

磺化聚苯并咪唑/双官能化氧化石墨烯 质子交换膜的制备与表征

王宇豪, 张琪*, 张奎

(常州大学石油化工学院, 精细石油化工江苏省重点实验室, 江苏常州 213164)

摘要:为增强磺化聚苯并咪唑(SPBI)质子交换膜的质子电导率和机械性能,通过原位聚合法将接枝磺酸基团与磷酸基团的氧化石墨烯(SPGO)引入SPBI基体中,制备了不同SPGO含量的SPBI/SPGO高温质子交换复合膜。实验结果表明,SPBI/SPGO质子交换膜断面呈现空间网状结构,SPBI/SPGO复合膜与SPBI膜具有同样优异的热稳定性,SPGO的掺杂提高了复合膜的机械性能,SPBI/SPGO复合膜的拉伸强度最高达到60.0 MPa,是Nafion117膜(26.6 MPa)的2.3倍。SPBI/SPGO-1%质子交换膜表现出良好的尺寸稳定性,酸溶胀度为5%,且在160℃无水条件下质子电导率达到了0.078 S/cm,SPGO的掺杂构建了更多的质子传递通道,促进了高温下SPBI/SPGO复合膜的质子传导。

关键词:磺化聚苯并咪唑;氧化石墨烯;原位聚合法;质子电导率;质子交换膜

中图分类号:TM911.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)11-0197-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.11.033

Preparation and characterization of sulfonated polybenzimidazole/dually functionalized graphene oxide proton exchange membranes

WANG Yu-hao, ZHANG Qi*, ZHANG Kui

(Jiangsu Provincial Key Laboratory of Fine Petrochemical Engineering, School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract:To enhance the proton conductivity and mechanical properties of sulfonated polybenzimidazole (SPBI) proton exchange membranes, graphene oxide grafted with sulfonic acid groups and phosphonic acid groups (SPGO) enters into SPBI matrix through in-situ polymerization, and SPBI/SPGO high-temperature proton exchange composite membranes with different SPGO contents are prepared. Experimental results show that the cross-section of SPBI/SPGO membranes presents a spatial network structure. SPBI/SPGO membranes have the same excellent thermal stability as SPBI membranes. The doping of SPGO brings about an improvement in the mechanical properties of SPBI/SPGO composite membranes. Specifically, SPBI/SPGO composite membranes exhibit a tensile strength of 60.0 MPa, which is 2.3 times that (26.6 MPa) of Nafion117 membranes. SPBI/SPGO-1% proton exchange membranes exhibit good dimensional stability with an acid swelling ratio of 5%. Moreover, their proton conductivity reaches 0.078 S/cm under anhydrous conditions at 160°C. The doping of SPGO constructs more proton transfer channels and promotes the proton conduction of SPBI/SPGO proton exchange composite membranes at high temperature.

Key words: sulfonated polybenzimidazole; graphene oxide; in-situ polymerization; proton conductivity; proton exchange membrane

质子交换膜燃料电池(PEMFC)在众多领域具有广阔的应用前景,通过提升PEMFC的工作温度能够解决CO毒害催化剂的问题,降低燃料的纯度要求,也能简化PEMFC的水热管理^[1]。目前商业化的质子交换膜(PEM)是以Nafion膜为代表的全氟磺酸膜,其质子传导对环境的温度和湿度要求高,一旦燃料电池操作温度高于100℃,全氟磺酸膜会

因高温下失水导致质子电导率大幅降低^[2],并且该膜的制备工艺复杂价格昂贵,限制了PEMFC的进一步发展。因此,开发性能优异且更经济的新型质子交换膜势在必行。

聚苯并咪唑(PBI)展现出优良的热稳定性,能够满足燃料电池的运行需求,在磷酸(PA)掺杂后能够在高温低湿度条件下保持优异的质子传导性

收稿日期:2025-02-14;修回日期:2025-09-04

基金项目:江苏省精细石油化工重点实验室开放课题基金资助项目(KF2106)

作者简介:王宇豪(2000-),男,硕士生,研究方向为质子交换膜材料,Yuhao.Wang@tuv.com;张琪(1978-),女,博士,副教授,研究方向为质子交换膜材料和膜分离技术,通讯联系人,zhangqi@cczu.edu.cn。

能^[3-4]。但过量的磷酸掺杂也会导致 PA 在 PEMFC 运行过程中流失^[5]。磺化聚苯并咪唑 (SPBI) 的磺酸基可以增加额外的质子供体,提高膜的质子电导率,从而降低质子传导对 PA 的依赖^[6],但过高的磺化度也会引起 SPBI 易溶胀和机械强度降低的问题。氧化石墨烯 (GO) 亲水性官能团丰富,比表面积较高,能够为磷酸提供吸附位点,抑制 PA 流失,并形成氢键对质子传输起促进作用,其本身优异的机械性能也有助于提升复合膜的拉伸强度。但 GO 颗粒在有机溶剂中分散较为困难,通过官能团改性能够改善 GO 与聚合物的相容性^[7]。磺酸、磷酸基团具有优异的质子传导性能,尤其是磷酸基团,即使在高温无水状态下也能够自电离,为 PEM 提供可观的质子电导率。因此对 GO 进行磺酸、磷酸官能化改性不仅能改善 GO 与 SPBI 的相容性,也增加了 PEM 中的质子传递位点,从而构建高效的质子传递通道,提升膜的质子电导率^[8-9]。

本研究将磺酸基与磷酸基接枝到 GO 上制备双官能化改性的 SPGO,并通过原位聚合将 SPGO 引入 SPBI 基质中,通过精确控制 SPGO 的添加量制备了一系列不同 SPGO 含量的 SPBI/SPGO 复合膜。重点考察 SPGO 含量对复合膜微观形貌、热稳定性、酸掺杂率、尺寸稳定性、高温无水条件下质子电导率以及机械性能的影响,通过计算 SPBI/SPGO 质子交换复合膜在高温无水条件下的活化能来研究质子传递机理。

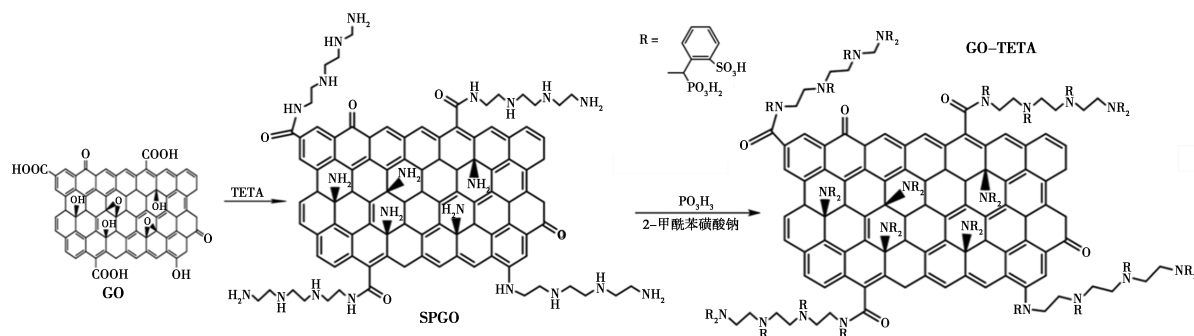


图 1 SPGO 合成路线

1.3 SPBI 及 SPBI/SPGO 质子交换复合膜的制备

SPBI 采用直接缩聚法合成,通过原位聚合制备 SPBI/SPGO 质子交换膜:在 N_2 氛围中,将 P_2O_5 加入 PPA 中并加热至 $120^\circ C$ 搅拌至澄清,再加入 SPGO,待搅拌均匀后降温至 $50^\circ C$,加入 DAB、OBBA、5-SSIPN 和 5-羟基间苯二甲酸,在 90 、 130 、 160 、 $190^\circ C$ 分别反应 6 、 11 、 3 、 5 h。将反应物倒入去离子水中,加入 Na_2CO_3 中和,并水洗至中性,将烘

1 实验部分

1.1 实验药品

五氧化二磷、亚磷酸、二甲基亚砷 (DMSO)、2-甲酰苯磺酸钠购于上海凌峰化学试剂有限公司;5-羟基间苯二甲酸、3,3'-二氨基联苯胺 (DAB)、间苯二甲酸-5-磺酸钠 (5-SSIPN)、4,4'-二羧酸二苯醚 (OBBA) 购于阿拉丁 (上海) 有限公司;无水碳酸钠、三乙烯四胺 (TETA) 购于江苏强盛功能化学有限公司;过硫酸钾、多聚磷酸 (PPA)、无水乙醇、 N,N' -二环己基碳酰亚胺 (DCC)、高锰酸钾购于国药集团化学试剂有限公司;浓硫酸、乙酸、30% 双氧水购于常州恒光化学试剂有限公司,采用改进 Hummers 法制备 GO^[10]。

1.2 SPGO 的制备

SPGO 的合成路线如图 1 所示,在三口烧瓶中加入氧化石墨烯和无水乙醇,超声 3 h,然后加入适量 TETA,超声 0.5 h,加入 DCC,再超声 0.5 h。在 $60^\circ C$ 的恒温油浴锅中,回流搅拌反应 24 h。完成反应后,混合溶液再超声 0.5 h,并用聚四氟乙烯膜抽滤,乙醇/去离子水洗涤。将产品在 $70^\circ C$ 干燥箱中烘干至恒重,得到胺基化的氧化石墨烯 GO-TETA。将 2-甲酰苯磺酸钠、GO-TETA 和乙酸加入亚磷酸中,加热至 $80^\circ C$ 并在搅拌状态下保持 6 h。将反应后溶液进行离心,对所得沉淀反复抽滤洗涤后 $60^\circ C$ 烘干,得到 SPGO。

干后的产物溶解于 DMSO 中得到 5% 的 SPBI/SPGO 制膜液,将制膜液在玻璃板上刮涂后烘干,最后将膜浸泡在磷酸中 48 h 进行磷酸掺杂。质子交换膜命名为 SPBI/SPGO-X,其中 X 为 SPGO 的质量分数。

1.4 表征与性能测试

傅里叶转换红外光谱使用 TENSOR 27 红外光谱仪,扫描波长范围为 $400 \sim 4000$ cm^{-1} ;采用共聚焦显微镜拉曼光谱仪 (美国 Thermo Scientific 公司) 分

析样品的结构;采用 ZEISS SUPRA55 型扫描电子显微镜(SEM)表征膜的微观形貌;质子交换复合膜的酸掺杂率及酸溶胀度通过干湿称重法测定;热重分析采用 NETZSCH TG209F3 型热重分析仪以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率在 N_2 氛围内测试样品的热稳定性;使用 Instron 拉力试验机(WDT-10)在室温下以 $2\text{ mm}/\text{min}$ 的拉伸速率测试样品的机械性能,每个样品膜测定3次,取平均值。采用四电极交流阻抗法在 $0.1\sim 100\text{ kHz}$ 范围内测定质子交换膜的质子电导率^[11],并通过 Arrhenius 方程计算膜的活化能 E_a 。

2 结果与讨论

2.1 SPGO 的红外光谱

图2为GO和SPGO的红外光谱图, 3445 cm^{-1} 处特征峰为 $-\text{OH}$ 振动吸收峰, 1629 cm^{-1} 处特征峰对应于GO中未被氧化的 $\text{C}=\text{C}$ 官能团^[12]。与GO相比,SPGO在 1735 cm^{-1} ($-\text{COOH}$ 伸缩振动)、 1400 cm^{-1} ($-\text{OH}$ 变形振动)和 1228 cm^{-1} (环氧基伸缩振动)处吸收峰的峰强度减少。 1577 cm^{-1} 处的新特征峰是 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动, 1206 cm^{-1} 处的峰是由于磷酸基团和磺酸基团的相互作用。结果表明,SPGO的修饰是成功的。

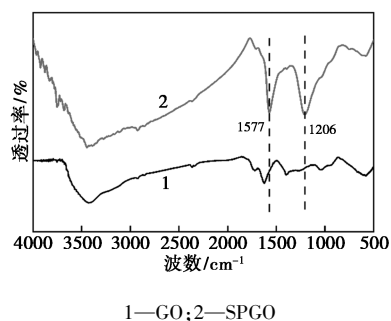


图2 GO和SPGO的红外光谱图

2.2 SPGO 的拉曼光谱

图3为GO和SPGO的拉曼光谱图。SPGO类似于GO在拉曼光谱中有2个吸收峰,分别位于 1346 、 1586 cm^{-1} 处,分别对应着D峰和G峰,改性后的GO没有改变氧化石墨烯的基本结构。D峰和G峰的峰强度比(I_D/I_G)可作为检测石墨烯无序度的标准^[13],SPGO的强度比 I_D/I_G 值从GO的1.00增加到改性后1.14。氨基磷酸化的改性引起GO平面内的 sp^2 区域发生变化,导致GO平面结构的弯曲变形,同时破坏了GO的对称结构,略微扩大了GO的无序性,扩大了GO缺陷结构。因此, I_D/I_G 增加反映了新缺陷或边缘的出现,这为成功实现GO的

功能化改性提供了直接证据。

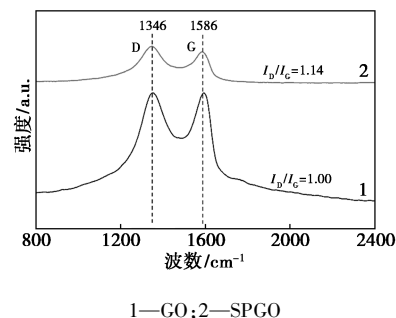
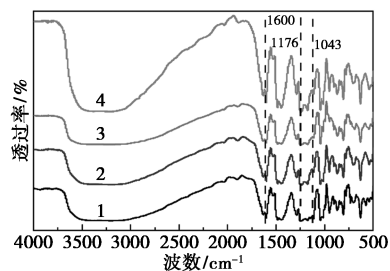


图3 GO和SPGO的拉曼光谱图

2.3 SPBI/SPGO 质子交换膜的红外光谱

图4为SPBI/SPGO质子交换膜的红外光谱图。由图可知SPBI/SPGO与SPBI具有相似的特征峰。其中磺酸基团的伸缩振动峰出现在 951 、 1043 、 1114 cm^{-1} 处。相较于SPBI膜,SPBI/SPGO复合膜在 1176 cm^{-1} 处的特征峰有所增强,这是由于磷酸基团的作用。苯环对应的特征峰出现在 1460 cm^{-1} 附近。而 1600 cm^{-1} 附近的特征峰是由 $\text{C}=\text{N}$ 键的伸缩振动引起。

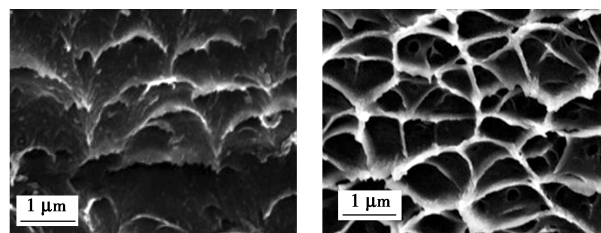


1—SPBI;2—SPBI/SPGO-0.2%;3—SPBI/SPGO-0.5%;
4—SPBI/SPGO-1%

图4 SPBI和SPBI/SPGO质子交换膜的
红外光谱图

2.4 SPBI/SPGO 质子交换膜的微观形貌

图5显示了SPBI膜和SPBI/SPGO复合膜断面的微观形貌。从图中可以看出,SPGO纳米片很好地分散在SPBI基质中。SPBI膜和SPBI/SPGO复合膜的断面都呈现交织的空间网状结构,并且复合



(a) SPBI膜 (b) SPBI/SPGO-1%膜

图5 SPBI膜和SPBI/SPGO-1%膜的
SEM断面微观形貌

膜的网状结构比 SPBI 膜更密集和明显。SPBI/SPGO 膜的网络结构有助于改善膜的机械性能。

2.5 SPBI/SPGO 质子交换膜的酸掺杂率和酸溶胀度

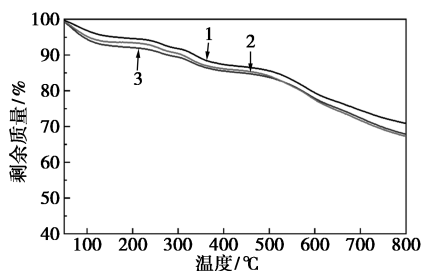
表 1 为 SPBI/SPGO 质子交换膜的酸掺杂率与酸溶胀度。从表 1 可以看出,SPBI/SPGO 复合膜的酸掺杂率低于 SPBI 膜,SPGO 的加入降低了膜内聚合物链的流动性和自由体积,一定程度上抑制了磷酸在质子交换膜中的渗透。随着 SPGO 含量的增加,SPBI/SPGO 复合膜的酸掺杂率不断增加而酸溶胀度不断减少,这是由于 SPGO 中的氮元素存在孤电子对,会吸引质子形成胺基正离子,为磷酸提供了吸附位点,可以锁住更多的酸,抑制酸损失。同时 SPGO 存在储酸的空间,在酸溶胀过程中通过空间立体效应抑制了 SPBI 主链的运动^[14],使得 SPBI/SPGO 复合膜的酸掺杂率增加,溶胀度降低,提高了复合膜的尺寸稳定性。

表 1 SPBI/SPGO 质子交换膜的酸掺杂率与酸溶胀度

膜样品	酸掺杂率/%	酸溶胀度/%
SPBI	207.7	12.9
SPBI/SPGO-0.2%	173.8	14.8
SPBI/SPGO-0.5%	182.4	10.2
SPBI/SPGO-1%	197.5	5.0

2.6 SPBI/SPGO 质子交换膜的热稳定性

图 6 为 SPBI/SPGO 质子交换膜的热重曲线,热损失分为 3 个阶段:在 200℃ 以内的轻微失重是由于水和残留溶剂的挥发;在 300~500℃ 的失重是由于 SPBI 与 SPGO 含氧酸发生了分解;500℃ 以后的失重归因于 SPBI 聚合物主链的分解。从图中得知 SPGO 的掺杂对质子交换膜的热稳定性影响很小,SPBI/SPGO 质子交换复合膜的热稳定性能够满足燃料电池在高温下操作的需要。



1—SPBI;2—SPBI/SPGO-0.5%;3—SPBI/SPGO-1%

图 6 SPBI 和 SPBI/SPGO 质子交换膜的热重曲线

2.7 SPBI/SPGO 质子交换膜的机械性能

表 2 显示了 SPBI 和 SPBI/SPGO 质子交换膜的机械性能。相较于 SPBI 膜,SPBI/SPGO 复合膜具有更高的拉伸强度,最大达到 60.0 MPa,比 Nafion117 膜^[15](26.6 MPa)高出 2.3 倍。SPGO 本身有着出色的力学性能,使得复合膜拥有更大的拉伸强度,并与 SPBI 形成网状结构,提升了复合膜的柔韧性,使得 SPBI/SPGO 复合膜的断裂伸长率得到提升。同时,SPGO 的磺酸和膦酸基团与 SPBI 的咪唑基团能够形成氢键,这也有助于提升复合膜的力学性能,并且优异的机械性能有助于提升燃料电池的使用寿命^[16]。

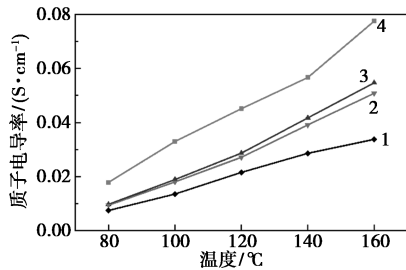
表 2 SPBI/SPGO 质子交换膜的机械性能

膜样品	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
SPBI	32.6	2.3
SPBI/SPGO-0.2%	60.0	8.9
SPBI/SPGO-0.5%	57.5	10.9
SPBI/SPGO-1%	45.9	10.2

2.8 SPBI/SPGO 质子交换膜的质子电导率

质子电导率作为质子交换膜的核心指标,直接反映了质子交换膜的质子传导性能,图 7 显示了 SPBI 和 SPBI/SPGO 质子交换膜在 80~160℃ 范围内无水条件下的质子电导率,随着温度的上升,磷酸的质子解离能力提升,质子跳跃速率加快,SPBI/SPGO 复合膜的质子电导率也随之升高。SPBI/SPGO 复合膜较 SPBI 膜表现出更高的质子电导率,SPBI/SPGO-1% 复合膜表现出最高的质子电导率,在 160℃ 无水条件下达到 0.078 S/cm,是相同条件下 SPBI 膜的 2.3 倍。这是因为 SPGO 具有较大的比表面积,SPGO 纳米颗粒上接枝的含氧酸基团与 SPBI 中的咪唑基团和酚羟基之间形成氢键网络:—SO₃H---H₂O₃P—、—SO₃H(或—PO₃H₂)---HO—、—SO₃H(或—PO₃H₂)---HN—,氢键网络为质子传递提供了有效的路径。SPBI 中含有大量的醚键与咪唑类的含氮杂环,在高温无水条件下可促进含氧酸基团的电离,增加质子的流动速度,加快氢键网络的断裂-结合的速率^[17-19]。此外,磷酸可以促进氢键的形成,作为一种两性酸,既是质子供体又是质子受体,缩短了质子跳跃位点之间的距离,在高温无水条件下,磺酸基团与膦酸(磷酸)基团失水形成酸酐 SO₂—O—SO₂、(HO)PO—O—PO(OH)、SO₂—O—PO(OH),但(HO)PO—O—PO(OH)与 SO₂—O—PO(OH)中存在的 P—OH 基团比未缩合的 P—OH

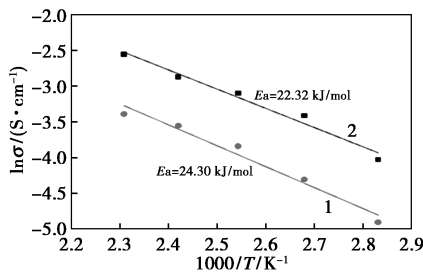
基团具有更强的酸特性^[20],其中 $\text{SO}_2\text{—O—PO(OH)}$ 中存在的 P—OH 最为明显,使得磷酸(磷酸)基团更容易电离。因此磷酸基团、磺酸基团与酚羟基通过协同作用构建了超快速质子传递通道,从而改善 SPBI/SPGO 复合膜的质子电导率。



1—SPBI;2—SPBI/SPGO-0.2%;
3—SPBI/SPGO-0.5%;4—SPBI/SPGO-1%

图7 SPBI和SPBI/SPGO质子交换膜的
质子电导率(无水条件)

图8是SPBI膜和SPBI/SPGO-1%复合膜的阿伦尼乌斯曲线。从图中可以看出,SPBI膜的 E_a 值为24.30 kJ/mol,SPBI/SPGO-1%复合膜具有较低的活化能, E_a 值为22.32 kJ/mol,说明复合膜需要较低的活化能就能在邻近的分子或质子缺陷间跳跃。SPGO/SPBI-1%复合膜较低的 E_a 值与较高的质子电导率证实了SPGO的掺杂减少了质子迁移阻碍并为质子快速传导提供有效途径。



1—SPBI;2—SPBI/SPGO-1%

图8 SPBI和SPGO/SPBI质子交换膜的
阿伦尼乌斯曲线

3 结论

通过对GO进行双官能化改性合成接枝磺酸基团与磷酸基团的SPGO,利用原位聚合法成功制备了不同掺杂比例的SPBI/SPGO质子交换复合膜。SPGO的加入大大提高了复合膜机械强度,明显高于SPBI膜和Nafion膜。复合膜的拉伸强度最大可达到60.0 MPa,为Nafion膜的2.3倍。SPBI/SPGO复合膜的热稳定性优异,满足高温下运行的条件。

SPBI/SPGO-1%质子交换膜的酸掺杂率达到197.5%,而酸溶胀度为5%,表现出良好的含酸率与尺寸稳定性。SPBI/SPGO膜在高温无水条件下具有良好的质子传导性能,并且随着SPGO掺杂量的增加而升高,SPBI/SPGO-1%复合膜的质子电导率在160°C无水条件下达到了0.078 S/cm。这些结果表明,SPBI/SPGO质子交换复合膜在高温PEMFC中具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Qu E, Hao X, Xiao M, *et al.* Proton exchange membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells; Challenges and perspectives [J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 533: 231386–231422.
- [2] Okonkwo P C, Ben Belgacem I, Emori W, *et al.* Nafion degradation mechanisms in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system: A review [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(55): 27956–27973.
- [3] Guo H, Li Z, Lv Y, *et al.* Monolithic micromolecule membrane based on polybenzimidazole: Achieving high proton conductivity and low fuel permeability through multiple cross-linking [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(9): 8969–8980.
- [4] Asensio J A, Sánchez E M, Gómez-Romero P. Proton-conducting membranes based on benzimidazole polymers for high-temperature PEM fuel cells. A chemical quest [J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(8): 3210–3239.
- [5] Lee A S, Choe Y K, Matanovic I, *et al.* The energetics of phosphoric acid interactions reveals a new acid loss mechanism [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(16): 9867–9876.
- [6] 邹静, 崔秋娟, 杨艳丽, 等. 磺化聚苯并咪唑-聚醚砜高温复合质子交换膜的制备及性能研究 [J]. *合成材料老化与应用*, 2021, 50(6): 55–58.
- [7] Chowdury M S K, Cho Y J, Park S B, *et al.* Functionalized graphene oxide membranes as electrolytes [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2023, 170(3): 33503–33534.
- [8] Kalaiselvi J, Prabhu M R. Influence of sulfonated GO/sulfonated biopolymer as polymer electrolyte membrane for fuel cell application [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29(7): 5525–5535.
- [9] Zhao X, Nan B, Lu Y, *et al.* Phosphorylated graphene oxide-reinforced polybenzimidazole composite membrane for high-temperature proton exchange membrane fuel cell [J]. *Journal of Polymer Research*, 2021, 28(12): 480–494.
- [10] Lerf A, He H, Forster M, *et al.* Structure of graphite oxide revisited [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(23): 4477–4482.
- [11] 张琪, 赵娟, 放勇, 等. 磷酸锆/磺化聚苯并咪唑填充型质子交换复合膜的制备与性能研究 [J]. *高校化学工程学报*, 2017, 31(4): 945–950.
- [12] Hu Y, Zhu Y, Lai Y, *et al.* Examination of Nafion membrane performance with acid-base functionalized graphene oxide [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2024, 26(31): 20919–20927.
- [13] Kim N H, Kuila T, Lee J H. Simultaneous reduction, functionaliza-

- tion and stitching of graphene oxide with ethylenediamine for composites application [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1 (4): 1349–1358.
- [14] Chen P P, Hao L, Wu W J, *et al.* Polymer-inorganic hybrid proton conductive membranes; Effect of the interfacial transfer pathways [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 212: 426–439.
- [15] Prapainainar P, Du Z H, Kongkachuichay P, *et al.* Mordenite/Nafion and analcime/Nafion composite membranes prepared by spray method for improved direct methanol fuel cell performance [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 421: 24–41.
- [16] Guo Z, Perez-Page M, Chen J, *et al.* Recent advances in phosphoric acid-based membranes for high-temperature proton exchange membrane fuel cells [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 63: 393–429.
- [17] Xiao L, Zhang H, Scanlon E, *et al.* High-temperature polybenzimidazole fuel cell membranes via a sol-gel process [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17: 5328–5333.
- [18] Wang S, Zhao C J, Ma W J, *et al.* Preparation and properties of epoxy-cross-linked porous polybenzimidazole for high temperature proton exchange membrane fuel cells [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 411/412: 54–63.
- [19] Acar O, Sen U, Bozkurt A, *et al.* Proton conducting membranes based on Poly (2, 5-benzimidazole) (ABPBI)-Poly (vinylphosphonic acid) blends for fuel cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(6): 2724–2730.
- [20] Jalili J, Borsacchi S, Tricoli V. Proton conducting membranes in fully anhydrous conditions at elevated temperature: Effect of Nitrilotris (methylenephosphonic acid) incorporation into Nafion and poly (styrenesulfonic acid) [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 469: 162–173. ■

(上接第 189 页)

- [20] Nikoshvili L Z, Shkerina K N, Bykov A V, *et al.* Mono- and bimetallic nanoparticles stabilized by an aromatic polymeric network for a Suzuki cross-coupling reaction [J]. *Nanomaterials*, 2021, 12 (1): 94.
- [21] Rai R K, Gupta K, Tyagi D, *et al.* Access to highly active Ni-Pd bimetallic nanoparticle catalysts for C—C coupling reactions [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(14): 5567–5579.
- [22] Wang Q, O'Hare D. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(7): 4124–4155.
- [23] Dong Z, Gao P, Xiao Y, *et al.* Pd-Co nanoparticles supported on calcined Mg-Fe hydrotalcites for the Suzuki-Miyaura reaction in water with high turnover numbers [J]. *Catalysts*, 2019, 9(12): 1061.
- [24] Guo W, Dun C, Yu C, *et al.* Mismatching integration-enabled strains and defects engineering in LDH microstructure for high-rate and long-life charge storage [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 1409.
- [25] Van Vaerenbergh B, De Vlieger K, Claeys K, *et al.* The effect of the hydrotalcite structure and nanoparticle size on the catalytic performance of supported palladium nanoparticle catalysts in Suzuki cross-coupling [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 550: 236–244.
- [26] Kuila T, Bose S, Mishra A K, *et al.* Chemical functionalization of graphene and its applications [J]. *Progress in Materials Science*, 2012, 57(7): 1061–1105.
- [27] Wang R, Yang Z, Yang B, *et al.* Superior cycle stability and high rate capability of Zn-Al-In-hydrotalcite as negative electrode materials for Ni-Zn secondary batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 251: 344–350.
- [28] Lin Z, Ma Y, Hu C, *et al.* Molecular intercalated graphene oxide with finely controllable interlayer spacing for fast dye separation [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 677: 132437.
- [29] 单媛媛, 于畅, 张旭, 等. Ru/NiAl-LDH-o-CNTs 乳液催化剂的制备及其苯甲醇选择氧化性能 [J]. *新型炭材料*, 2018, 33(2): 109–115.
- [30] Shaikh N, Pamidimukkala P. Magnetic chitosan stabilized palladium nanostructures; Potential catalysts for aqueous Suzuki coupling reactions [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 183: 1560–1573. ■

(上接第 196 页)

- [17] Guo H, Pan L, Gao M, *et al.* Electronic structure modulating of $W_{18}O_{49}$ nanospheres by niobium do for efficient hydrogen evolution reaction [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2024, 30 (71): e202403043.
- [18] Zhao Y, Tang Q, He B, *et al.* Mo incorporated $W_{18}O_{49}$ nanofibers as robust electrocatalysts for high-efficiency hydrogen evolution [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42 (21): 14534–14546.
- [19] Bhuyan B, Paul B, Dhar S S, *et al.* Facile hydrothermal synthesis of ultrasmall $W_{18}O_{49}$ nanoparticles and studies of their photocatalytic activity towards degradation of methylene blue [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 188: 1–7.
- [20] Murashkevich A N, Lavitskaya A S, Barannikova T I, *et al.* Infrared absorption spectra and structure of TiO_2 - SiO_2 composites [J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2008, 75(5): 730–734.
- [21] Yang J, Guo Y, Jiang R, *et al.* High-efficiency “working-in-tandem” nitrogen photofixation achieved by assembling plasmonic gold nanocrystals on ultrathin titania nanosheets [J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 8497–8508.
- [22] Yu C, He H, Liu X, *et al.* Novel SiO_2 nanoparticle-decorated BiOCl nanosheets exhibiting high photocatalytic performances for the removal of organic pollutants [J]. *Chin J Catal*, 2019, 40: 1212–1221.
- [23] Zheng Y, Cai J, Lv K, *et al.* Hydrogen peroxide assisted rapid synthesis of TiO_2 hollow microspheres with enhanced photo catalytic activity [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2014, 147: 789–795. ■