

原创研究型文章

采用磷钨酸与多巴胺化学键合形成的水不溶性杂化物的高性能质子交换膜

路忠睿, 袁贤参, 贾骄阳, 林俊*, 何少剑*

新能源电力系统全国重点实验室, 华北电力大学, 北京 102206, 中国

* 通讯作者: 林俊, jun.lin@ncepu.edu.cn; 何少剑, heshaojian@ncepu.edu.cn

引用格式

路忠睿, 袁贤参, 贾骄阳, 等. 采用磷钨酸与多巴胺化学键合形成的水不溶性杂化物的高性能质子交换膜. 清洁能源科学与技术. 2024; 2(2): 181.
<https://doi.org/10.18686/cncest.v2i2.181>
Lu Z, Yuan X, Jia X, et al. High-performance proton exchange membrane employing water-insoluble hybrid formed by chemically bonding phosphotungstic acid with polydopamine (Chinese). Journal of Clean Energy Science and Technology. 2024; 2(2): 181.
<https://doi.org/10.18686/cncest.v2i2.181>

文章信息

收稿日期: 2024-03-04
录用日期: 2024-04-26
发表日期: 2024-05-07

版权信息



版权 © 2024 作者。

《清洁能源科学与技术》由 Universe Scientific Publishing 出版。本作品采用知识共享署名 (CC BY) 许可协议进行许可。
<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

English edition of this article is available online at <https://cae.usp-pl.com/index.php/cest/article/view/138>

摘要: 杂多酸可以将水保留在质子交换膜中, 从而提高其在高温和低湿度条件下的质子电导率; 然而, 它们在水中的高溶解度会导致浸出, 从而限制了它们的进一步应用。在此, 我们利用磷钨酸 (HPW) 和聚多巴胺 (PDA) 颗粒, 通过水热反应制备了不溶于水的 PDA/HPW 混合物 (PDW)。PDW 中 PDA 的氨基与 HPW 化学键合, 成为 HPW 的锚。含有 15wt% PDW 的磺化聚醚醚酮 (SPEEK) 复合膜 (SPEEK/PDW-15) 在液态水中的质子电导率在 25 °C 时为 0.052 S cm⁻¹。比 SPEEK 对照膜 (0.032 S cm⁻¹) 高出 63%。在浸入水中 80 天的测试中, SPEEK/PDW-15 复合膜也显示出稳定的质子电导率。

关键词: 燃料电池质子交换膜; 磺化聚醚醚酮; 磷钨酸; 聚多巴胺; 水热法

1. 引言

全球气候变化已成为包括人类在内的地球上各种生物面临的主要环境威胁和挑战 [1–3]。为减少化石燃料过度消耗和环境污染所造成的全球气候变化, 人们采取了各种策略 [4–6]。利用清洁能源是最重要的战略之一。氢能是全球公认的清洁能源理想解决方案, 燃料电池是一种将氢能直接转化为电能电化学装置 [7]。质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 具有理论效率高、功率密度大、操作简单、无污染排放等优点, 已成为全球研究的焦点 [8–12]。从理论上讲, PEMFC 在较高温度下工作时具有更高的能量转换效率。然而, 作为 PEMFC 传导质子的核心部件, 质子交换膜 (PEM) 在高温低湿条件下容易脱水, 从而严重降低其质子电导率。这一现象阻碍了 PEMFC 的进一步发展和商业化 [13]。

杂多酸 (HPAs), 如磷钨酸 (H₃PW₁₂O₄₀, HPW), 因其出色的热稳定性和强酸性, 以及在低湿度条件下良好的保水性能, 被广泛用于提高 PEM 的质子电导率 [14–17]。然而, 复合膜中的 HPA 具有很强的水溶性, 很容易溶解。据报道, 将 30 wt% 的掺杂 HPW 的磺化聚醚醚酮 (SPEEK) 复合膜在 80 °C 的水中浸泡 30 天后, HPW 的质量损失达到 93.5 wt% [18]。因此, 在复合膜中固定 HPA 对实现高性能具有重要意义。

多巴胺 (DA) 是贻贝粘附蛋白的主要成分, 可在弱碱性水溶液中氧化和自聚形成聚多巴胺 (PDA)。聚多巴胺可以很容易地稳定沉积在几乎所有类型的基底上 [19–22]。此外, PDA 的化学结构中含有许多官能团, 如儿茶酚和胺 [23–25]。这两个特点赋予了 PDA 在 PEM 中固定 HPW 的基底改性功能 [17, 26–29]。例如, He 等 [30] 使用 PDA 包覆的埃洛石纳米管 (DHNTs) 作为固定 HPW 的结合位点。与 SPEEK 对照膜相比, 负载了 15 wt% DHNTs 和 42.9 wt%

HPW 的纳米复合膜的质子电导率 (0.117 S cm^{-1}) 提高了 114%。由于 PDA 和 HPW 上氨基之间的酸碱相互作用, 质子电导率在长期水浸测试中仅有轻微下降。Wei 等 [28] 在 SPEEK 膜中加入 PDA 涂层聚酰亚胺 (PI), 通过酸碱对锚定 HPW, 在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 100% 相对湿度 (RH) 条件下, 膜的质子电导率达到最大值 0.212 S cm^{-1} 。经过六周的测试, 质子电导率的损失比没有 PDA 涂层 PI 的复合膜减少了 51%。

然而, 通过静电作用很难彻底解决可溶性质子载体的浸出问题, 因此化学键锚定 HPW 被认为是更好的选择。Zhai 等 [31] 利用共价有机框架的亚胺基团通过水热法与 HPW 反应合成了纳米混合体来固定 HPW, 并发现将纳米混合体在去离子水中浸泡 3 个月后, HPW 没有溶解。此外 Zhang 等 [32] 采用水热法将 HPW 封装在 MIL-101 (铁) 中, 然后将其掺入磺化聚芳醚酮砜 (SPAEEKS) 基质中。在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 100% 相对湿度条件下, 复合膜的质子电导率高达 0.072 S cm^{-1} (是纯 SPAEEKS 的 1.8 倍), 并且在 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下持续 30 天几乎保持不变。

受上述两种不同策略的启发, 我们认为 HPW 能够在一定条件下与氨基结合形成稳定的结构。因此, 在这项工作中, 我们利用简单的一步水热法合成了不溶于水的 PDA/HPW 混合物 (PDW), HPW 和 PDA 通过化学键结合在一起。PDW 可在复合膜中充当质子导体, 缩短质子跳跃的距离, 有效提高复合膜的质子电导率。PDW 不溶于水的特性也确保了复合膜在 80 天的测试过程中质子电导率的稳定性。此外, HPW 具有优异的保水能力, 即使在低相对湿度条件下也能赋予复合膜良好的质子电导率。此外, 还研究了 PDW 混合型复合膜的结构、形态和理化性质。

2. 实验

2.1. 材料

盐酸多巴胺 (98%) 和 HPW 购自北京伊诺凯科技有限公司 (Innochem Science & Technology Co. Ltd.)。氢氧化钠 (NaOH, 99%) 和三羟甲基氨基甲烷盐酸盐 (Tris-HCL, 99%) 购自 Alfa Aesar。浓硫酸 (95–98%) 和浓盐酸 (36–38%) 购自国药集团药业股份有限公司 (China National Medicines Co. Ltd.)。聚醚醚酮 (PEEK) (Victrex 450PF) 购自 Victrex (英国兰开夏郡)。N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc) 和乙醇购自中国北京博恩创奇公司。

2.2. 样品制备

制备 PDA: 在 110 mL 去离子 (DI) 水和 40 mL 乙醇的混合物中加入 0.3 g Tris-HCL。然后用 NaOH 将溶液的 pH 值调至 8.5, 再加入 1.0 g 盐酸多巴胺。搅拌 24 h 后, 过滤沉淀并用去离子水反复洗涤四次, 然后用冷冻干燥机干燥 24 h, 得到 PDA。

制备 PDW 混合物: 按照上述步骤, 将 DA 搅拌聚合 24 h, 然后依次向悬浮液中加入 13.6 mL 浓盐酸和 5.0 g HPW。搅拌 1 h 后, 将混合物在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 下进

行 24 h 的水热处理。将沉淀物重复过滤并用去离子水洗涤至少 4 次，然后用冷冻干燥机干燥 24 h。所得产品称为 PDW。

制备 SPEEK: 首先，将 15.0 g PEEK 粉末在 80 °C 的真空烘箱中干燥 24 h。然后，将粉末加入 300 mL 浓硫酸中，在 25 °C 下剧烈搅拌 24 h。之后，将得到的溶液缓慢倒入冰水混合物中，使其凝固并停止磺化反应。用去离子水多次洗涤絮凝的细丝，直到溶液达到中性。得到的产品在 40 °C 下干燥 24 h，然后再 80 °C 再干燥 24 h，得到 SPEEK。

制备 SPEEK/PDW 复合膜: 在 5.0 mL DMAc 中加入一定量的 PDW 和 SPEEK (共 0.3 g)。超声处理悬浮液 2 h，然后搅拌 24 h。抽出空气后，将悬浮液倒入玻璃皿中，并置于 80 °C 的鼓风烘箱中 24 h。随后，在 80 °C 的真空烘箱中再干燥 24 h。之后用 1 M H₂SO₄ 和去离子水处理膜。所得膜表示为 SPEEK/PDW-x，其中 x 是 PDW 的重量百分比。

2.3. 表征和测量

X 射线衍射 (XRD) 图样是在配备 Cu-K α 源 ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) 的衍射仪 (SmartLab SE, Rigaku) 上获得的，扫描速率为 5° min⁻¹ 扫描范围为 5° 至 60°。傅立叶变换红外光谱 (FTIR) (Nicolet IS10, Thermo Fisher Scientific) 在 600–2000 cm⁻¹ 范围内对粉末的结构进行了表征。使用透射电子显微镜 (TEM) (JEM-2100Plus, JEOL) 在 200 kV 的加速电压下观察粉末。使用扫描电子显微镜 (SEM) (Quattro S, Thermo Scientific) 在 15 kV 的加速电压下观察样品的形态，并使用能量色散 X 射线光谱仪 (EDS) 探测 PDW 中的元素分布。在约 3 × 10⁻⁷ mba 的工作压力下，使用 Al-K α 源对粉末进行了 X 射线光电子能谱分析 (XPS) (K-Alpha, Thermo Scientific)。热重分析 (TGA) (TGA 550, TA) 在氮气环境下进行，温度从 30 °C 到 800 °C，加热速率为 20 °C min⁻¹。

将质子交换膜浸入室温下的去离子水中，以确保完全水合。

根据式(1)和式(2)分别测定膜的吸水率和膨胀率：

$$\text{Water uptake (\%)} = \frac{M_w - M_d}{M_d} \times 100\% \quad (1)$$

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

式中， M_w 是快速去除表面水分后湿膜的重量， M_d 是干燥膜的重量。 S_w 和 S_d 分别是湿膜和干膜的面积。

膜的离子交换能力 (IEC) 是通过酸碱滴定法测定的。通常，将干燥的膜样品浸入 20 mL NaCl 溶液 (2.00 mol L⁻¹) 中 24 h，以释放 H⁺，然后用标准 NaOH 溶液 (0.01 mol L⁻¹) 滴定，以酚酞作为指示剂。IEC 的计算公式如下：

$$\text{IEC} = \frac{(0.0100 \times V_{\text{NaOH}})}{M_d} \quad (3)$$

式中， V_{NaOH} 是用于滴定的 NaOH 溶液的体积。

膜的质子电导率 (σ) 由电化学工作站 (ZENNIUM pro, ZAHNER) 使用交流阻抗技术进行测试。首先将膜样品置于四电极电导率钳 (BT110，

BekkTech LLC.) 中, 然后放入液态去离子水或湿度室 (YSGDS-50, 上海 YISHUO) 中以达到所需的湿度。质子电导率按以下公式测定:

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

式中, L 是电导率钳中两个内电极之间的距离 (0.50 cm); S 是膜样品的横截面积; R 是膜电阻。

3. 结果和讨论

3.1. PDW的结构和形态

为了研究杂化颗粒的晶体结构, 对 HPW、PDA 和 PDW 进行了 XRD 分析。如图 1(a)所示, 在 PDA 的 XRD 图谱中, $2\theta=24^\circ$ 处有一个宽的衍射峰, 这与之之前的研究结果一致, 这是因为 PDA 样品是典型的无定形聚合物 [33,34]。对于 HPW, 可以观察到典型的 Keggin 结构 [35]。HPW 与 PDA 水热反应后, XRD 曲线发生了显著变化。这一现象是由于在水热反应过程中, HPW 和 PDA 之间发生了强烈的相互作用, 导致 PDW 的晶体结构与 HPW 相比发生了变化。值得注意的是, 我们对质量比为 1/5 的 PDA 和 HPW 的物理混合物进行了分析和比较 (图 1(a)中标注为 PDA/HPW-mixed)。PDA/HPW-mixed 的 XRD 图样与 HPW 相同。PDA 的物理包覆并没有改变 HPW 的晶体结构。这一现象进一步证实了 PDW 并非 HPW 和 PDA 的机械混合物。

利用傅立叶变换红外分析进一步研究了 HPW、PDA 和 PDW 的结构。如图 1(b)所示, 可以观察到 HPW 的四个特征峰。1076 cm^{-1} 处的峰值对应于 PO_4 单元中 P-O_a 键的伸缩振动。此外, 956 cm^{-1} 、880 cm^{-1} 和 786 cm^{-1} 处的峰分别与 Keggin 单元中的 W=O_a 键、 $\text{W-O}_b\text{-W}$ 键和 $\text{W-O}_c\text{-W}$ 键有关 [36,37]。对于 PDA, 1591 cm^{-1} 、1508 cm^{-1} 和 1280 cm^{-1} 处的峰分别属于 C=C 伸展振动、 N-H 剪切振动和 C-N 剪切振动 [38,39]。至于 PDW, PDA 在 1200–1600 cm^{-1} 处的特征峰仍然存在, 而且还可以清楚地看到 HPW 的 Keggin 结构特征峰。然而, 与 HPW 相比, PDW 中 Keggin 结构的峰值略有偏移。这表明在水热过程中, HPW 和 PDA 之间存在相互作用, XRD 表征也证实了这一点。

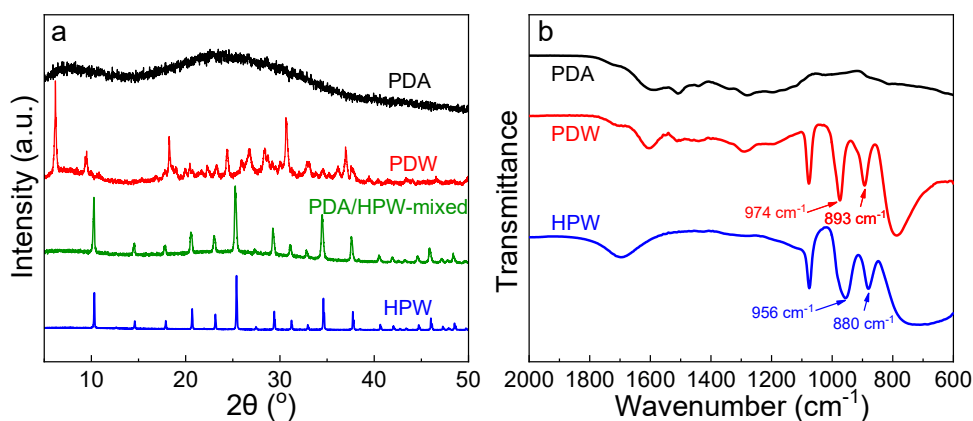


图 1. (a) PDA、PDW、HPW 和 PDA/HPW-mixed 的 XRD 图。(b) PDA、PDW 和 HPW 的傅立叶变换红外光谱。
Figure 1. (a) XRD patterns of PDA, PDW, HPW, and PDA/HPW-mixed. (b) FTIR spectra of PDA, PDW, and HPW.

XPS 分析用于探测 PDA、HPW 和 PDW 杂化物中元素的化学状态。从图 2(a)中可以看出,与 PDA 相比,PDW 的 C1s 光谱峰保持不变,这表明 PDA 与 HPW 反应后 C 原子的化学环境没有发生变化。在图 2(b)所示的 N1s 光谱中,PDA 在 399.8 eV 和 401.7 eV 处的 N1s 峰分别归因于-NH-和-NH₂。由于 HPW 和 PDA 之间的相互作用,PDW 的 N1s 峰向更高的结合能移动。PDW 在 402.1 eV 处的峰值的明显增强可归因于-NH³⁺的形成 [40]。对于图 2(c),PDA 中对应于 C-O 的 O1s 峰从 532.1 eV 转移到 PDW 中的 531.3 eV。这意味着 C-O-W 共价键可能是在水热反应后形成的 [41]。在图 2(d)中,HPW 在 37.9 eV 和 35.8 eV 处的 W4f 特征峰分别转移到了 PDW 的 38.5 eV 和 36.4 eV 处。这表明 PDW 中 HPW 的电子密度降低,HPW 和 PDA 之间存在电子转移 [31]。因此,XPS 结果进一步证实了 PDA 和 HPW 在 PDW 中产生了化学键。

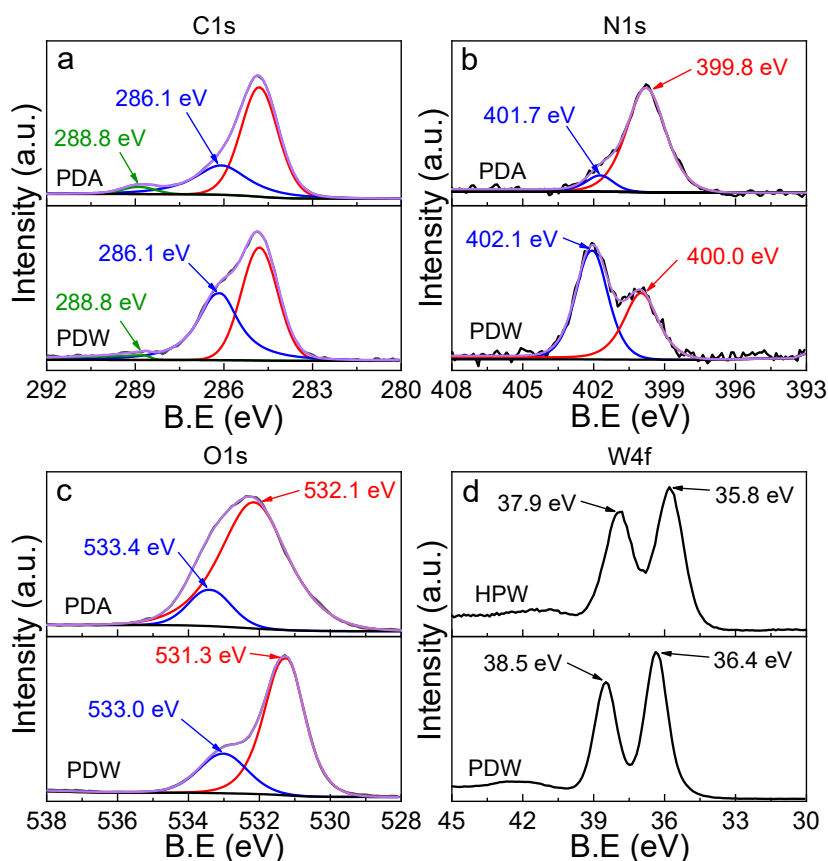


图 2. PDA 和 PDW 的 XPS 光谱: (a) C1s; (b) N1s; (c) O1s; HPW 和 PDW 的 XPS 光谱: (d) W4f。
 Figure 2. XPS spectra of PDA and PDW: (a) C1s; (b) N1s; (c) O1s; XPS spectra of HPW and PDW: (d) W4f.

使用热重分析法 (TGA) 研究了 PDA、HPW 和 PDW 的热稳定性。如图 3 所示,PDA 的热分解主要分为三个阶段。120 °C 以下的失重主要是由于 PDA 中水分的蒸发。第二个失重阶段与儿茶酚部分的分解有关。此外,350 °C 以上的失重主要归因于 PDA 主干的降解,这与之前的研究结果一致 [42]。对于 HPW 来说,200 °C 以下的两个失重阶段主要分别是由于物理吸附水和结晶水的蒸发。除此之外,HPW 在 200–800 °C 几乎没有进一步的重量损失。至于 PDW,与 PDA 和 HPW 相比,它在 450 °C 以下具有更好的热稳定性。PDW 在 800 °C

时的剩余质量约为 86%，因此可以计算出 PDW 中 HPW 与 PDA 的重量比约为 5:1。

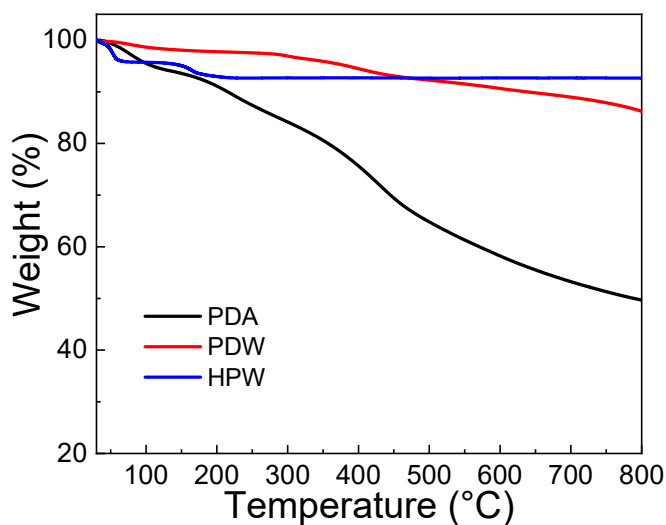


图 3. PDW、HPW 和 PDA 的 TGA 曲线。

Figure 3. TGA curves of PDW, HPW and PDA.

使用 SEM 和 TEM 观察了 PDA 和 PDW 的形态。如图 4(a)所示，PDA 颗粒呈现典型的球形结构，大小均匀，约为 200 nm，图 4(d)也证实了这一点。图 4(b)中的 PDW 与 PDA 具有类似的球形结构。然而，经过水热反应后，PDW 的形状、大小和边缘不再像 PDA 那样均匀。图 4(c)中的 EDS 图可以证实 PDW 中存在 HPW。在 TEM 分析中，无定形 PDA 中没有晶格结构。不过，图 4(f)中的 PDW 显示了不同晶格间距的各种晶格条纹，这些条纹与晶面对应，与图 1(a)中的 XRD 结果一致。

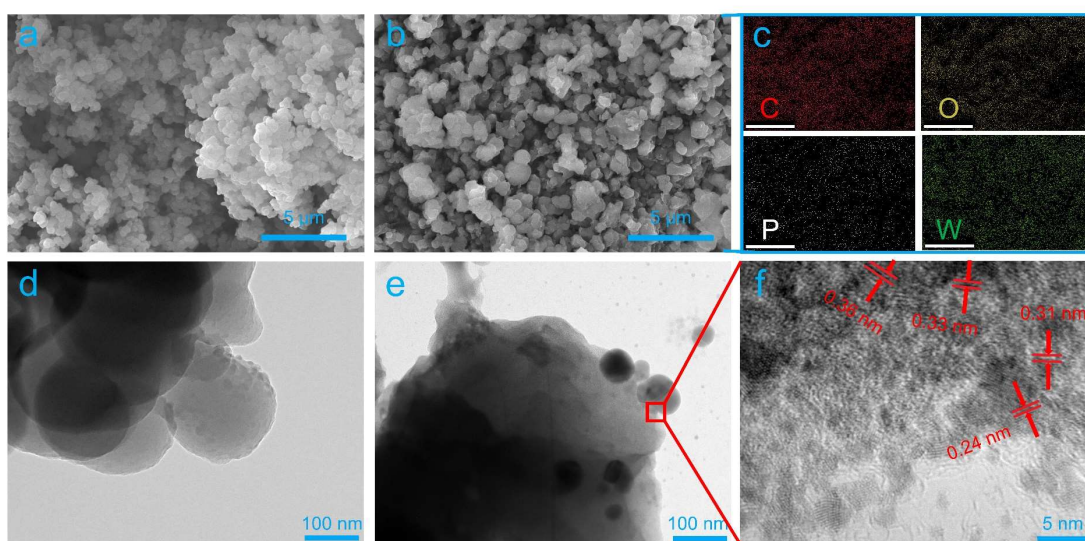


Figure 4. (a) PDA 的 SEM 图像。(b) PDW 的 SEM 图像。(c) PDW 的 EDS 图像。(d) PDA 的 TEM 图像。(e) PDW 的低分辨率 TEM 图像。(f) PDW 的高分辨率 TEM 图像。

Figure 4. (a) SEM image of PDA. (b) SEM image of PDW. (c) EDS maps of PDW. (d) TEM image of PDA. (e) TEM image of PDW in low resolution. (f) TEM image of PDW in high resolution.

3.2. 复合膜的结构和性能

用扫描电镜观察了 PDW 在 SPEEK 基体中的分布和膜的微观结构。图 5 显示了 SPEEK 和 SPEEK/PDW-x 膜的横截面图像。SPEEK 对照膜呈现出致密的形态。当 PDW 含量低于 15 wt% 时，PDW 在复合膜中分散良好。此外，SPEEK/PDW 复合膜的断裂表面都非常均匀，在图 5(b-d) 中没有观察到空隙或缺陷，这表明 PDW 填料与 SPEEK 基体具有良好的相容性。出现这种现象的主要原因可能是 PDW 和 SPEEK 中的亲水基团之间存在很强的静电作用。然而，当复合膜中的 PDW 含量达到 20 wt% 时，就会出现 PDW 杂化聚集和孔洞等缺陷。

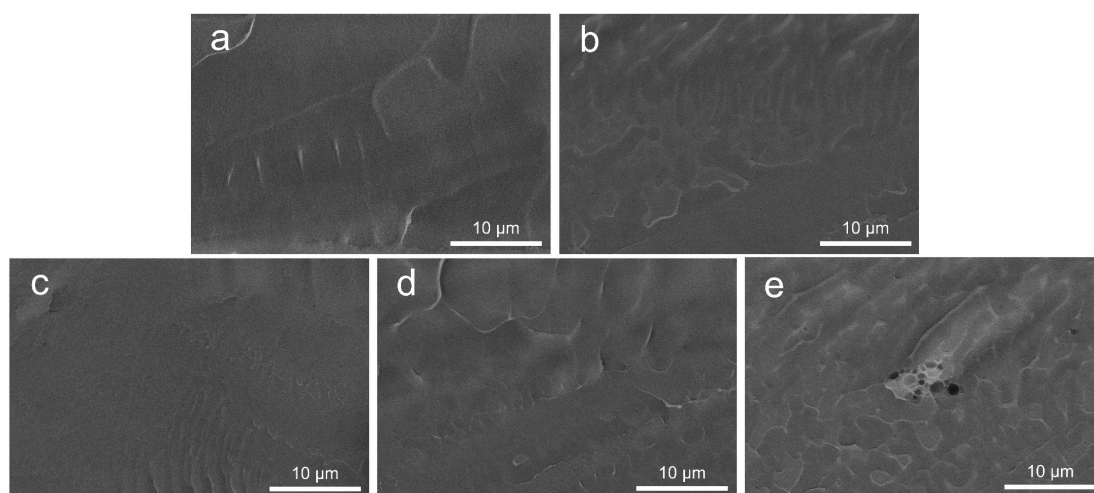


图 5. 膜的横截面 SEM 图像: (a) SPEEK 对照, (b) SPEEK/PDW-5, (c) SPEEK/PDW-10, (d) SPEEK/PDW-15, 和 (e) SPEEK/PDW-20。

Figure 5. Cross-sectional SEM images of membranes: (a) SPEEK control, (b) SPEEK/PDW-5, (c) SPEEK/PDW-10, (d) SPEEK/PDW-15, and (e) SPEEK/PDW-20.

如图 6(a) 所示，SPEEK/PDW 复合膜的质子电导率随着填料添加量的增加而显著提高。其中，SPEEK/PDW-15 膜的质子电导率为 0.052 S cm^{-1} ，比 SPEEK 对照膜 (0.032 S cm^{-1}) 高 63%。作为对比，测试了填充 3 wt% PDA 的 SPEEK/PDA 复合膜的质子电导率，结果显示，与 SPEEK 对照膜相比，质子电导率略有下降，为 0.029 S cm^{-1} (图 6(a) 中的蓝色虚线)。这表明 PDA 本身不利于复合膜中的质子传输。因此，SPEEK/PDW 复合膜中质子电导率的显著增强应归功于 HPW 的超强酸性。然而，当复合膜中 PDW 的含量增加到 20 wt% 时，复合膜的质子电导率就会下降，这主要是由于填料聚集和缺陷造成的。此外，SPEEK/PDW-15 与以往其他膜的质子电导率和促进比 (相对于 SPEEK 对照) 的比较见表 1。

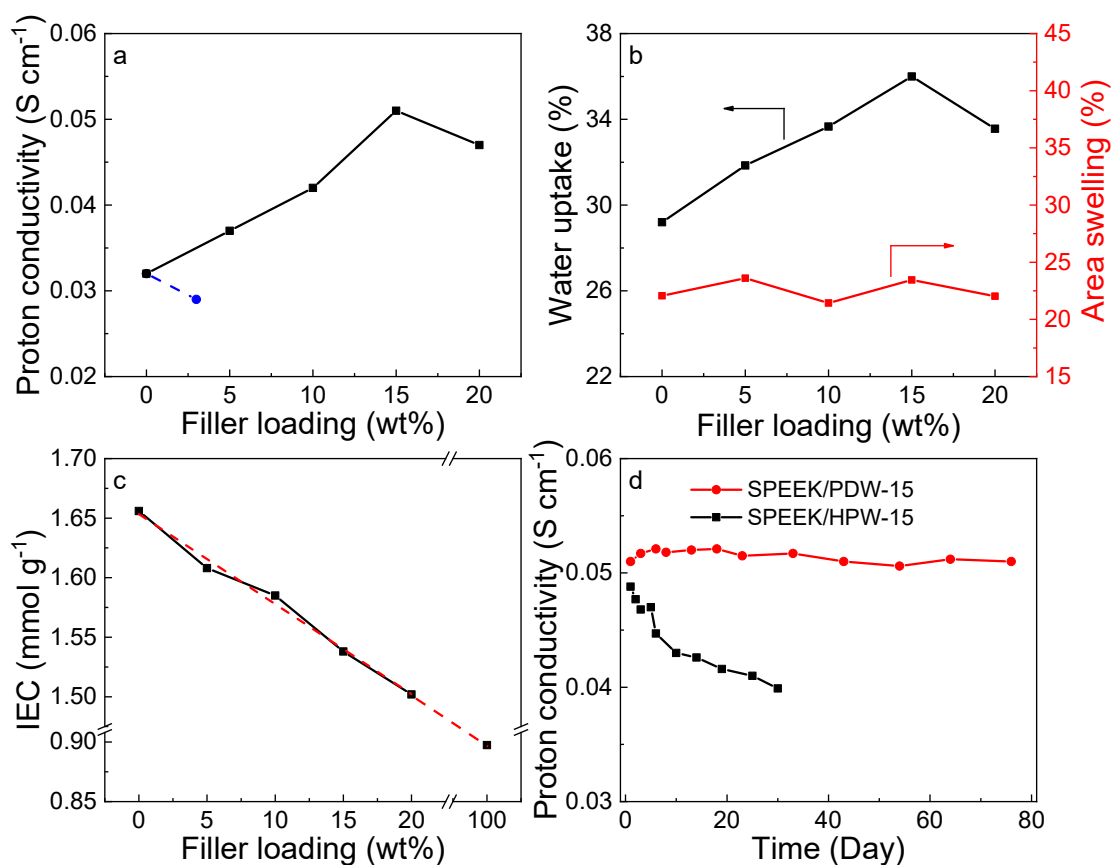


图 6. 25 °C 下 SPEEK 对照膜和 SPEEK/PDW 复合膜的 (a) 质子电导率、(b) 吸水率和面积溶胀率以及 (c) IEC; (d) 25 °C 水浸测试期间不同时间 SPEEK/PDW-15 复合膜的质子电导率。

Figure 6. (a) Proton conductivity, (b) water uptake and area swelling, and (c) IEC of SPEEK control and SPEEK/PDW composite membranes at 25 °C. (d) Proton conductivity of SPEEK/PDW-15 composite membrane at various times during water immersion test at 25 °C.

表 1. SPEEK/PDW-15 与其他研究中的类似膜的比较。

Table 1. Comparison between SPEEK/PDW-15 and similar membranes from other studies.

Membrane	Temperature (°C)	Proton conductivity (S·cm ⁻¹)	Promotion ratio (%)	Ref.
SPEEK/PDW-15	25	0.052	62	This work
S/DCNTs-HPW-1	25	0.027	44	[27]
SPEEK/HPW@MIL-2	20	0.048	26	[43]
SPEEK/EGO-1.5	20	0.034	11	[44]
IL@MIL-125-NH ₂ /SPEEK-5	25	0.016	60	[45]
SPEEK/ATP-IL-5%	25	0.050	39	[46]
SPEEK/MoS ₂ @CNTs-1	20	0.042	55	[47]
SPS-3	30	0.038	36	[48]
1.3%NU6@PPNF-SPEEK	60	0.132	25	[49]

图 6(b) 显示了 SPEEK 对照膜和 SPEEK/PDW 复合膜在液态水中的吸水率和面积溶胀率与填料含量的函数关系。随着 PDW 含量的增加，复合膜的吸水率呈先增后减的趋势。吸水率的增加是由于带有亲水基团（如磷钨酸盐和-NH₂）的 PDW 具有更强的吸水能力。当填料含量超过 15 wt% 时，复合膜的吸

水性会降低。这可能与 SEM 图像中显示的 PDW 聚集有关，聚集导致 SPEEK 基体和 PDW 填料之间出现界面缺陷。相反，与 SPEEK 对照膜相比，复合膜的面积溶胀变化很小。这种现象主要是由于 PDW 和 SPEEK 之间的强酸碱对相互作用控制了膜吸水后的膨胀程度。膜相对较低的溶胀率将提高膜电极组件的稳定性和耐用性，有利于它们在 PEMFC 中的应用。

如图 6(c) 所示，SPEEK/PDW 复合膜的 IEC 随 PDW 负载的增加而几乎呈线性下降。这一结果可能是由于 HPW 和 PDA 之间的反应导致 PDW 的 IEC 从 HPW (1.04 mmol g^{-1}) 下降。因此，PDW 的 IEC 低于 SPEEK 对照膜 (1.66 mmol g^{-1})。值得注意的是，将 IEC 曲线线性外推至填料含量为 100 wt% (图 6(c) 中显示的红色虚线)，得出的 IEC 值为 0.9 mmol g^{-1} ，这与我们的推理一致。

图 6(d) 显示了浸入室温 ($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$) 液态水中的 SPEEK/PDW-15 复合膜的质子电导率稳定性。为了进行比较，还测试了添加了 15 wt% 未改性 HPW 的 SPEEK 复合膜 (SPEEK/HPW-15) 的质子电导率稳定性。SPEEK/HPW-15 膜的质子电导率在短时间内明显下降，原因是 SPEEK/PDW-15 膜中的 HPW 溶解在水中，导致 HPW 损失。相比之下，SPEEK/PDW-15 膜的质子电导率在近三个月内基本保持不变，这表明大部分 PDW 颗粒仍留在复合膜中。这一现象可归因于 PDA 上的氨基与 HPW 结合形成稳定结构，从而起到固定 HPW 的作用。

为了进一步研究 SPEEK/PDW 复合膜中的质子传输机制，测量了 SPEEK 对照膜和 SPEEK/PDW-15 复合膜在不同温度的液态水中的质子电导率，相应的质子电导率阿伦尼乌斯 (Arrhenius) 图如图 7(a) 所示。此外，还根据阿伦尼乌斯图计算了质子在膜中传输的活化能 (E_a) [50]。SPEEK 对照膜和 SPEEK/PDW-15 膜的 E_a 值分别为 18.3 kJ mol^{-1} 和 15.8 kJ mol^{-1} ，都在 $14\text{--}40 \text{ kJ mol}^{-1}$ 的范围内 [51]。这一结果表明，质子在膜中的传输主要由 Grotthuss 机制主导，即质子在质子导体之间的以氢键方式跃迁传输 [51–53]。SPEEK/PDW-15 膜的 E_a 值低于 SPEEK 对照膜。这表明在复合膜中掺杂 PDW 可以降低质子传输的势垒，有效缩短质子跳跃距离 (图 7(b))。

图 8(a) 和图 8(b) 显示了 SPEEK 对照膜和 SPEEK/PDW 复合膜在低相对湿度下的吸水率和质子电导率。在相同相对湿度下，SPEEK/PDW-15 复合膜的吸水率始终高于 SPEEK 对照膜 (图 8(a))。这表明在低相对湿度下，PDW 的吸水能力强于 SPEEK，这主要是由于 PDW 中的 HPW 成分具有优异的保水能力。质子交换膜在低相对湿度下具有更强的保水能力和更多的水分，更有利于质子的传输。根据图 8(b)，随着相对湿度的降低，SPEEK/PDW-15 复合膜的质子电导率比 SPEEK 对照膜的质子电导率降低得慢得多，特别是当相对湿度低于 60% 时。当相对湿度低于 45% 时，SPEEK/PDW-15 膜的质子电导率比 SPEEK 高出约一个数量级。除了复合膜较高的吸水率外，PDW 中的 Keggin 结构和 HPW 较强的酸性也对质子传输起到了积极作用。

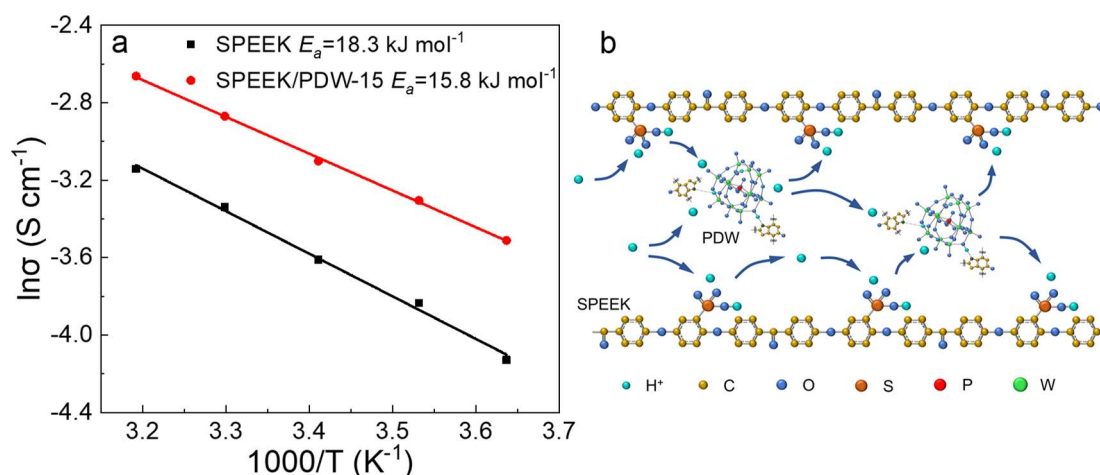


图 7. (a) SPEEK 对照膜和 SPEEK/PDW-15 复合膜的质子电导率随温度变化的 Arrhenius 图；(b) SPEEK/PDW 复合膜中质子传导的可能机制。

Figure 7. (a) Arrhenius plots of proton conductivity as function of temperature for SPEEK control and SPEEK/PDW-15 composite membranes. (b) Proposed mechanism for proton conduction in SPEEK/PDW composite membrane.

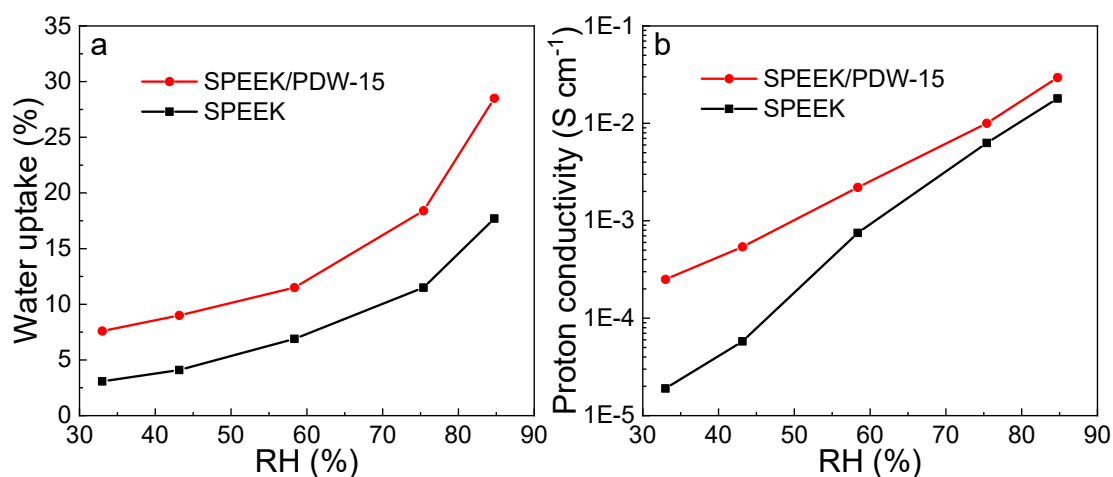


Figure 8. 在 25°C 的不同相对湿度条件下，SPEEK 对照膜和 SPEEK/PDW-15 复合膜的(a)吸水率和(b)质子电导率。

Figure 8. (a) Water uptake and (b) proton conductivity of SPEEK control and SPEEK/PDW-15 composite membranes under various RHs at 25°C .

图 9 展示了 SPEEK 对照膜和 SPEEK/PDW 复合膜的应力-应变曲线。SPEEK 对照膜的拉伸强度和断裂伸长率分别为 49.9 MPa 和 101% 。对于 SPEEK/PDW 复合膜，当 PDW 的负载量低于 $15 \text{ wt}\%$ 时，其拉伸强度和断裂伸长率均高于 SPEEK 对照膜。SPEEK/PDW-5 膜的拉伸强度最高 (59.6 MPa)，远远高于商用膜 Nafion 212 (16.1 MPa) [54]。SPEEK/PDW-15 膜的断裂伸长率最大，达到 112% 。复合膜机械强度和韧性的提高可归因于 PDW 与 SPEEK 基体之间产生的相互作用，包括酸碱相互作用和氢键作用 [55,56]。当填料含量达到 $20 \text{ wt}\%$ 时，由于 PDW 杂化体的严重聚集，复合膜的拉伸强度会降低。

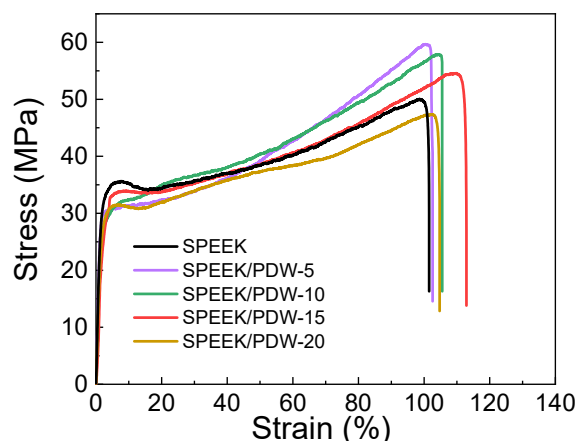


Figure 9. SPEEK 对照膜和 SPEEK/PDW 复合膜的应力-应变曲线。

Figure 9. Stress-strain curves of SPEEK control and SPEEK/PDW composite membranes.

4. 结论

本研究介绍了通过水热处理 HPW 和 PDA 制备水不溶性 PDW 杂化物的方法。XRD、FTIR 和 XPS 表征结果表明，PDW 中的 HPW 和 PDA 在水热处理后发生了化学键合，从而使 PDW 具有水不溶性。SEM 分析表明，由于 SPEEK 基体中的磺酸基团与 PDW 之间存在强烈的相互作用，SPEEK/PDW 复合膜表现出极佳的相容性。这种相互作用还使 SPEEK/PDW 复合膜能够在吸水率增加的情况下保持基本不变的面积溶胀。SPEEK/PDW-15 膜的质子电导率最高，达到 0.052 S cm^{-1} ，比 SPEEK 对照膜高 63%。当相对湿度低于 45% 时，SPEEK/PDW-15 膜的质子电导率比 SPEEK 高出约一个数量级。此外，在 80 天的浸水试验中，SPEEK/PDW-15 复合膜的质子电导率几乎保持不变。因此，本研究为制备高性能复合质子交换膜的水不溶性固体质子导体提供了一种简便而有前景的方法，该方法有可能应用于高温和低相对湿度下运行的 PEMFC 的制造。

作者贡献： 数据整理，路忠睿、袁贤参和贾骄阳；概念化，林俊和何少剑；方法学，林俊和何少剑；调查，路忠睿、袁贤参和贾骄阳；写作一原稿准备，路忠睿；写作一审阅和编辑，何少剑；可视化，路忠睿和何少剑；监督，林俊和何少剑；项目管理，林俊和何少剑；经费获取，林俊和何少剑。所有作者均已阅读并同意手稿的出版版本。

致谢： 这项工作得到了国家自然科学基金的支持（基金号：51773058）。

利益冲突： 作者声明没有潜在的利益冲突。

参考文献

1. Yang W, Zhang E, Zhao J, et al. Dawn of clean energy: Enhanced heat transfer, radiative cooling, and firecracker-style controlled nuclear fusion power generation system. *Clean Energy Science and Technology* 2023; 1(1): 61. doi: 10.18686/cest.v1i1.61
2. Lu G, Wang Z, Bhatti UH, et al. Recent progress in carbon dioxide capture technologies: A review. *Clean Energy Science and Technology* 2023; 1(1): 32. doi: 10.18686/cest.v1i1.32

3. Zheng J, Chen X, Ma J. Advances in solid adsorbent materials for direct air capture of CO₂. *Clean Energy Science and Technology* 2023; 1(2): 95. doi: 10.18686/cest.v1i2.95
4. Chen J, Zhang W, Yang W, et al. Separation of benzene and toluene associated with vapochromic behaviors by hybrid 4 arene-based co-crystals. *Nature Communications* 2024; 15(1): 1260. doi: 10.1038/s41467-024-45592-6
5. Yan M, Wang Y, Chen J, et al. Potential of nonporous adaptive crystals for hydrocarbon separation. *Chemical Society Reviews* 2023; 52(17): 6075-6119. doi: 10.1039/d2cs00856d
6. Zhang R, Zhou J. Ultrafast-adsorption-kinetics molecular sieving of propylene from propane. *Clean Energy Science and Technology* 2024; 2(2): 126. doi: 10.18686/cest.v2i2.126
7. Harun NAM, Shaari N, Nik Zaiman NFH. A review of alternative polymer electrolyte membrane for fuel cell application based on sulfonated poly(ether ether ketone). *International Journal of Energy Research* 2021; 45(14): 19671-19708. doi: 10.1002/er.7048
8. Nimir W, AlOthman A, Tawalbeh M, et al. Approaches towards the development of heteropolyacid-based high temperature membranes for PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 2023; 48(17): 6638-6656. doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.11.174
9. Geiling J, Steinberger M, Ortner F, et al. Combined dynamic operation of PEM fuel cell and continuous dehydrogenation of perhydro-dibenzyltoluene. *International Journal of Hydrogen Energy* 2021; 46(72): 35662-35677. doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.08.034
10. Kim AR, Poudel MB, Chu JY, et al. Advanced performance and ultra-high, long-term durability of acid-base blended membranes over 900 hours containing sulfonated PEEK and quaternized poly(arylene ether sulfone) in H₂/O₂ fuel cells. *Composites Part B-Engineering* 2023; 254: 110558. doi: 10.1016/j.compositesb.2023.110558
11. Rauf M, Wang JW, Zhang P, et al. Non-precious nanostructured materials by electrospinning and their applications for oxygen reduction in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 2018; 408: 17-27. doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.10.074
12. Elwan HA, Mamlouk M, Scott K. A review of proton exchange membranes based on protic ionic liquid/polymer blends for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 2021; 484: 229197. doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.229197
13. Kim AR, Vinothkannan M, Song MH, et al. Amine functionalized carbon nanotube (ACNT) filled in sulfonated poly (ether ether ketone) membrane: Effects of ACNT in improving polymer electrolyte fuel cell performance under reduced relative humidity. *Composites Part B-Engineering* 2020; 188: 107890. doi: 10.1016/j.compositesb.2020.107890
14. He S, Ai Y, Dai W, et al. Composite membranes anchoring phosphotungstic acid by β -cyclodextrins modified halloysite nanotubes. *Polymer Testing* 2021; 100: 107246. doi: 10.1016/j.polymertesting.2021.107246
15. Liu X, Li Y, Xue J, et al. Magnetic field alignment of stable proton-conducting channels in an electrolyte membrane. *Nature Communications* 2019; 10(1): 842. doi: 10.1038/s41467-019-08622-2
16. Liu X, Zhang J, Zheng C, et al. Oriented proton-conductive nano-sponge-facilitated polymer electrolyte membranes. *Energy & Environmental Science* 2020; 13(1): 297-309. doi: 10.1039/c9ee03301g
17. He S, Liu S, Dai W, et al. Nanocomposite Proton Exchange Membranes Incorporating Phosphotungstic Acid Anchored on Imidazole-Functionalized Halloysite Nanotubes. *Journal of the Electrochemical Society* 2018; 165(11): F951-F958. doi: 10.1149/2.0601811jes
18. Xu D, Zhang G, Zhang N, et al. Surface modification of heteropoly acid/SPEEK membranes by polypyrrole with a sandwich structure for direct methanol fuel cells. *Journal of Materials Chemistry* 2010; 20(41): 9239-9245. doi: 10.1039/c0jm02167a
19. Lee H, Dellatore SM, Miller WM, et al. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings. *Science* 2007; 318(5849): 426-430. doi: 10.1126/science.1147241
20. Alfieri ML, Weil T, Ng DYW, et al. Polydopamine at biological interfaces. *Advances in Colloid and Interface Science* 2022; 305102689. doi: 10.1016/j.cis.2022.102689
21. Liu T, Kim KC, Lee B, et al. Self-polymerized dopamine as an organic cathode for Li- and Na-ion batteries. *Energy & Environmental Science* 2017; 10(1): 205-215. doi: 10.1039/c6ee02641a
22. Zhang C, Ou Y, Lei WX, et al. CuSO₄/H₂O₂-Induced Rapid Deposition of Polydopamine Coatings with High Uniformity and Enhanced Stability. *Angewandte Chemie-International Edition* 2016; 55(9): 3054-3057. doi: 10.1002/anie.201510724
23. Qi X, Huang Y, You S, et al. Engineering Robust Ag-Decorated Polydopamine Nano-Photothermal Platforms to Combat Bacterial Infection and Prompt Wound Healing. *Advanced Science* 2022; 9(11): 2106015. doi: 10.1002/adv.202106015

24. Wang Z, Zou Y, Li Y, et al. Metal-Containing Polydopamine Nanomaterials: Catalysis, Energy, and Theranostics. *Small* 2020; 16(18): 1907042. doi: 10.1002/sml.201907042
25. Liu Y, Ai K, Lu L. Polydopamine and Its Derivative Materials: Synthesis and Promising Applications in Energy, Environmental, and Biomedical Fields. *Chemical Reviews* 2014; 114(9): 5057-5115. doi: 10.1021/cr400407a
26. He S, Dai W, Zhai S, et al. Sulfonated poly(ether ether ketone) composite membranes based on amino-modified halloysite nanotubes that effectively immobilize phosphotungstic acid. *Journal of Polymer Science* 2020; 58(18): 2625-2633. doi: 10.1002/pol.20200035
27. Zhang Y, Wang H, Qian P, et al. Hybrid proton exchange membrane of sulfonated poly(ether ether ketone) containing polydopamine-coated carbon nanotubes loaded phosphotungstic acid for vanadium redox flow battery. *Journal of Membrane Science* 2021; 625: 119159. doi: 10.1016/j.memsci.2021.119159
28. Wei P, Huang D, Sui Y, et al. Polydopamine-coated polyimide nanofiber to anchor HPW and construct the pocket-like composite membrane with excellent proton conductivity and stability. *International Journal of Hydrogen Energy* 2023; 48(89): 34804-34815. doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.05.284
29. Gong C, Liu H, Zhang B, et al. High level of solid superacid coated poly(vinylidene fluoride) electrospun nanofiber composite polymer electrolyte membranes. *Journal of Membrane Science* 2017; 535: 113-121. doi: 10.1016/j.memsci.2017.04.037
30. He S, Dai W, Yang W, et al. Nanocomposite proton exchange membranes based on phosphotungstic acid immobilized by polydopamine-coated halloysite nanotubes. *Polymer Testing* 2019; 73: 242-249. doi: 10.1016/j.polymertesting.2018.11.038
31. Zhai S, Lu Z, Ai Y, et al. High performance nanocomposite proton exchange membranes based on the nanohybrids formed by chemically bonding phosphotungstic acid with covalent organic frameworks. *Journal of Power Sources* 2023; 554: 232332. doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.232332
32. Zhang Z, Ren J, Xu J, et al. Long-term durable solid state electrolyte membranes based on a metal-organic framework with phosphotungstic acid confined in the mesoporous cages. *International Journal of Hydrogen Energy* 2020; 45(51): 27527-27538. doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.07.024
33. Feng M, Yu S, Wu P, et al. Rapid, high-efficient and selective removal of cationic dyes from wastewater using hollow polydopamine microcapsules: Isotherm, kinetics, thermodynamics and mechanism. *Applied Surface Science* 2021; 542: 148633. doi: 10.1016/j.apsusc.2020.148633
34. Elanthamilan E, Ganeshkumar A, Wang SF, et al. Fabrication of polydopamine/polyaniline decorated multiwalled carbon nanotube composite as multifunctional electrode material for supercapacitor applications. *Synthetic Metals* 2023; 298: 117423. doi: 10.1016/j.synthmet.2023.117423
35. Subudhi S, Mansingh S, Swain G, et al. HPW-Anchored UiO-66 Metal-Organic Framework: A Promising Photocatalyst Effective toward Tetracycline Hydrochloride Degradation and H₂ Evolution via Z-Scheme Charge Dynamics. *Inorganic Chemistry* 2019; 58(8): 4921-4934. doi: 10.1021/acs.inorgchem.8b03544
36. Zhang Z, Ren J, Xu J, et al. Enhanced proton conductivity of sulfonated poly(arylene ether ketone sulfone) polymers by incorporating phosphotungstic acid-ionic-liquid-functionalized metal-organic framework. *Journal of Membrane Science* 2021; 630: 119304. doi: 10.1016/j.memsci.2021.119304
37. Ma Y, Li A, Wang C, et al. Preparation of HPW@UiO-66 catalyst with defects and its application in oxidative desulfurization. *Chemical Engineering Journal* 2021; 404: 127062. doi: 10.1016/j.cej.2020.127062
38. Zhang J, He X, Yu S, et al. A novel dental adhesive containing Ag/polydopamine-modified HA fillers with both antibacterial and mineralization properties. *Journal of Dentistry* 2021; 111: 103710. doi: 10.1016/j.jdent.2021.103710
39. Zeng R, Deng H, Xiao Y, et al. Cross-linked graphene/carbon nanotube networks with polydopamine "glue" for flexible supercapacitors. *Composites Communications* 2018; 10: 73-80. doi: 10.1016/j.coco.2018.07.002
40. Huang X, Liu X. Morphology control of highly efficient visible-light driven carbon-doped POM photocatalysts. *Applied Surface Science* 2020; 505: 144527. doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144527
41. Zhai S, Song H, Jia X, et al. Fabrication of water-insoluble phosphotungstic acid-carbon nitride nanohybrids for promoting proton transport of nanocomposite proton exchange membranes. *Journal of Power Sources* 2021; 506: 230195. doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.230195
42. Kim JS, Choi MC, Jeong KM, et al. Enhanced interaction in the polyimide/sepiolite hybrid films via acid activating and polydopamine coating of sepiolite. *Polymers for Advanced Technologies* 2018; 29(5): 1404-1413. doi: 10.1002/pat.4252

43. Zhang X, Ma H, Pei T, et al. Anchoring HPW by amino-modified MIL-101(Cr) to improve the properties of SPEEK in proton exchange membranes. *Journal of Applied Polymer Science* 2023; 140(25): 53978. doi: 10.1002/app.53978
44. Dong C, Shi Z, Zhou Q. Preparation and investigation of acid-base composite membranes with modified graphitic carbon nanosheets for direct methanol fuel cells. *Journal of Applied Polymer Science* 2020; 137(45): 49388. doi: 10.1002/app.49388
45. Wang X, Rong Y, Wang F, et al. High performance proton exchange membranes with double proton conduction pathways by introducing MOF impregnated with protic ionic liquid into SPEEK. *Microporous and Mesoporous Materials* 2022; 346: 112314. doi: 10.1016/j.micromeso.2022.112314
46. Tsen W. Attapulgite solvent-free nanofluids modified SPEEK proton exchange membranes for direct methanol fuel cells. *Ionics* 2020; 26(11): 5651-5660. doi: 10.1007/s11581-020-03680-9
47. Zhong F, Zeng Z, Liu Y, et al. Modification of sulfonated poly(ether ether ketone) composite polymer electrolyte membranes with 2D molybdenum disulfide nanosheet-coated carbon nanotubes for direct methanol fuel cell application. *Polymer* 2022; 249: 124839. doi: 10.1016/j.polymer.2022.124839
48. Murmu R, Roy D, Patra SC, et al. Preparation and characterization of the SPEEK/PVA/Silica hybrid membrane for direct methanol fuel cell (DMFC). *Polymer Bulletin* 2022; 79(4): 2061-2087. doi: 10.1007/s00289-021-03602-3
49. Zhu B, Sui Y, Wei P, et al. NH₂-UiO-66 coated fibers to balance the excellent proton conduction efficiency and significant dimensional stability of proton exchange membrane. *Journal of Membrane Science* 2021; 628: 119214. doi: 10.1016/j.memsci.2021.119214
50. Zhang Y, Wang H, Yu W, et al. Sulfonated poly(ether ether ketone)-based hybrid membranes containing polydopamine-decorated multiwalled carbon nanotubes with acid-base pairs for all vanadium redox flow battery. *Journal of Membrane Science* 2018; 564: 916-925. doi: 10.1016/j.memsci.2018.07.065
51. Zhai S, Jia X, Lu Z, et al. Highly ion selective composite proton exchange membranes for vanadium redox flow batteries by the incorporation of UiO-66-NH₂ threaded with ion conducting polymers. *Journal of Membrane Science* 2022; 662: 121003. doi: 10.1016/j.memsci.2022.121003
52. Zhai S, Lu Z, Ai Y, et al. Highly selective proton exchange membranes for vanadium redox flow batteries enabled by the incorporation of water-insoluble phosphotungstic acid-metal organic framework nanohybrids. *Journal of Membrane Science* 2022; 645: 120214. doi: 10.1016/j.memsci.2021.120214
53. Bano S, Negi YS, Illathvalappil R, et al. Studies on nano composites of SPEEK/ethylene glycol/cellulose nanocrystals as promising proton exchange membranes. *Electrochimica Acta* 2019; 293: 260-272. doi: 10.1016/j.electacta.2018.10.029
54. Wu J, Wang F, Fan X, et al. Phosphoric acid-doped Gemini quaternary ammonium-grafted SPEEK membranes with superhigh proton conductivity and mechanical strength for direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science* 2023; 672: 121431. doi: 10.1016/j.memsci.2023.121431
55. Zhang Z, Liu H, Dong T, et al. Phosphonate poly(vinylbenzyl chloride)-Modified Sulfonated poly(aryl ether nitrile) for Blend Proton Exchange Membranes: Enhanced Mechanical and Electrochemical Properties. *Polymers* 2023; 15(15): 3203. doi: 10.3390/polym15153203
56. Xiao Y, Shen X, Sun R, et al. Polybenzimidazole membrane crosslinked with quaternized polyaniline as high-temperature proton exchange membrane: Enhanced proton conductivity and stability. *Journal of Membrane Science* 2022; 660: 120795. doi: 10.1016/j.memsci.2022.120795

Article

High-performance proton exchange membrane employing water-insoluble hybrid formed by chemically bonding phosphotungstic acid with polydopamine

Zhongrui Lu, Xiancan Yuan, Xiaoyang Jia, Jun Lin*, Shaojian He*

State Key Laboratory of Alternate Electrical Power System with Renewable Energy Sources, North China Electric Power University, Beijing 102206, China

* **Corresponding authors:** Jun Lin, jun.lin@ncepu.edu.cn; Shaojian He, heshaojian@ncepu.edu.cn

Abstract: Heteropolyacids can retain water in a proton exchange membrane to increase proton conductivity at high temperatures and low humidity; however, their high solubility in water leads to leaching, which limits their further application. Herein, we used phosphotungstic acid (HPW) and polydopamine (PDA) particles to prepare a water-insoluble PDA/HPW hybrid (PDW) via hydrothermal reaction. The amino groups of PDA in PDW chemically bonded to HPW and acted as an anchor for HPW. The proton conductivity of the sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) composite membrane containing 15wt% PDW (SPEEK/PDW-15) in liquid water was $0.052 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, which was 63% higher than that of the SPEEK control membrane ($0.032 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). The SPEEK/PDW-15 composite membrane also showed stable proton conductivity during 80 days of testing while immersed in water.

Keywords: proton exchange membrane for fuel cell; sulfonated poly(ether ether ketone); phosphotungstic acid; polydopamine; hydrothermal