results demonstrated that the PBI-PNF20 membrane achieved a PA uptake level of 499.17%, a PA swelling ratio of 35.44%, and a tensile strength of 17.33 MPa after PA doping. At an elevated temperature of 200 °C, it exhibited a proton conductivity of 173 mS/cm and a peak power density of 522 mW/cm², with a PA loss rate of only 17.5% at 160 °C after 168 h. This work provides an effective strategy for developing high-temperature proton exchange membranes that simultaneously possess high proton conductivity and superior dimensional stability.

Key words: high-temperature proton exchange membrane fuel cell; polybenzimidazole; electrospinning; proton exchange membrane; nanofiber

浙江工业大学高从堦院士、潘杰峰研究员 Angew:

受生物离子通道启发开发新型离子筛分膜,实现锂镁高效分离与盐湖提锂

生物离子通道凭借其亚纳米尺度的水合孔道和精确定位的离子识别位点,能够在复杂电解质环境中实现高度选择性的离子运输,这种非凡的选择性机制长期激励着科学家开发人工离子选择性膜。然而,传统聚合物基离子交换膜主要依赖固定电荷基团来促进离子传输,虽然这些官能团提供了高离子电导率,但所形成的离子传输路径本质上是无序且空间异质的。因此,离子选择性在很大程度上由平均孔径和静电排斥主导,使得在理化性质相似的离子之间进行精确区分变得极为困难。这种结构随机性导致了离子通量与选择性之间长期存在的权衡问题,成为高效离子分离聚合物膜设计的根本性限制。如何在合成聚合物膜中模拟生物离子通道的结构与功能精度,仍然是该领域面临的重大挑战。

针对上述挑战,浙江工业大学高从堦院士、潘杰峰研究员、中国科学技术大学葛亮教授合作提出了一种仿生设计策略,通过在聚合物离子通道内共价接枝冠醚分子,构建了“膜基质-冠醚识别位点”协同传输通道。磺酸基团作为离子跳跃位点维持高通量,而嵌入的冠醚则提供尺寸匹配和配位选择性离子识别。优化后的膜在混合盐体系中表现出选择性离子运输特性($K^+ > Na^+ > Li^+ \gg Mg^{2+}$),具有优异的长期稳定性和可扩展性。研究团队将膜放大制备并集成到电渗析堆栈中,成功实现了从模拟盐湖卤水中提取锂。这一策略为聚合物膜建立了内部通道功能化范式,为先进离子分离材料提供了理性设计途径。相关论文以“Bioinspired Channel Functionalization via Covalent Grafting of Crown Ethers for Selective Ion Sieving”为题,发表在 Angew 上。

该研究报道了一种基于离子通道选择性结构构建与功能协同的仿生设计策略,成功在聚合物膜内建立了“膜基质-冠醚识别位点”传输架构。优化后的膜即使在复杂盐环境中也表现出卓越的离子通量和渗透选择性,展现出优异的稳定性和实际应用性能。实验与计算模拟结果表明,离子渗透选择性源于冠醚与离子之间的特异性配位相互作用。这项工作不仅展示了一种新的仿生离子通道膜设计策略,还通过系统的普适性验证为高效离子分离建立了广泛适用的基准,对水处理和能源转化领域具有重要意义。