

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20180425001

## 可溶性聚苯并咪唑的合成及性能表征

蔡洋奔<sup>2</sup>, 赵旭辉<sup>2</sup>, 滕鑫<sup>2</sup>, 徐世爱<sup>1,2</sup>

(1.青海大学化工学院, 西宁, 810016; 2.华东理工大学材料科学与工程学院, 超细材料制备与应用教育部重点实验室, 上海市先进聚合物材料重点实验室, 上海 200237)

**摘要:** 使用简单温和的方法合成了含醚键的聚苯并咪唑(PBI), 通过控制反应时间与反应温度得到了一系列不同分子量的PBI, 考察了分子量对PBI溶解性和拉伸性能的影响, 由此确定了PBI的最佳制备条件。使用热失重分析了PBI的热稳定性, 同时研究了磷酸浸泡时间对PBI膜性能的影响以及温度对磷酸掺杂PBI膜质子电导率的影响。结果表明: 在140 °C的温度下反应2 h, 制得的PBI综合性能最优, 重均分子量可达 $4.876 \times 10^5$ , 且具备优良的热稳定性。此外, 该PBI膜能吸收222%的磷酸, 在170 °C无水条件下的质子电导率达到16.3 mS/cm, 有望用作高温质子交换膜。

**关键词:** 聚苯并咪唑; 质子交换膜; 分子量; 溶解性; 质子电导率

中图分类号: TM911.47

文献标志码: A

## Synthesis and Properties Characterization of Soluble Polybenzimidazole

CAI Yangben<sup>2</sup>, ZHAO Xuhui<sup>2</sup>, TENG Xin<sup>2</sup>, XU Shiai<sup>1,2</sup>

(1.School of Chemical Engineering, Qinghai University, Xining 810016, China; 2.Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, Shanghai Key Laboratory of Advanced Polymeric Materials, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** Polybenzimidazoles (PBIs) containing ether bond were synthesized by a facile method using

收稿日期: 2018-04-25

基金项目: 上海航天科技创新基金(SAST2017-064); 国家自然科学基金(21764011); 青海科技厅基金(2017-HZ-803); 青海省千人计划基金; 青海省昆仑学者基金

作者简介: 蔡洋奔 (1991-), 男, 浙江温州人, 博士生, 研究方向为质子交换膜。E-mail: caisea1026@163.com

通信联系人: 徐世爱, E-mail: saxu@ecust.edu.cn

3,3'-diaminobenzidine and 4,4'-dicarboxydiphenyl ether as monomers and phosphorus pentoxide/methanesulfonic acid solution as solvent, and PBIs with different molecular weight can be obtained by changing the reaction temperature and time. Fourier transform infrared spectrometer and hydrogen nuclear magnetic resonance were used to confirm the structure of polybenzimidazole with ether bond and the gel permeation chromatography was applied to measure the molecular weight of polybenzimidazole. The effect of molecular weight on the solubility of PBI and mechanical properties of PBI membrane was then investigated to determine the optimum synthetic condition for PBI. The results show that when the reaction time is 2 h and the reaction temperature is 140 °C, the weight-average molecular weight of resultant PBI can reach  $4.876 \times 10^5$ , and it shows excellent mechanical properties and good solubility in the common polar solvent without the addition of lithium chloride. The tensile strength, elongation at break and tensile modulus of PBI obtained at the optimal condition are 100.8 MPa, 11.4% and 1609 MPa, respectively. The thermal stability of the resultant PBI was then characterized by thermogravimetric analysis, and the influence of the immersing time on the phosphoric acid (PA) doping level and the effect of temperature on the proton conductivity for PBI were also investigated. The results show that the temperature of initial decomposition of PBI obtained at 140 °C for 2 h is as high as 530 °C, indicating a very outstanding thermal stability. In addition, the prepared PBI can absorb 222% of PA when immersed in the 85% PA solution at 80 °C for 2 d, and the PA-doped PBI membrane shows a proton conductivity of 16.3 mS/cm at 170 °C and conduction activation energy of 21.0 kJ/mol under anhydrous condition, thus making it highly suitable for high temperature proton exchange membrane applications.

**Key words:** polybenzimidazole; proton exchange membrane; molecular weight; solubility; proton conductivity

随着航天航空技术的发展,对空间电源系统提出了更高的要求,其中质子交换膜燃料电池具备比功率高、启动快、寿命长、绿色无污染等优势而备受关注<sup>[1]</sup>。质子交换膜作为质子交换膜燃料电池的关键组成部件,需要满足质子传导率高、化学稳定性好、强度高等要求,其中聚苯并咪唑(PBI)具备优异的热稳定性、化学稳定性以及突出的力学性能<sup>[2]</sup>,掺杂磷酸(PA)后,能广泛应用于高温质子交换膜燃料电池领域<sup>[3-4]</sup>。但是当PBI的特性黏数高于1.42 dL/g时,由于分子链之间刚性过大,氢键分布密集等因素,在诸如*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和*N*-甲基-2-吡咯烷酮等有机溶剂中溶解性能大幅下降,需要加入足够多的氯化锂才能溶解,大幅增加了制备

成膜的难度, 不适用于实验室研究以及工业化。因此对于分子量高的 PBI, 在保证综合性能的同时, 需要尽可能提高 PBI 的溶解性。

向 PBI 的主链中引入柔性基团, 可以破坏分子链的刚性, 从而提高 PBI 的溶解性<sup>[5]</sup>。常见的柔性基团有醚键<sup>[6]</sup>、砜基<sup>[7]</sup>、氟<sup>[8-9]</sup>、脂肪族长链<sup>[9]</sup>、吡啶<sup>[10]</sup>等结构, 都能使 PBI 在常温下溶于 DMF 中。Pu 等<sup>[9]</sup>探讨了脂肪族长链以及 F 原子对 PBI 溶解性的影响, 通过 PBI 完全溶解于溶剂中所需要的时间长短来比较溶解性的大小, 结果表明引入脂肪族长链和 F 原子都可以在一定程度上提高 PBI 在常见极性溶剂中的溶解性, 但是引入 F 原子对溶解性的提高远高于脂肪族长链, 例如氟含量较高的 PBI 还能溶解于质量分数 25% 的 NaOH 中, 有利于 PBI 的回收和再利用, 还能拓宽 PBI 在纺丝等其他领域的应用。

在所有的柔性基团中, 引入醚键制备得到的聚合物分子量远高于其他聚合物<sup>[10]</sup>, 而且可以使用甲基磺酸/五氧化二磷体系代替多聚磷酸体系, 进而降低反应温度和反应时间, 更容易实现工业化。本文以四氨基联苯与二羧基二苯醚作为单体, 在甲基磺酸/五氧化二磷溶液中于 140~150 °C, 氮气气氛下反应 1.5~2 h, 制备得到含醚键的 PBI (在后文提到的 PBI, 若无特别说明, 均指含醚键的 PBI), 并研究了反应温度与反应时间对溶解性、分子量、力学性能的影响, 同时探究了 PBI 的热稳定性、磷酸掺杂量、质子电导率以及质子传导所需的活化能。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和试剂

四氨基联苯: 化学纯, 上海帝埃碧化学科技有限公司; 二羧基二苯醚: 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 五氧化二磷: 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 碳酸氢钠: 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 甲基磺酸: 分析纯, 阿达玛斯试剂有限公司; 氘代二甲基亚砜: 光谱纯, 阿达玛斯试剂有限公司; 磷酸(PA): 质量分数 85%, 上海凌峰化学试剂有限公司; 氯化锂: 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF): 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司。

### 1.2 不同分子量 PBI 的制备

不同分子量 PBI 的合成反应示意图如图 1 所示。向 250 mL 的三口烧瓶中依次加入 5.1600 g 二羧基二苯醚、4.2800 g 四氨基联苯、14.8 g 五氧化二磷以及 100 mL 甲基磺酸, 在 N<sub>2</sub> 气氛中搅拌 20 min 除去瓶中的空气与水蒸气, 加热至 140 °C 或 150 °C, 反应 1.5 h 或 2 h。停止反应后, 趁热将溶液倒入温水中, 得到浅黄色丝状物, 洗涤至洗涤液接近中性后, 将丝状物浸泡到质量分数 5 % 的 NaHCO<sub>3</sub> 溶液中 24 h, 再使用去离子水多次浸泡洗涤, 120 °C 下干燥得到褐色聚合物, 最终得到四种不同条件下制备的 PBI, 使用 PBI-温度-时间表示, 例如 PBI-140-

1.5 表示 PBI 是在 140 °C 反应 1.5 h 制备得到。

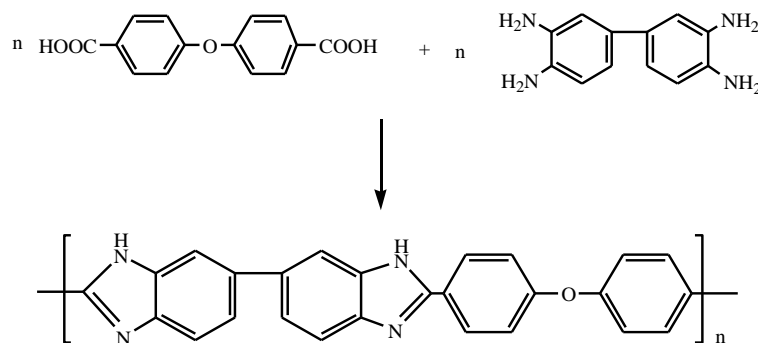


图 1 PBI 的合成

Fig. 1 Synthesis of PBI

### 1.3 PBI 膜的制备

将一定质量的 PBI 加入到三口烧瓶中, 加入 DMF 溶剂, 配制成 33.3g/L 的溶液, 于 80 °C 下搅拌至聚合物完全溶解, 若不能完全溶解, 则向混合溶液中添加一定质量的氯化锂促进溶解, 其中 PBI-150-1.5 中加入 1% (质量分数, 余同) 的氯化锂, PBI-150-2 中加入 10% 的氯化锂。将混合溶液离心, 除去极少数不溶白色物质, 获得澄清透明的聚合物溶液。将溶液浇铸于平整的玻璃板上, 于 80 °C 下除去溶剂获得黄褐色薄膜, 再置于水中浸泡 1~2d 彻底除去溶剂后, 于 80 °C 下干燥得到 PBI 膜。

### 1.4 测试与表征

采用美国 Thermo Fisher 公司 Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱仪对 PBI 膜的结构进行分析。将 PBI 溶解于氘代二甲基亚砜配制成 1g/L 的溶液, 采用德国布鲁克仪器有限公司 Avance 500 MHz 型超导核磁共振波谱仪对 PBI 的结构进行进一步分析。取 0.1 g PBI, 加入到 3 mL 溶剂中, 于 80 °C 搅拌 4 h, 观察 PBI 的溶解情况。采用美国 Waters 公司 1515 型凝胶渗透色谱测试四种 PBI 的分子量。采用美国美特斯工业系统有限公司 MTS E43 型万能试验机对哑铃型 PBI 样品进行拉伸测试, 其中拉伸强度/断裂伸长率以及拉伸模量分别在 5 mm/min 和 1 mm/min 的拉伸速率下测定。采用北京恒久科学仪器厂 HCT-1 型热重分析仪测定 PBI 膜的热稳定性, 测试条件为: 氮气气氛, 样品在 120 °C 保温 20 min 除水, 再降温到 80 °C 以下, 以 10 °C/min 的升温速率至 800 °C。

磷酸掺杂量通常使用磷酸吸收量(PA uptake)或磷酸掺杂水平(PADL)表示, 前者为吸收磷酸后增加的质量分数, 后者为每个重复单元能结合的磷酸分子数。将 PBI-140-2 膜干燥, 记录质量为  $m_0$ , 然后浸泡于 80 °C 的质量分数为 85 % 磷酸中 12 h, 取出后, 擦拭表面残留的磷酸, 80 °C 下干燥 12 h, 称取质量为  $m_1$ , 重复操作, 将磷酸中浸泡 24、36、48、60、72 h 后的质量分别记为  $m_2$ 、 $m_3$ 、 $m_4$ 、 $m_5$ 、 $m_6$ , 通过公式(1)以及公式(2)计算, 其中  $i=1, 2, 3, 4, 5, 6$ 。

$$PA\ uptake = \frac{m_i - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$PADL = \frac{m_i - m_0}{m_0} \times \frac{M_{PBI}}{M_{PA}} \quad (2)$$

膜的质子电导率通过美国阿美特克集团公司 PARSTAT 2273 型电化学工作站的交流阻抗谱图表征, 以铜作为电极, 采用两电极体系, 频率范围为 1 kHz~1 MHz, 利用公式(3)计算膜的质子电导率, 式中,  $\sigma$  为膜的质子电导率(mS/cm),  $R$  为交流阻抗( $\Omega$ ),  $L$  为两电极之间的距离(cm),  $S$  为膜的截面积(cm<sup>2</sup>)。通过不同温度下测得的质子电导率, 获得  $\ln \sigma$  与  $1/T$  的线性拟合结果, 根据公式(4)可以计算得到质子传递的活化能( $E_a$ ), 其中  $A$  为频率因子,  $R$  为摩尔气体常数, 即 8.314 J/(mol·K),  $T$  为绝对温度(K)。

$$\sigma = 1000L/(R \times S) \quad (3)$$

$$\ln \sigma = \ln A + (-E_a)/RT \quad (4)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构表征

PBI 膜的红外谱图如图 2 所示, 其中 1380 cm<sup>-1</sup> 与 1630 cm<sup>-1</sup> 处的峰属于 C-N 和 C=N 键的伸缩振动峰, 3404 cm<sup>-1</sup> 以及 3196 cm<sup>-1</sup> 处的宽峰则是自由 N-H 伸缩振动峰以及结合 N-H 伸缩振动峰, 806 cm<sup>-1</sup> 处为杂环的振动峰, 上述五个峰可以证明聚合物中含有咪唑环结构<sup>[11]</sup>, 1595、1539、1443 cm<sup>-1</sup> 处的峰则分别为苯环与咪唑环的共轭振动峰、2-取代苯并咪唑面内环振动峰以及 2,6-二取代苯并咪唑面内环振动峰, 证明了 2,6-二取代苯并咪唑的结构<sup>[11]</sup>。此外, 1243 cm<sup>-1</sup> 以及 1167 cm<sup>-1</sup> 处的峰为芳基醚键的对称与非对称伸缩振动峰<sup>[12]</sup>, 覆盖了原本 1226 cm<sup>-1</sup> 处 2,6-二取代苯并咪唑的 C-H 面内较弱的弯曲振动峰<sup>[11]</sup>。因此, 红外谱图证明了该聚合物薄膜为含有醚键的 2,6-二取代苯并咪唑结构。

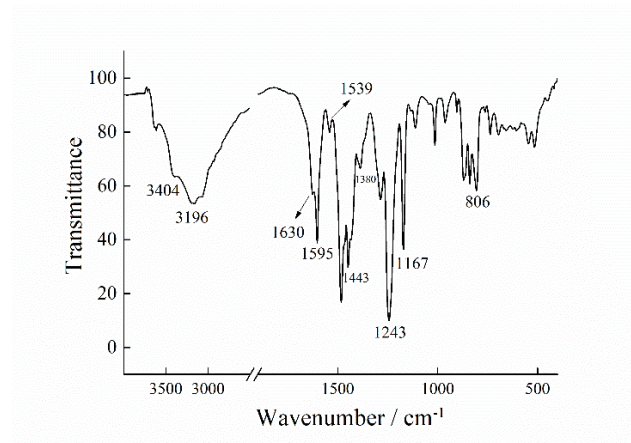


图 2 PBI 膜的红外谱图

Fig. 2 Fourier transform infrared spectrum of PBI membrane

通过核磁共振氢谱对聚合物进行进一步表征,如图3所示。从图中可以发现聚合物峰位置以及对应H的化学位移为13.00 (-NH, 2H)、8.28 (d, ArH, 4H)、7.96 (ArH, 2H)、7.77 (ArH, 2H)、7.57 (ArH, 2H)、7.30 (d, ArH, 4H), 该结果与 Shao 等<sup>[13]</sup>的研究基本一致,也验证了PBI的结构。

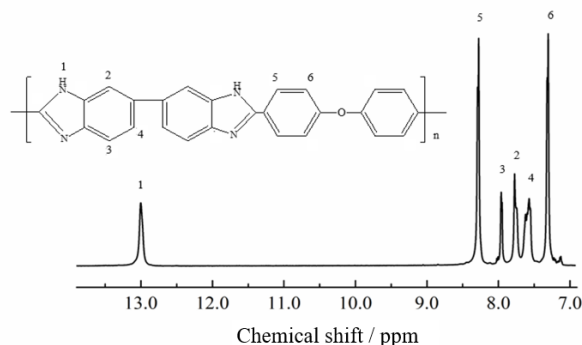


图3 PBI的核磁共振氢谱

Fig. 3  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance spectrum of PBI

## 2.2 分子量与溶解性

不同反应温度与时间制备的PBI的分子量以及溶解性如表1所示。从表中可以看出,含有醚键的PBI分子量较大,远高于常见的间位PBI ( $9.4 \times 10^5$ <sup>[14]</sup>或  $1.39 \times 10^5$ <sup>[15]</sup>等),随着反应温度提升以及反应时间延长,聚合物的分子量都会增加,大致上可以认为温度提高  $10^\circ\text{C}$ ,重均分子量增加  $1.70 \times 10^5$  左右,反应时间延长 30 min,重均分子量增加  $1.00 \times 10^5$  左右,这是由于温度增加后,分子运动活性增大,预聚体之间更容易碰撞并发生缩合反应,形成链更长的聚合物,且温度高,缩合反应速率更快。同样,时间增加后,给予足够的时间使预聚体之间碰撞进而形成分子量更高的聚合物。反应温度为  $140^\circ\text{C}$  时,PBI在DMF中有良好的溶解性,当温度升至  $150^\circ\text{C}$ ,重均分子量超过  $5.00 \times 10^5$ ,溶解性降低,在DMF中出现一部分溶胀的现象,需要加入一定量的氯化锂才能完全溶解,随着反应时间的延长,需要加入更多的氯化锂才能完全溶解。总而言之,  $140^\circ\text{C}$  以及 2 h 为比较合适的反应温度以及反应时间,此时,PBI的重均分子量为  $4.876 \times 10^5$ 。

表1 四种PBI的分子量以及溶解性

Table 1 Molecular weight and solubility of four kinds of PBI

Sample	Weight-average molecular Weight/ $10^5$	Solubility		
		DMF	DMF+1 % LiCl	DMF+10 % LiCl
PBI-140-1.5	3.725	++	++	++
PBI-140-2	4.876	++	++	++
PBI-150-1.5	5.412	+-	++	++
PBI-150-2	6.405	+-	+-	++



++: Whole dissolution; + -: Part dissolution

## 2.3 力学性能

PBI 膜需要有合适的强度和韧性才能应用于质子交换膜中, 否则在使用过程中会因为气体挤压等因素被破坏, 进而影响了电池的使用寿命。不同反应温度与时间制备的 PBI 的力学性能如图 4 所示。从图中可以看出, 反应温度为 140 °C 时, 随着反应时间的增加, PBI 膜的强度和断裂伸长率增加 10.0% 左右, 模量增加 23.0%, 这是由于分子量的增加, 分子链更长, 使得聚合物中的链末端数量减少, 即缺陷减少, 进而力学性能得到了提高。因此, 在溶解性较好的前提下, 分子量越高, PBI 膜的力学性能越好。

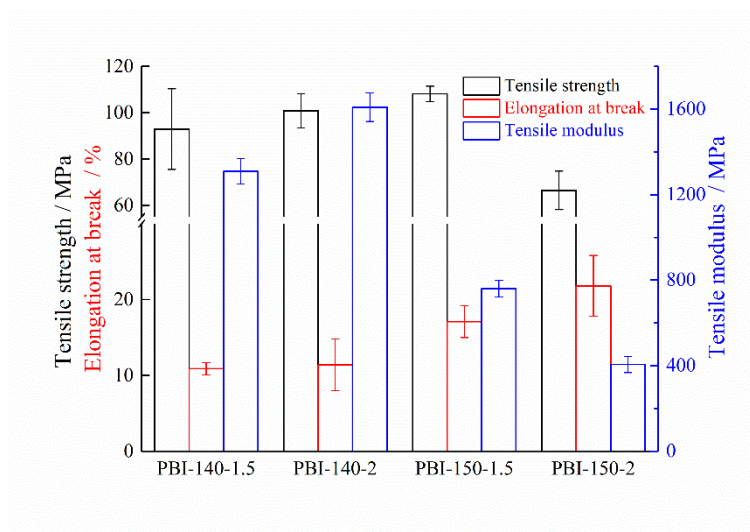


图 4 四种 PBI 膜的力学性能

Fig. 4 Mechanical properties of four kinds of PBI membranes

但是温度升至 150 °C 后, 制备的 PBI 分子量过高, 使得溶解性大幅下降, 不易于制备成薄膜。为了研究氯化锂以及分子量对膜性能的影响, 向 PBI 溶液中加入适量的氯化锂, 使得 PBI 完全溶解于 DMF 中, 最终制得的膜的力学性能也示于图 4 中。加入氯化锂之后, 所得膜的模量明显下降, 这是由于氯化锂除去后会留下一定的空隙, 使得分子链的自由体积变大, 在拉伸过程初步阶段, 仅需要小部分的力就能达到较高的形变。对于 PBI-150-1.5 膜而言, 拉伸强度略高于 PBI-140-2 膜, 这是由于加入的氯化锂含量很少, 形成的空隙较小, 对拉伸强度的影响较小, 而 PBI-150-1.5 的分子量大, 进而强度会有一定程度的增加。但是 PBI-150-2 膜的拉伸强度却大幅下降, 这是因为氯化锂含量过高, 聚合物膜很容易在空隙处断裂, 使得分子量对性能的影响可以忽略。因此, 综合溶解性和力学性能, 发现反应温度为 140 °C 且反应时间为 2 h 时, 制备的 PBI 综合性能最优, 拉伸强度为 100.8 MPa, 断裂伸长率为 11.4%, 模量为 1609 MPa。

## 2.4 热失重分析

PBI-140-2 膜在  $N_2$  气氛中的热失重曲线及其微分曲线如图 5 所示, 即使 PBI-140-2 膜在  $120\text{ }^\circ\text{C}$  下预除水 20 min, 仍会出现失水峰, 这是由于咪唑基团以及芳基醚键与水之间较强的氢键, 使得 PBI 吸收的结合水不容易脱除, 从热失重曲线上可以看出, 结合水含量大致为 5%。当温度达到  $530\text{ }^\circ\text{C}$  以后, 微分曲线明显开始下降, 说明膜的分解速率开始增大, 这是由于 PBI-140-2 主链从该温度开始分解, 到  $600\text{ }^\circ\text{C}$  左右, 微分曲线到最低值, 即膜的分解速度达到最大, 在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  下的残炭率大于 78% (PBI 结构中 C 元素的理论质量分数), 说明 PBI-140-2 具备十分优秀的成炭性和热稳定性, 完全满足高温质子交换膜的使用要求( $100\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ )。

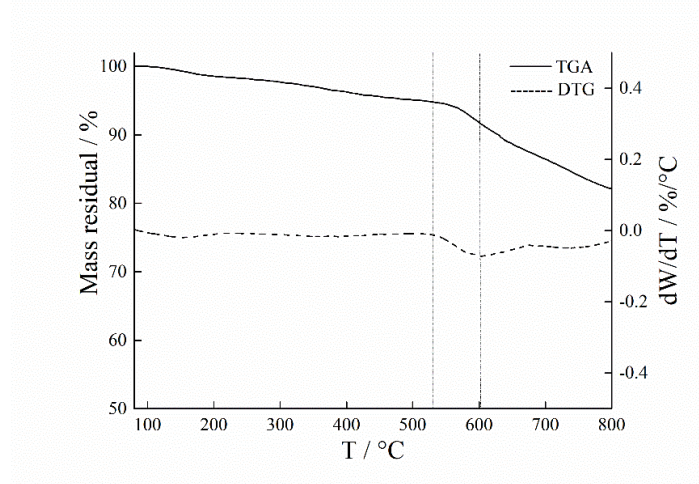


图 5 PBI-140-2 膜的热失重曲线及其微分曲线

Fig. 5 Thermogravimetric analysis and derivative thermogravimetry curves of PBI-140-2 membrane

## 2.5 磷酸掺杂量

磷酸掺杂量会受到掺杂温度以及掺杂时间的影响, 一般温度越高, 掺杂量会越高, 但是温度过高, PBI 膜会在磷酸中部分降解<sup>[16]</sup>, 使得性能不稳定, 因此掺杂温度不宜过高或者过低, 绝大部分研究人员均选用  $80\text{ }^\circ\text{C}$ 。而在一定温度下, PBI 膜的磷酸掺杂量一般先随掺杂时间的延长而增加, 之后基本不变, 即存在饱和掺杂量。此外, 对于不同结构的 PBI, 若分子中含有的官能团能与磷酸形成相互作用, 则会增加膜对磷酸的吸收量, 因此饱和掺杂量以及所需的掺杂时间均会有所不同。对 PBI-140-2 膜的磷酸掺杂量随时间的变化进行测定, 其中磷酸浓度为 85%, 掺杂温度为  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , 结果如图 6 所示。从图中可知, PBI-140-2 膜在掺杂 12 h 后, 磷酸掺杂量大幅增加, 磷酸吸收量达到 201%, 即 PADL 为 8.2, 之后增加缓慢, 直到 48 h 后, 吸收量达到 222%, 即 PADL 达到 9.1, 高于常见的间位 PBI 的掺杂量( $\text{PADL}=5\sim 6$ <sup>[17]</sup>), 这是由于醚键可以与磷酸形成氢键, 进一步提高膜对磷酸的吸收能力。



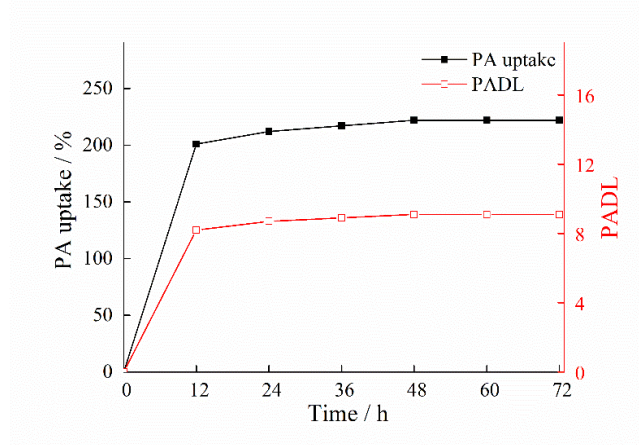


图6 PBI-140-2 膜的磷酸吸收量以及 PADL

Fig. 6 PA uptake and PADL of PBI-140-2 membrane

## 2.6 质子电导率与活化能

PBI/PA 膜（磷酸掺杂聚苯并咪唑膜）的质子电导率以及相应的阿伦尼乌斯曲线如图 7 所示，从左图中可以发现，随着温度增加，所有膜的质子电导率迅速增加，说明温度对膜质子电导率有比较大的影响。这是由于 PBI/PA 膜中以氢键相结合的磷酸掺杂量较高，其在高温下氢键会被破坏，进而会以大量游离酸的形式存在，而游离的磷酸可以通过分子运动直接传递质子，因此在湿度相同的情况下，随着温度的增加，磷酸的分子运动更加激烈，进而有利于质子的传导，使得质子电导率大幅上升。膜在 170 °C 下的质子电导率达到 16.3 mS/cm，可应用于高温质子交换膜燃料电池中<sup>[18]</sup>。此外，通过对相应的阿伦尼乌斯线性拟合，通过斜率可以计算得到质子传递的活化能为 21.0 kJ/mol，与文献里报道的 PADL>5 的 PBI/PA 膜的活化能相一致(20~30 kJ/mol)<sup>[16]</sup>。

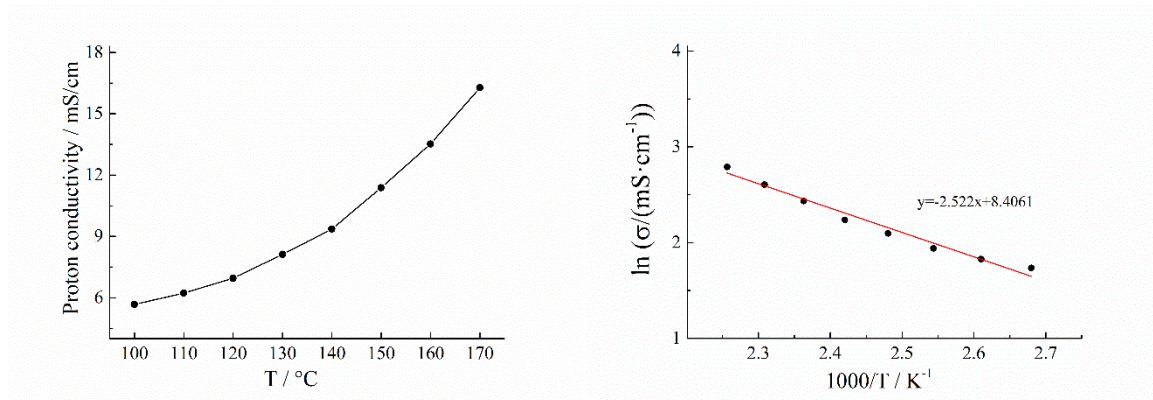


图7 PBI/PA 膜的质子电导率（左）以及相应的阿伦尼乌斯曲线（右）

Fig. 7 Temperature dependence of proton conductivity of PBI/PA membrane (left) and its Arrhenius curve (right)

## 3 结论

(1) 通过控制反应时间以及反应温度制备得到四种含醚键 PBI, 重均分子量分别为  $3.725 \times 10^5$ 、 $4.876 \times 10^5$ 、 $5.412 \times 10^5$ 、 $6.405 \times 10^5$ 。

(2) 对四种 PBI 的溶解性测试以及相应膜的力学性能表征结果表明, 反应温度为  $140^\circ\text{C}$  以及反应时间为 2 h 制得的 PBI, 即 PBI-140-2 的综合性能最优。

(3) 热失重分析结果表明, PBI-140-2 具备优异的热稳定性, 且能吸收 222 % 的磷酸, 即 PADL 达到 9.1, 高于间位 PBI。

(4) PBI/PA 膜的质子电导率随温度的增加而迅速增加, 在  $170^\circ\text{C}$  无水条件下达到  $16.3 \text{ mS/cm}$ , 质子传导的活化能为  $21.0 \text{ kJ/mol}$ , 有望用于高温质子交换膜中。

## 参考文献:

- [1] 栾英豪, 张恒, 张永明, 等. 全氟磺酸离子交换膜的制备与性能研究[J]. 功能高分子学报, 2005, 18(1): 62-66.
- [2] 梁乃强, 房建华, 郭晓霞, 等. 聚苯并咪唑-锂盐-聚乙二醇单甲醚共混全固态聚合物电解质的制备及性能[J]. 功能高分子学报, 2017, 30(2): 168-174.
- [3] MAITY S, JANA T. Soluble polybenzimidazoles for PEM: Synthesized from efficient, inexpensive, readily accessible alternative tetraamine monomer[J]. Macromolecules, 2013, 46(17): 6814-6823.
- [4] PLACKETT D, SIU A, LI Q, *et al.* High-temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazole and clay composites for fuel cells[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 383(1-2): 78-87.
- [5] CHEN J, CHEN P, LEE S, *et al.* Synthesis of soluble polybenzimidazoles for high-temperature proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) applications[J]. Reactive and Functional Polymers, 2016, 108: 122-129.
- [6] ANGIONIS, RIGHETTI P P, QUARTARONE E, *et al.* Novel aryloxy-polybenzimidazoles as proton conducting membranes for high temperature PEMFCs[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(12): 7174-7182.
- [7] YANG J, LI Q, CLEEMANN L N, *et al.* Synthesis and properties of poly(aryl sulfone benzimidazole) and its copolymers for high temperature membrane electrolytes for fuel cells[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(22): 11185-11195.
- [8] LI X, QIAN G, CHEN X, *et al.* Synthesis and characterization of a new fluorine-containing polybenzimidazole (PBI) for proton-conducting membranes in fuel cells[J]. Fuel Cells, 2013, 832-842.
- [9] PU H, WANG L, PAN H, *et al.* Synthesis and characterization of fluorine-containing polybenzimidazole for proton conducting membranes in fuel cells[J]. Journal of Polymer Science: Part A. Polymer Chemistry, 2010, 48(10): 2115-2122.

- [10] 袁媛, 史子兴, 印杰. 含有吡啶环的可溶型聚苯并咪唑共聚物的合成及表征[J]. 功能高分子学报, 2009, 22(1): 45-49.
- [11] MUSTO P, KARASZ F E, MACKNIGHT W J. Fourier transform infra-red spectroscopy on the thermo-oxidative degradation of polybenzimidazole and of a polybenzimidazole/polyetherimide blend[J]. Polymer, 1993, 34(14): 2934-2945.
- [12] ZHAO C, HE D, LI Y, *et al.* High-performance proton exchange membranes for direct methanol fuel cells based on a SPEEK/polybenzoxazine crosslinked structure[J]. RSC Advances, 2015, 5(59): 47284-47293.
- [13] SHAO H, SHI Z, FANG J, *et al.* One pot synthesis of multiwalled carbon nanotubes reinforced polybenzimidazole hybrids: Preparation, characterization and properties[J]. Polymer, 2009, 50(25): 5987-5995.
- [14] YANG J S, CLEEMANN L N, STEENBERG T, *et al.* High molecular weight polybenzimidazole membranes for high temperature PEMFC[J]. Fuel Cells, 2014, 14(1): 7-15.
- [15] OSSIANDE T, PERCHTHALER M, HEINZL C, *et al.* Influence of membrane type and molecular weight distribution on the degradation of PBI-based HTPEM fuel cells[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 509: 27-35.
- [16] LI Q, AILID, HJULER H A, *et al.* High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells[M]. New York: Springer International Publishing, 2016: 135-136.
- [17] LI J, LI X, YU S, *et al.* Porous polybenzimidazole membranes doped with phosphoric acid: Preparation and application in high-temperature proton-exchange-membrane fuel cells[J]. Energy Conversion and Management, 2014, 85: 323-327.
- [18] CELE N P, SINHA RAY S, PILLAI S K, *et al.* Carbon nanotubes based Nafion composite membranes for fuel cell applications[J]. Fuel Cells, 2010, 10: 64-71.