

聚苯并咪唑 PBI 膜

(质子交换膜燃料电池膜)

通过使用磷酸掺杂的聚苯并咪唑 (PBI) 膜, 质子交换膜燃料电池在环境压力下实现了高温运行。为了优化膜和燃料电池, 合成了分子量为 30 至 94 kDa 且在有机溶剂中具有良好溶解性的高性能聚合物。对由聚合物制成的膜进行了系统表征, 包括氧化稳定性、酸掺杂和膨胀、导电性、机械强度以及燃料电池性能和耐久性。随着分子量的增加, 聚合物膜在 Fenton 测试下对自由基攻击的化学稳定性增强, 酸掺杂时体积膨胀减少, 并且在酸掺杂水平高达每摩尔重复聚合物单元约 11 摩尔 H_3PO_4 时机械强度提高。例如, PBI-78kDa/10.8PA 膜在室温下的拉伸强度为 30.3 MPa, 在 130°C 下的拉伸强度为 7.3 MPa, 在 160°C 下的质子电导率为 0.14 S cm^{-1} 。在 160°C 下使用氢气和空气进行的燃料电池测试显示出较高的开路电压、功率密度以及在 300 mA cm^{-2} 恒定负载下 $1.5 \mu\text{V h}^{-1}$ 的低退化率。

一、引言

在过去的十年中, 质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 作为一种低污染、高能效的汽车和固定应用的能源转换技术, 引起了广泛关注。磷酸 (PA) 掺杂的聚[2,2'-(间苯基)-5,5'-双苯并咪唑] (PBI) 已成为在 120 至 200°C 温度范围内无水条件下运行的高温 PEMFC 最有趣的电解质材料之一。在这些工作温度下, 它具有多种优势, 包括良好的 CO 耐受性和简单

的水和热管理。作为全芳香杂环聚合物，PBI 具有非常高的玻璃化转变温度 (T_g)，约为 430°C ，并且热稳定性优异。PBI 膜通常通过溶液浇铸法制备，仅使用少数强极性有机溶剂，例如 N,N'-二甲基乙酰胺 (DMAc)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 和二甲基亚砜 (DMSO)。通常，市售的 PBI 聚合物具有低至中等线性分子量，范围约为 23–37 kDa，对应的特性粘度为 $0.55\text{--}0.80\text{ dL g}^{-1}$ 。然而，分子量较低的 PBI 膜机械稳定性和抗氧化性较差。

PA 掺杂 PBI 膜的质子电导率高度依赖于膜的酸掺杂水平 (ADL)，定义为聚合物每摩尔重复单元中 PA 的摩尔数。例如，当 ADL 为 5–6 时， 160°C 下 PBI 膜的电导率通常约为 0.02 S cm^{-1} ，当 ADL 增加到约 10 时，电导率增加到 0.10 S cm^{-1} 。膜中 PA 含量的增加会在磷酸分子之间产生动态氢键网络，从而通过氢键断裂和形成过程促进质子转移。研究人员提出了溶胶-凝胶法，这是生产 ADL 高达 20–40 的 PBI 膜的另一种方法。因此，获得的膜在 160°C 左右的质子电导率可能高达 0.20 S cm^{-1} 。最近，一些研究小组也通过 PBI 在 PA 中的凝胶化进一步改进了 PBI/PA 膜。然而，由于 PA 的强增塑作用，随着 PA 掺杂水平的提高，掺杂 PA 的 PBI 膜的机械强度会急剧降低，这是一项代价。因此，实际膜的机械强度和电导率应该平衡。例如，对于由低分子量 (23–33 kDa) 聚合物制备的膜，ADL 已被提议为最大值约为 5–6。高机械强度是组装膜电极组件 (MEA) 和测试燃料电池的关键要求。

从聚合物物理角度来看，通过合成高分子量聚合物可以显著改善高 ADL 下 PBI 膜的机械性能。如前所述，当 PBI 聚合物的分子量从 25.0 kDa 增加到 36.8 kDa 时，ADL 在 5.5 和 6.7 之间的 PBI 膜的断裂拉伸应力从 3.5 增加到 12.0 MPa。人们已经广泛探索了交联方法来提高高 ADL 下 PBI 膜的机械强度。此外，为了开发在高 ADL 下具有足够机械稳定性的膜，人们还做出了大量努力来修改 PBI 结构以及用无机添加剂制造 PBI 复合膜。

在之前的工作中，研究了分子量在 18-55 kDa 范围内变化且 ADL 低于 7 的 PBI 膜的物理化学性质，包括酸膨胀、机械性能、气体渗透性和质子传导性。然而，关于基于不同分子量聚合物膜的燃料电池的耐久性的信息非常有限。在目前的研究中，采用高分子量 PBI 聚合物（高达 94 kDa）来制造 PBI 膜。这些高分子量 PBI 聚合物由于结构纯度足够高，在有机溶剂中具有良好的溶解性，这是由于丹麦电力系统公司将副反应最小化并优化了合成程序。然后，本研究致力于系统地研究电解质膜在氧化稳定性、酸掺杂和膨胀、电导率、机械强度和燃料电池使用方面的性能，特别是与聚合物分子量相关的耐久性测试。

二、实验

2.1 PBI 聚合物的合成及膜的制备

PBI 聚合物由 3,3'-二氨基联苯胺四盐酸盐和间苯二甲酸以 1:1 的摩尔比合成，使用多磷酸（PPA, Aldrich）作为溶剂。通过改变聚合温度、固

体和溶剂比、反应时间、纯度以及单体的化学计量，努力优化聚合物的合成。在本研究中合成了一系列分子量分别为 30、37、54、78 和 94 kDa 的聚合物，其特性粘度分别为 0.63、0.73、0.98、1.31 和 1.51 dL g⁽⁻¹⁾。由这些聚合物制备的膜在下文中称为 PBIxkDa，其中 xkDa 是聚合物的分子量，例如，分子量为 78 kDa 的聚合物膜为 PBI-78kDa。

PBI 膜采用溶液浇铸法制备。将 PBI 聚合物溶解在 DMAc 中，在 160°C 下回流获得 2 wt.% 聚合物溶液。然后将溶液倒入培养皿中，在 80°C 下干燥 3 小时，在 120°C 下干燥 21 小时，然后在热水中清洗，最后在 200°C 下干燥 1 小时。然后通过将膜在室温下浸入 85 或 75 wt.% H₃PO₄ 溶液中一段时间来实现膜的酸掺杂，如表 1 所示。膜的 ADL 是根据膜样品的质量增加计算出来的。掺杂过程中的重量增加是由于水和酸。据报道，聚合物膜中的掺杂磷酸为一水合物形式，即浓度约为 85%，但发现由多磷酸溶液直接铸造制备的膜的含水量会有所不同。通常使用碱溶液滴定法来确定掺杂膜中的酸含量，但在本研究中，掺杂膜在真空下在 110°C 下干燥，直到达到不变的重量，并且假设干燥过程中的重量损失是由于水蒸发造成的。通过测量浸泡前后的膜尺寸来确定膜样品在酸性溶液中的体积膨胀。

Membrane	PA solution		ADL		Swelling		Specific swelling %/mol H ₃ PO ₄ ⁽³⁾
	wt.%	Time (h) ⁽⁴⁾	mol H ₃ PO ₄	Mass%	Area%	Volume%	
PBI-94kDa	85	80	10.9	346	77	174	16.0
PBI-78kDa	85	80	10.8	345	73	167	15.5
PBI-54kDa	85	80	11.2	355	79	218	19.5
PBI-37kDa	85	30	12.9	411	98	245	19.0
PBI-30kDa	85	30	13.7	437	115	268	19.6
PBI-37kDa	75	80	5.7	183	31	128	22.5

表 1. 室温下掺杂 85 和 75 wt.% H₃PO₄ 的 PBI 膜的 ADL 和膨胀。

(a) 酸掺杂的平衡时间。

(b) 每摩尔掺杂酸的比容膨胀或膜体积膨胀 (%)。

2.2 特性

使用乌氏粘度计测量了 5 g L^{-1} 聚合物溶液在 96 wt.% 硫酸中在 30°C 下的特殊粘度 (η_{sp})。通常，特性粘度是通过将特殊粘度与浓度的比率与聚合物浓度作图并外推至零浓度而获得的。在本研究中，特性粘度 (η_{IV}) 是使用以下公式从单点测量计算得出的：

$$\eta_{IV} = \frac{\eta_{sp} + 3 \ln(1 + \eta_{sp})}{4C}$$

其中 C 是酸性溶液中的聚合物浓度。然后通过 Mark-Houwink-Sakurada (MHS) 表达式将 PBI 聚合物的重均分子量 (MW) 从特性粘度转换而来：

$$\eta_{IV} = KM_W^a$$

其中使用经验常数 $K = 1.94 \times 10^{-4} \text{ dL g}^{-1}$ 和 $a = 0.791$ 。值得注意的是，获得的 MHS 常数是基于宽 MW 范围的样本，在计算中可能会出现一定的误差。

进行 Fenton 试验以确定膜样品因自由基引起的氧化而造成的重量损失。将厚度范围为 $70\text{--}80 \mu\text{m}$ 的干燥、未掺杂的 PBI 膜浸入 100 mL

Fenton 溶液中，该溶液由 3 wt.% H₂O₂ 和 4 ppm Fe²⁺ 在 68°C 下组成。每隔 20–24 小时，取出膜样品，用去离子水彻底清洗，并在 120°C 下干燥至少 12 小时，然后称重。然后将膜样品放入新鲜制备的 Fenton 溶液中继续测试。

使用四探针电导率电池进行电导率测量。将膜固定在玻璃板上作为样品支架。两个测量铂探针以 1.0 cm 的距离与膜样品接触。两个铂箔作为电流端子连接到膜上。整个电池放在烤箱中以控制温度。所有电导率测量均在无加湿的空气中进行。通过铂箔提供频率范围为 6 至 10 kHz 的对称方波电流。通过铂探针测量通过膜的电压降。

使用配备加热管的 Testmetric Micro 350 拉伸试验机测量膜的拉伸强度，用于在恒温环境中进行高温测量。狗骨形膜样品的初始尺寸为长 30 毫米、宽 2 毫米。在干燥空气中以 10 mm min⁽⁻¹⁾ 的恒定分离速度进行测量。使用样品的初始截面积计算工程应力。

2.3 燃料电池测试

通过将碳载催化剂（57 wt.% Pt/C）分散在甲酸、PA 和 PBI 的混合物中来制备催化剂墨水。将墨水超声处理 30 分钟，然后喷涂到预涂微孔层的无纺布碳布基材上。阳极和阴极的铂负载量约为 0.6 mg cm⁽⁻²⁾。MEA 通常通过在 150°C 的温度和 60 kg cm⁽⁻²⁾ 的压力下将两片气体扩散电极热压在 PA 掺杂膜上 7 分钟来制造。MEA 的有效电极面积为 6.25 cm²。氢气和空气分别以 100 和 200 mL min⁽⁻¹⁾ 的流速

供应给燃料电池，无需任何预加湿。这些气体流速远高于化学计量，因为进行燃料电池测试的目的是评估材料，而不是优化电池运行。使用电流阶跃电位法获得极化曲线。使用自制的测试系统在常压、160°C、300 mA cm⁻²的恒定电流负载下进行连续寿命性能测试。

三、结果与讨论

3.1 PBI 聚合物的合成

PBI 聚合物由 PPA 中的 DAB 和 IPA 合成，如图 1 所示。众所周知，可以通过改变聚合温度、反应时间、PPA 中单体浓度和反应物的比例来控制聚合物的聚合度。从聚合的角度来看，最关键的问题是实现大分子链的线性增长，并充分减少副反应以保持均一结构，这也对聚合物在有机溶剂中的溶解度有重要影响。链分支和/或交联是主要关注的副反应之一。根据 Carother 方程，单体纯度和准确的化学计量对于获得具有高特性粘度的线性结构聚合物至关重要。本研究通过室温下真空处理样品的重量损失来确定 DAB 中吸附水的含量，从而获得准确的单体化学计量。此外，优化了聚合温度，以获得结构纯净的聚合物并尽量减少副反应。结果，所得各种分子量的聚合物在 160°C 回流后均溶于 DMAc。

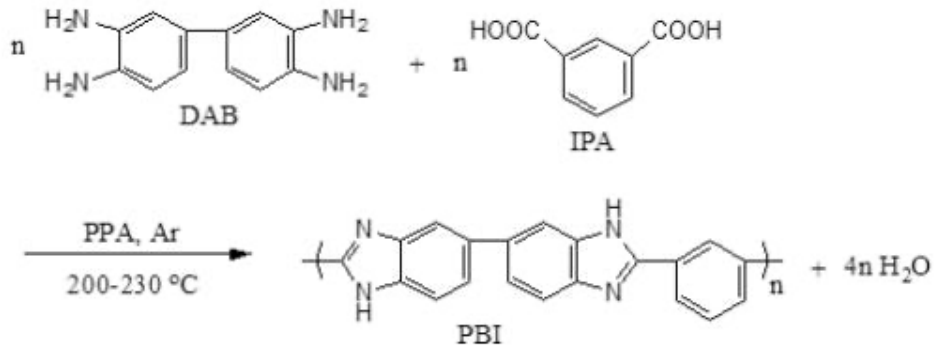


图 1. 聚苯并咪唑的合成过程。

3.2 氧化稳定性

聚合物膜的自由基氧化已被公认为最关键的降解机制之一。在燃料电池运行过程中，由于氧的还原不完全，特别是氧分子穿越到阳极时，会形成 H_2O_2 。 H_2O_2 随后分解为高氧化性的 OH 或/和 OOH 自由基。过氧化物自由基攻击聚合物链并导致膜降解。将 PBI 膜暴露于 $68^\circ C$ 、含有 $4\text{ ppm } Fe^{2+}$ 的 3% 过氧化氢溶液中，Fenton 试验结果（不同分子量的 PBI 膜的重量损失）如图 2 所示。首先，化学结构显著影响膜的氧化稳定性。Nafion 膜在 200 小时 Fenton 试验后重量损失约 5 wt.%。PBI-30kDa 膜的重量损失高达 27 wt.%，这与之前的报道一致。可以看出，随着 PBI 聚合物分子量的增加，PBI 膜的氧化稳定性得到改善。例如，PBI-94kDa 膜在 200 小时 Fenton 试验后重量损失为 19 wt.%。研究了 PBI 聚合物在各种气氛下的热稳定性，表明本体聚合物主链的断裂是通过胺氮 ($-NH-$) 发生的。研究人员测量了分子量为 105.1 kDa ($\eta_{IV} = 1.82$) 的 PBI 膜在 H_2O_2 处理之前和之后的 FTIR 光谱，发现在 $2,000$ 和 $4,000\text{ cm}^{-1}$ 之间没有与 $N-H$ 拉伸振动相

关的显著变化，这可能表明在处理过程中，具有高分子量的本体聚合物的结构变化很小。

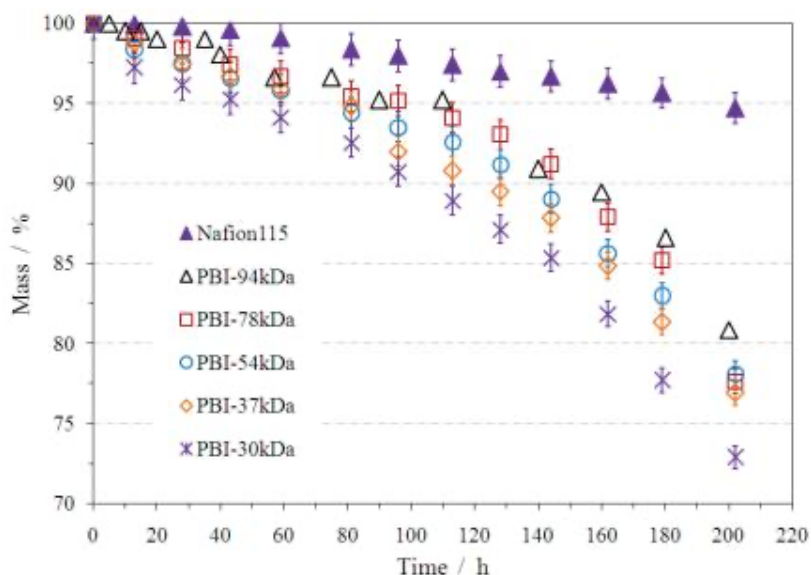


图 2. 不同分子量的 PBI 膜和 Nafion 115 在 68 °C、含有 4 ppm Fe²⁺ 的 3 wt.% H₂O₂ 溶液中的 Fenton 测试结果。

一般来说，分子量的增加会增强聚合物链之间的相互作用，从而提高膜在羟基自由基的极端氧化环境下以及燃料电池中的化学稳定性。文献中描述了聚合物膜的氧化稳定性，可以通过合成引入杂基团和原子以及离子或共价交联来进一步提高。

需要注意的是，上述关于自由基稳定性的讨论是针对原始 PBI 膜进行的，没有考虑到不可避免的掺杂磷酸的影响，磷酸是过氧化物溶液的稳定剂。最近的一项研究证实，磷酸的存在通过金属离子络合、降低 pH 值以及与氨基的酸碱相互作用显著抑制了自由基攻击。

3.3 酸掺杂水平与膨胀

表 1 列出了不同分子量的 PBI 膜在 85 和 75wt.%PA 溶液中的 ADL 和由此产生的膨胀。从表中可以看出，随着掺杂酸浓度的增加，PBI 膜的 ADL 增加。对于 PBI-37kDa 膜，当 PA 浓度从 75wt.%增加到 85wt.%时，ADL 从 5.7 增加到 12.9，与之前的文献结果一致。对于不同分子量的 PBI 膜，分子量较高的 PBI 膜获得的 ADL 略低，这表明需要更长的平衡时间或更高的酸浓度才能达到与低分子量类似物相同的 ADL。例如，PBI-94kDa 在 85wt.%PA 溶液中室温掺杂 80h 后 ADL 为 10.9，而 PBI-30kDa 在更短的 30h 内 ADL 就高达 13.7。已知 PA 与咪唑基团的相互作用使 PBI 膜具有截留 PA 的能力。高分子量的 PBI 大分子链更长，抗重排能力更强，肿胀程度较小。从表 1 可以看出，在同样的 85wt.%PA 溶液中掺杂，低分子量聚合物膜的体积肿胀度大于高分子量聚合物膜。研究人员也观察到了类似的现象。

通过将酸掺杂膜的比容膨胀定义为总体积膨胀与 ADL 的比率（以 % 为单位），即每摩尔掺杂酸的膜体积膨胀（%），表格的最后一列列出了这些膜的数值，显示出随着聚合物分子量的增加，膜的比容膨胀大致呈下降趋势。应该注意的是，由于 ADL 较高而导致的膜面积和体积膨胀增加会使膜的机械性能下降，这对 MEA 性能尤其是耐久性是一个关键问题。PBI-30kDa 和 PBI-37kDa 膜在掺杂 85 wt.% PA 溶液后，机械强度都太差，无法处理。

与酸掺杂和膨胀相关的另一个问题是膜厚度的影响。对四种干厚度（即 20、40、70 和 100 μm ）的 PBI-54kDa 聚合物膜进行了一组测量。在室温下，在 60、75 和 85 wt.% 的磷酸中掺杂 7 天时，观察到所得 ADL 几乎没有差异，如图 3 所示。厚度效应的实验证据很有趣，但只要在酸掺杂膜中实现均质相，就不足为奇。

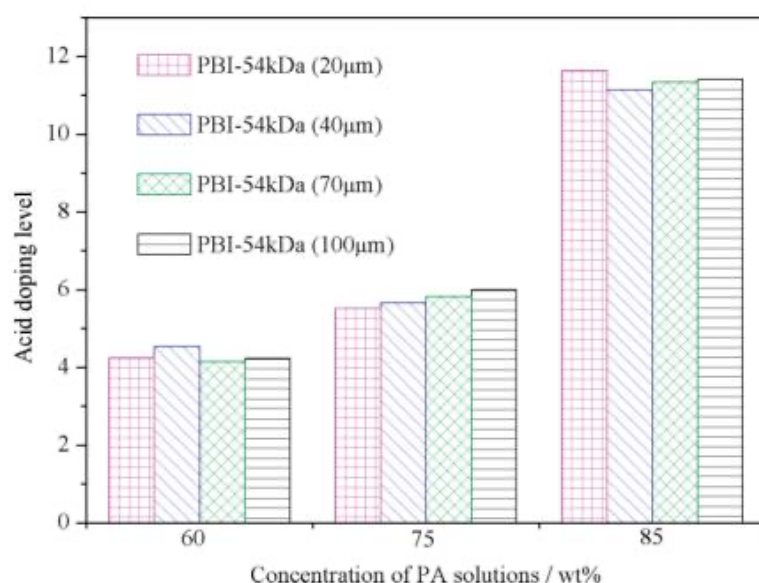


图 3. 室温下在 60–85 wt.% H_3PO_4 中掺杂不同厚度的 PBI-54kDa 膜的酸掺杂水平。

3.4 电导率和机械强度

图 4 显示了在环境大气下无加湿条件下，在 100–180 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内酸掺杂 PBI 膜的质子电导率。从图中可以看出，膜的质子电导率随温度和 ADL 的增加而增加。例如，ADL 为 11.5 的 PBI-37kDa 膜在

180°C 时的电导率达到 0.138 S cm^{-1} ，而 ADL 为 5.7 的 PBI37kDa 膜的电导率仅为 0.046 S cm^{-1} 。

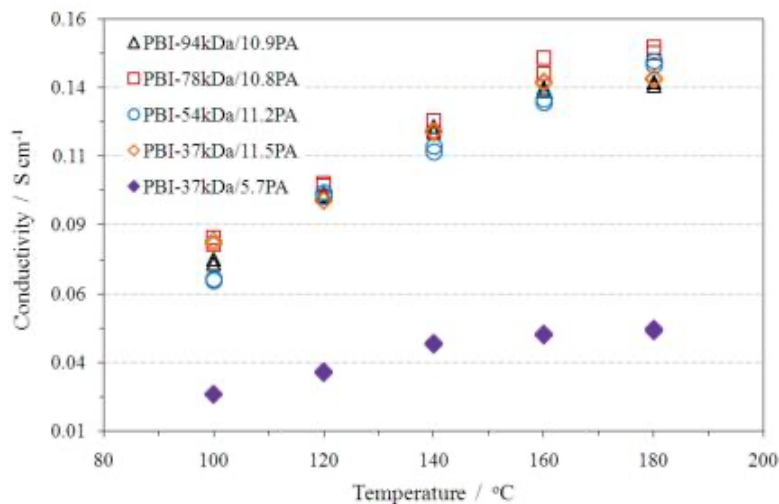


图 4. 不同分子量的酸掺杂 PBI 膜的电导率随温度的变化，环境大气中无加湿。

质子电导率对 ADL 有很强的依赖性，这是众所周知的。当 ADL 低于 2 时，几乎所有酸分子都被认为与聚合物基质结合，在此观察到非常低的质子电导率，这主要归因于沿酸 - 苯并咪唑(即 $\text{H}_2\text{PO}_4\text{-H}\dots\text{N}=\text{C}$ 链)的质子交换。高电导率只有在游离酸存在下才能获得，即 ADL 高于 2。在这些高 ADL 下，质子迁移主要沿着酸和阴离子链 ($\text{H}_2\text{PO}_4^- \text{-H}^+ \dots \text{H}_2\text{PO}_4^-$) 或酸和 H_2O ($\text{H}_2\text{PO}_4^- \text{-H}^+ \dots \text{H}_2\text{O}$) 链发生。在这种情况下，导电机制类似于浓 H_3PO_4 溶液，即分子酸的存在贡献了电导率的主要部分。因此，当具有相似 ADL 时，不同分子量的 PBI 膜表现出相当的电导率。正如其他人所报告的那样，将温度从 160 升高

到 180°C 时，电导率几乎没有进一步增加。众所周知，掺杂酸在此温度范围内脱水，导致形成多磷酸的低聚物，其电导率明显低于正磷酸。

聚合物的高 ADL 对膜的机械强度还有另一个显著影响，在高 ADL 下，膜的机械强度会急剧下降，尤其是在高温下，这是由于吸收的 PA 的增塑作用。在室温（图 5A）和 130°C（图 5B）下测量了不同分子量的酸掺杂 PBI 膜的机械性能。在室温下，当 ADL 从 5.7 增加到 11.5 时，PBI-33kDa 膜的断裂拉伸强度从 25.8 降低到 6.5 MPa（图 5A，曲线 A-6 和 A-4）。在高温下，机械强度进一步降低。在升高的温度下观察到机械强度进一步降低。PBI 37kDa/5.7PA 和

PBI-37kDa/11.5PA 膜在 130°C 时表现出较低的机械强度，分别为 4.8 和 0.7 MPa（图 5B，曲线分别为 B-6 和 B-4）。通过使用高分子量聚合物，酸掺杂 PBI 膜的机械性能得到改善。从图 5 中可以看出，与 PBI-54kDa、PBI-37kDa 和 PBI30kDa 膜相比，当所有膜的 ADL 都为约 10 时，PBI94kDa 和 PBI-78kDa 的拉伸强度显着提高。在所有研究的膜中，PBI-78kDa/10.8PA 膜在室温 (30.3 MPa) 和 130°C (7.3 MPa) 下均表现出最高的拉伸强度。这清楚地证明了聚合物分子量对机械性能的重要性，正如之前所报道的那样。

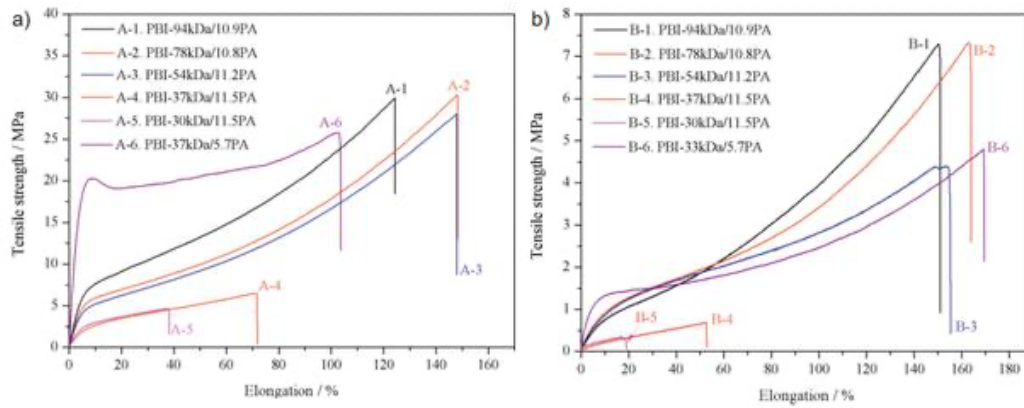


图 5. 室温 (A) 和 130 °C (B) 下不同分子量的酸掺杂 PBI 膜在环境大气下的拉伸应力-应变曲线。

作为上述讨论的总结，图 6 表示了掺杂浓度约为 11 mol H₃PO₄ 的膜的机械强度和电导率。在不同温度（分别为 160 和 130°C）下测量了一组电导率和机械强度，这些温度在实际感兴趣的温度范围内，并且它们作为聚合物分子量的函数的变化具有指示意义。正如从相似的 ADL 所预期的那样，质子电导率的值对于膜来说非常接近，而当 PBI 聚合物的分子量相应增加时，在测量温度下实现了拉伸强度的显着改善。

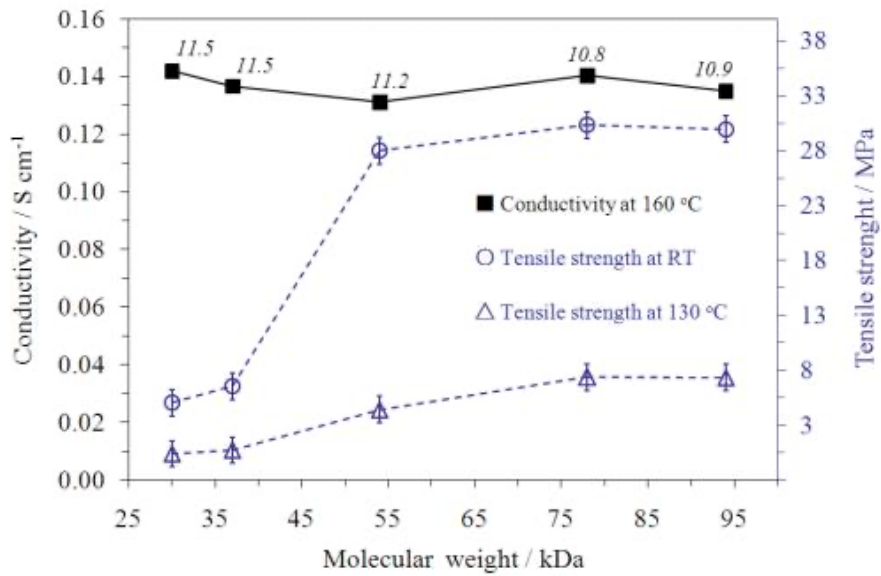


图 6. 160°C 下的质子电导率和酸掺杂膜的拉伸强度与聚合物分子量的关系。图中标出了 ADL (斜体) 和测量温度。

3.5 燃料电池性能和耐久性

图 7 显示了在 160°C 下，以未加湿的氢气和空气为原料，基于不同分子量的 PBI 膜的燃料电池的极化和功率密度曲线。160°C 的高温有利于提高燃料电池的性能，因为膜电导率增加，电极动力学更快。如上所述，选择膜的实用 ADL 时，应考虑电导率和机械强度等。

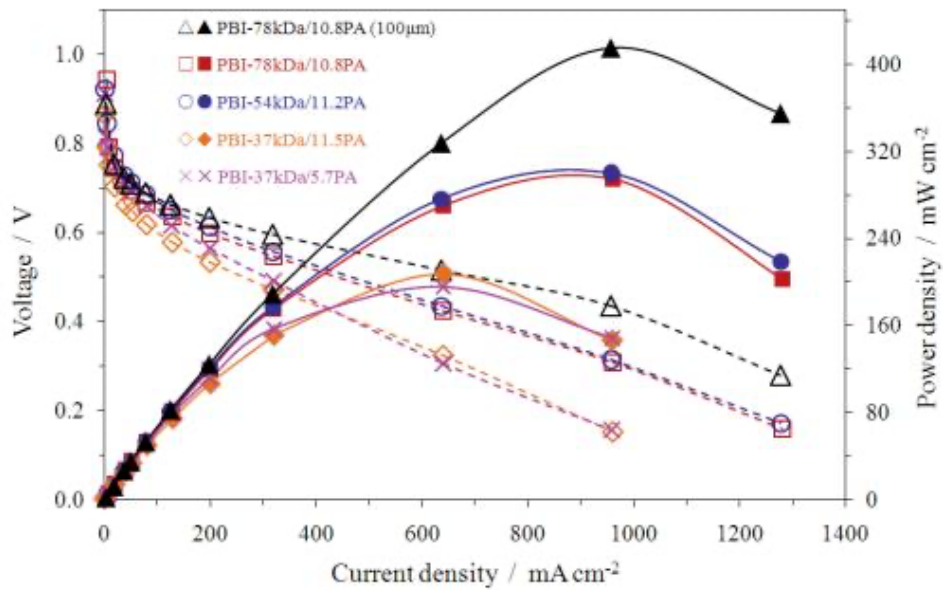


图 7. 160°C 下以氢气和空气为原料的燃料电池的极化曲线（空心符号）和功率密度（实心符号）。每个电极的催化剂负载为 $0.6 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ 。除图中指定的 $100 \mu\text{m}$ 外，膜厚度约为 $140 \mu\text{m}$ 。

从图中可以看出，用 ADL 掺杂 $5.7 \text{ mol H}_3\text{PO}_4$ （PBI-37kDa/5.7PA）和 $11.5 \text{ mol H}_3\text{PO}_4$ （PBI-37kDa/11.5PA）的 PBI-37kDa 膜制成的 MEA 表现出了相当的燃料电池性能，尽管后者由于高 ADL 而具有明显较高的导电性。造成这种情况的原因有几个。首先，PBI-37kDa/11.5PA 膜非常柔软，因此在热压 MEA 时要特别小心，即使用的压力要小得多，以避免膜变形过多。在这种情况下，无法确保催化剂层和膜之间的良好接触。这使得将燃料电池的面积比电阻与膜电导率关联起来变得不那么直接，膜电导率是在没有热压 MEA 的自由膜样品上测得的。另一个值得注意的问题是，两种 MEA 的开路电压 (OCV) 存在明显差异，PBI-37kDa/5.7PA 膜的开路电压为 0.912 V ，

PBI-37kDa/11.5PA 膜的开路电压为 0.865 V，这归因于后者膜的机械强度降低和气体渗透性增加。此外，由于这种膜的机械不稳定性，预计其酸保留性较差，因此燃料电池耐久性也会降低，这将在下文中讨论。

使用高分子量聚合物，在 ADL 约为 11 时可获得机械强度高膜。使用此类膜的 MEA，即 PBI-78kDa/10.8PA 和 PBI-54kDa/11.2PA，分别表现出 295 和 300 mW cm⁻² 的峰值功率密度。此外，如表 2 所示，这两种 MEA 的 OCV 也更高，分别为 0.942 V 和 0.923 V。这些性能应归因于膜的高质子传导性和良好的机械稳定性。显然，只有当聚合物分子量足够高以保持膜的机械稳定性时，才能获得这些高 ADL。

Membrane	Peak power density (mW cm ⁻²)	OCV (V)
PBI-78kDa/10.8PA	295	0.942
PBI-54kDa/11.2PA	300	0.923
PBI-37kDa/11.5PA	207	0.865
PBI-37kDa/5.7PA	195	0.912

表 2. 基于 PA 掺杂 PBI 膜的燃料电池在 160°C 下的性能总结。

利用机械强度高的高分子量膜的另一种方法是减小厚度，这反过来会进一步降低燃料电池的面积比电阻。如图 7 所示，对于厚度为 100 μm 的 PBI78kDa/10.8PA 膜，MEA 在 160°C 时表现出 0.888 V 的 OCV 和 415 mW cm⁻² 的峰值功率密度。值得注意的是，在目前的工作中，没有系统地努力优化气体扩散电极或热压工艺，否则可以预期燃料电池性能会进一步提高。

为了评估基于 PBI/PA 膜的 MEA 的长期耐久性，通常使用恒定电流负载和温度下的连续稳定状态操作。通过这种方式，PA 浸出、膜变形、不同 MEA 层的热膨胀以及因此膜电极界面恶化的风险被最小化。此外，在稳定状态操作期间，比 OCV 更低的电池电压将降低碳基催化剂载体的腐蚀以及贵金属颗粒的溶解。在这种情况下，PBI 基燃料电池故障的主要原因可能主要归因于膜降解。最近报道了几项关于在恒定负载 200 mA cm^{-2} 和 $150\text{--}160^\circ\text{C}$ 下使用氢气和空气运行的 PA 掺杂 PBI 膜基燃料电池的耐久性研究。其中，证实其寿命超过 6,000 小时，平均电池电压衰减率为 $5 \mu\text{V h}^{-1}$ 。较高的电流密度会增加电压衰减率。研究人员报告称，基于对位 PBI (pPBI) 溶胶-凝胶膜电解质的 MEA 在 160°C 下工作时，在 200 和 400 mA cm^{-2} 的恒定电流负载下，平均电压衰减率分别为 4.9 和 $43 \mu\text{V h}^{-1}$ 。研究人员最近报告了 PBI-48kDa/10PA 膜的类似结果，即在 160°C 下连续工作时，在 200 和 600 mA cm^{-2} 的电流负载下，平均电池电压衰减率分别为 $5\text{--}6$ 和 $308 \mu\text{V h}^{-1}$ 。

在本工作中，记录了基于不同分子量的 PBI 膜的 MEA 在 160°C 、 300 mA cm^{-2} 的恒定电流负载下的电池电压，如图 8 所示。通过增加膜聚合物的分子量，ADL 约为 11 的 PBI 膜的电池性能得到了改善。据报道，连续稳态运行的前 100 小时显示了 MEA 的活化作用。从 100 小时计算到连续运行结束的平均电池电压衰减率分别为 PBI-78kDa/10.8PA 和 PBI-54kDa/11.2PA 膜的 1.5 和 $110.1 \mu\text{V h}^{-1}$ 。当使用分子量较低、ADL 为 11.5 的 PBI 电解质时，MEA 的电池电压在短短的 15 小时内急

剧下降。作为比较，使用 ADL 低至 6.2 的 PBI-37kDa 膜，燃料电池的耐久性显著提高，平均电池电压衰减率约为 $3.9 \mu\text{V h}^{-1}$ 。从这些结果可以得出结论，对于分子量为 23–33 kDa 的 PBI 膜，实际 ADL 约为 5–6 是合适的，正如之前所建议的那样。为了实现更好的燃料电池性能，高 ADL 是理想的，但这需要更高分子量的聚合物。例如，对于 PBI78kDa 膜，高 ADL 为 10.8 可提高膜电导率，从而提高燃料电池性能，同时还保持了燃料电池的长期耐久性。

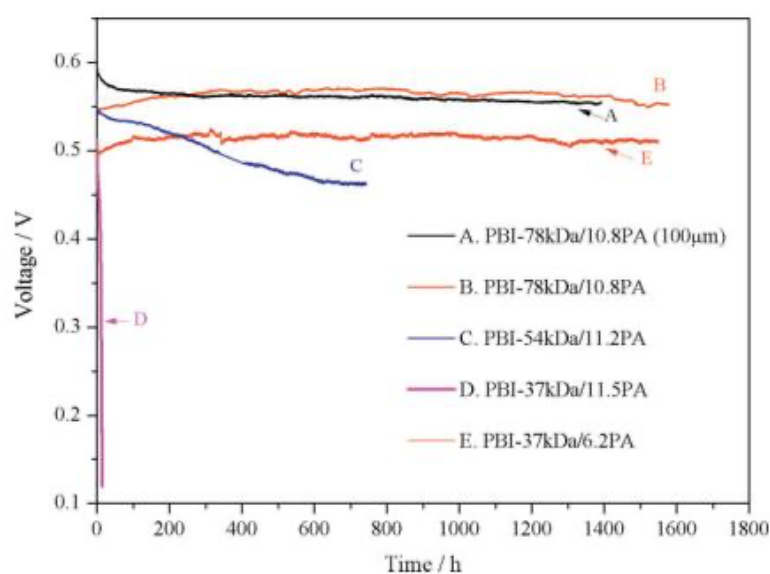


图 8. 160°C下基于不同的磷酸掺杂 PBI 膜的 MEA 的燃料电池电压在 300 mA cm^{-2} 下随时间的变化。H₂ 或空气均未使用加湿器。每个电极的催化剂负载为 $0.6 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ 。除指定的 100μm 外，膜厚度 140μm。使用厚度为的 PBI-78kDa/10.8PA 膜 100μm 时，与具有更大厚度的相同膜的 MEA 相比，燃料电池性能表现出更高的降解率。

四、结论

制备了一系列分子量从 30 到 94 kDa 的高性能聚苯并咪唑，在有机溶剂中具有良好的溶解度。对膜性能的系统研究包括氧化稳定性、酸掺杂和溶胀、电导率、机械强度和燃料电池用途，特别是耐久性测试。结果表明，在芬顿试验中，聚合物分子量的增加可显著提高膜在自由基氧化攻击下的化学稳定性。室温下酸掺杂时，需要更长的平衡时间和/或更高的酸浓度才能使高分子量聚合物膜获得较高的 ADL，另一方面，酸掺杂后体积膨胀减小。因此，当 ADL 高达每摩尔重复聚合物单元 11 摩尔 H_3PO_4 时，高分子量膜的机械强度大大提高。PBI-78kDa/10.8PA 膜在室温下的拉伸强度为 30.3 MPa，在 130°C 下为 7.3 MPa，160°C 下的质子电导率为 0.14 S cm^{-1} 。基于该高分子量聚合物膜的 H₂-空气燃料电池测试表明，在 160°C、 300 mA cm^{-2} 的恒定电流负载下，峰值功率密度为 295 mW cm^{-2} ，OCV 高达 0.942 V，衰减率低至 $1.5 \mu\text{V h}^{-1}$ 。