

PBI基/PIM-1复合离聚物提高碱性膜 氢燃料电池性能

王蕾蕾¹, 吴雪梅¹, 陈婉婷^{1*}, 逢博¹, 崔福军^{2*}, 贺高红^{1,2}

(1. 大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 膜科学与技术研究开发中心, 大连 116024;
2. 大连理工大学 盘锦产业技术研究院, 盘锦 124221)

摘要: 本研究提出一种用于碱性阴离子交换膜燃料电池(AEMFC)催化层的新型复合离聚物设计。该设计将高离子传导性的亲水聚合物(UTA-PBI-25%)与具有微孔结构的疏水聚合物(PIM-1)相结合。亲水组分提供优异的离子传导性和催化剂结合能力,而疏水微孔组分则有效抑制溶胀并显著增强催化层的透气性。优化配比后的复合离聚物实现了催化层结构的协同改善,使其在催化剂分散、电化学性能和电极反应效率方面表现优异。应用于氢氧燃料电池时,该复合离聚物显著提升了电池在高电流密度下的输出性能,获得了高水平的峰值功率密度。这种“亲水黏结剂-疏水造孔剂”复合策略有效兼顾了催化层对离子传导性和气体传质能力的需求,为优化AEMFC性能提供了新思路。

关键词: 离聚物; 聚苯并咪唑; 自聚微孔聚合物(PIMs); 催化层三相界面; 燃料电池

中图分类号: TQ028; TM911.42 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)05-0133-10

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.05.013

随着全球化石能源危机加剧和碳排放量持续上升,环境问题日益严峻,清洁高效的能源转换技术已成为全球科技竞争的核心领域^[1]。氢能因其高热值、零碳排等特性,被视为实现“碳中和”目标的核心能源载体^[2]。其中,阴离子交换膜燃料电池(AEMFC)因可采用Ni、Co等非贵金属催化剂以降低成本而备受关注^[3]。然而,AEMFC性能仍受制于催化层内的OH⁻低传导率和H₂/O₂低渗透性,即三相界面中离聚物对催化剂的黏结包覆(提供OH⁻传导率)与H₂/O₂需要孔隙渗透传输之间的制衡效应,成为了制约AEMFC商业化的关键瓶颈^[4]。

催化层三相界面(TPB)作为气体(H₂/O₂)、H₂O与离聚物溶液和催化剂的交汇区域,其内部的传质与反应直接决定AEMFC性能^[4]。其中,离聚物和催化剂的配比及相互作用是优化TPB的关键。当离聚物在催化剂表面覆盖不足时,难以形成连续的OH⁻传输路径,这会导致离子电阻升高,从而降低电池的功率密度;当离聚物过度包覆催化剂时,其会阻塞催化层内的气体扩散通道,并造成浓差极化^[5],从而降低电池性能。除了离聚物的含量需要控制之外,其与催化剂的相互作用也十分关键。离聚物在贵金属催化剂表面的强吸附可能引发活性位点中毒,降低化学反应速率^[6]。

收稿日期: 2025-04-09; 修改稿收到日期: 2025-04-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(22378042, 22021005)

第一作者简介: 王蕾蕾(2000-), 女, 硕士研究生, 研究方向为燃料电池。* 通讯作者, 陈婉婷, E-mail: chenwanting@dlut.edu.cn; 崔福军, E-mail: 1012293273@qq.com

引用本文: 王蕾蕾, 吴雪梅, 陈婉婷, 等. PBI基/PIM-1复合离聚物提高碱性膜氢燃料电池性能[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(5): 133-142.

Citation: Wang L L, Wu X M, Chen W T, et al. PBI-based/PIM-1 composite ionomer for enhanced performance of alkaline membrane hydrogen fuel cells[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(5): 133-142.

近年来, AEMFC 的催化层优化也取得了一些进展^[7]。研究发现, 离聚物与碳载体的相互作用对催化层的离子传输与催化剂分散性具有决定性影响^[8]。例如, Hu 等^[9]开发了原位交联策略, 促进催化层内部以及催化层与阴离子交换膜(AEM)之间的相互作用, 致力于构建结构稳定的催化层界面, 显著提高了碱性膜燃料电池的耐久性。Yu 等^[10]引入仿生黏附型离聚物以增强膜与催化层的界面黏结力, 从而提升了电池整体性能。Liu 等^[11]通过界面电化学反应和质量传输机制的深入探究, 为催化层微结构优化提供了理论依据。

在催化层的气体渗透性层面, 大部分研究者选择在离聚物中加入多孔性功能材料造孔, 如微孔聚

合物、共价有机框架(COF)聚合物等, 可以改善气体传递路径, 有效提高三相界面的反应效率。例如, Zhang 等^[12]引入了 COF 纳米片提升了催化层的质子传导与气体扩散性能; Sun 等^[13]利用本征微孔结构构建了高效气体传质通道, 显著增强了电极性能。上述研究表明, 将微孔结构引入 AEMFC 催化层可以拓展离聚物结构设计, 在 AEMFC 中具有应用潜力。

本研究提出高传导 UTA-PBI-25% 与自聚微孔 PIM-1 复合离聚物(图 1), 协同提高催化剂活性和燃料电池性能。UTA-PBI-25% 具有高离子导电性和亲水性, PIM-1 具有微孔结构和疏水性, 两者协同优化催化层的孔隙结构, 促进离子和气体传输, 可显著提升催化层的传质和反应性能。

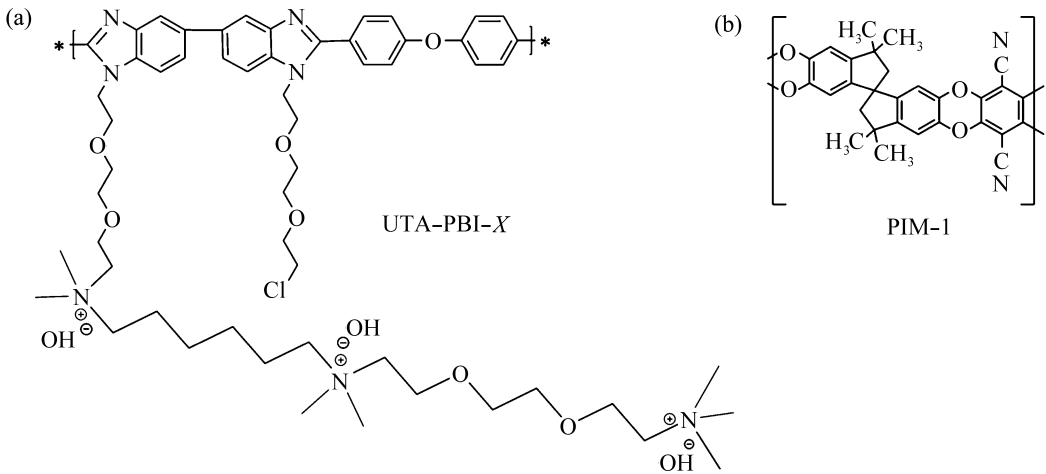


图 1 UTA-PBI-X(a)和 PIM-1(b)的化学结构
Fig. 1 Chemical structures of UTA-PBI-X (a) and PIM-1 (b)

1 实验

1.1 实验材料

三甲胺水溶液、无水乙醇、*N,N,N,N*-四甲基-1,6-己二胺、乙酸乙酯、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)、无水碳酸钾(K_2CO_3)、二甲基亚砜(DMSO)、氢氧化钾(KOH), 天津市光复化学试剂厂; 碘化钠(NaI), 上海麦克林生化科技有限公司; 聚苯并咪唑(PBI), 上海盛钧塑胶科技有限公司; 丙酮, 国药集团化学试剂有限公司; 1,2-二(2-氯乙氧基)乙烷, 阿拉丁试剂(上海)有限公司; Pt/C (Pt 70%, 质量分数), 晟尔诺科技有限公司; PAP-TP-85 阴离子交换膜(PiperION A20 20 μm)、PAP-TP-85 离聚体溶液(PiperION A5-HCO₃), 美国 Versogen。

1.2 复合离聚物合成与催化剂墨水配制

本研究采用具有刚性聚苯并咪唑(PBI)主链、柔性醚氧间隔链及三阳离子侧链的新型聚合物(UTA-PBI-25%)与自聚微孔聚合物 PIM-1 制备复合离聚物。本课题组之前将 UTA-PBI-X 系列的聚合物作为阴离子交换膜^[14], 且未见其用于催化层离聚物的相关报道。因此, 本研究按照文献^[14]合成了不同接枝度的 UTA-PBI-X 材料及自聚微孔聚合物 PIM-1 材料^[15], 二者的化学结构如图 1 所示。

催化剂墨水的配制过程: 本研究采用 Pt/C 催化剂, 铂负载量设置为 0.5 mg/cm²。在 DMSO 和乙醇混合溶剂(体积比为 1 : 50)中分别加入一定量的 Pt/C、UTA-PBI-25% 和 PIM-1, 设置溶剂与固体的质量比为 1 : 40。将催化剂墨水超声分散

60 min后,喷涂至玻碳电极或气体扩散层碳纸上,用于后续电化学测试。进一步,在单一亲水离聚物中加入疏水性材料 PIM-1,固定 UTA-PBI-25%和 PIM-1 总含量不变,调整其中 PIM-1 的质量分数分别为 0、20%、30%、70%、100%,探究造孔剂 PIM-1 对催化层稳定性及电化学性能的影响。

1.3 材料分析与表征

采用雷磁 ZDJ-4B 自动 pH 电位仪,通过酸碱返滴定法,测定膜材料的离子交换容量(IEC)。将 OH⁻形式的样品在 15 mL(V_{HCl}) 0.01 mol/L 的 HCl 溶液中离子交换 24 h 后,以 0.01 mol/L NaOH 溶液进行滴定并记录体积变化(V_{NaOH})^[14]。将滴定后的膜冲洗干净后烘干称重,记录为 m_{dry} 。IEC 计算方法为:

$$\text{IEC} = \frac{C_{\text{HCl}}V_{\text{HCl}} - C_{\text{NaOH}}V_{\text{NaOH}}}{m_{\text{dry}}} \quad (1)$$

式中: C_{HCl} 和 C_{NaOH} 分别是 HCl 溶液和 NaOH 溶液的浓度, mol/L; V_{HCl} 和 V_{NaOH} 分别是 HCl 溶液和 NaOH 溶液的体积, mL; m_{dry} 是干膜的质量, mg。

吸水溶胀率测试:取 OH⁻型的湿膜样品,测量其长、宽,用滤纸快速擦干表面水分并称重。之后将膜置于 80 °C 烘箱中干燥 24 h,测量干膜的长、宽和质量^[14]。依据式(2)、式(3)计算吸水率(WU)与溶胀率(SR):

$$\text{WU} = \frac{m_{\text{wet}} - m_{\text{dry}}}{m_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{SD} = \frac{\sqrt{L_{\text{wet}} \cdot D_{\text{wet}}} - \sqrt{L_{\text{dry}} \cdot D_{\text{dry}}}}{\sqrt{L_{\text{dry}} \cdot D_{\text{dry}}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: m_{wet} 和 m_{dry} 为湿膜和干膜的质量, mg; L_{wet} 和 L_{dry} 为湿膜和干膜的长度, mm; D_{wet} 和 D_{dry} 为湿膜和干膜的宽度, mm。

离子电导率(σ)的测定:采用电化学工作站(Ivium Technologies A08001),通过四电极交流阻抗法重复三次测定试样膜阻值 R ^[14]。离子电导率计算公式为:

$$\sigma = \frac{L}{W \cdot D \cdot R} \quad (4)$$

式中: σ 为膜的离子传导率, mS/cm; L 为检测电极之间的距离, cm; D 为膜的厚度, mm; W 为膜的宽度, mm; R 为所测量出膜的电阻, Ω 。

利用旋转黏度计(Brookfield, DV2T),测定不同接枝度 UTA-PBI-X 聚合物的固有黏度 η_{inh} 。制

备不同浓度 c_i 的聚合物溶液,测量其运动黏度 η_i ,计算相对黏度 η_r (溶液黏度 η_i 与纯溶剂黏度 η_0 之比)、比黏度 η_{sp} (去除溶剂影响)和还原黏度 η_{red} (标准化黏度值)^[16],如式(5)、式(6)所示。进一步通过线性回归拟合低浓度下还原黏度与浓度的关系,计算固有黏度,其中回归斜率 B 即为固有黏度值 η_{inh} 。

$$\eta_{\text{sp}}(c_i) = \eta_r(c_i) - 1 = \frac{\eta_i}{\eta_0} - 1 \quad (5)$$

$$\eta_{\text{red}}(c_i) = \frac{\eta_{\text{sp}}(c_i)}{c_i} = \frac{\eta_r(c_i) - 1}{c_i} \quad (6)$$

$$\eta_{\text{inh}} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c}$$

$$\ln(\eta_r) - 1 = A + Bc \quad (7)$$

式中: c_i 是不同聚合物溶液的浓度, mg/ml; η_i 是含聚合物溶液的运动黏度, mPa · s; η_r 是相对黏度,无量纲; η_{sp} 是比黏度,无量纲; η_{red} 是还原黏度, dL/g; η_0 是溶剂黏度, mPa · s; η_{inh} 是固有黏度, dL/g; A 是回归线截距; B 是回归线斜率,即固有黏度 η_{inh} , dL/g。

通过场发射扫描电镜(SEM, NanoSEM 450)和透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 F30 S-Twin 300KV)测试评估催化剂墨水的分散性和颗粒形貌。测试后,采用 Nano Measurer 等粒度分析软件统计得到粒径分布曲线。

使用粒度分析仪(Nanophox LitersizerTM 500)进行动态吸附测试,通过动态光散射(DLS)技术精确测量颗粒粒径及分布情况。测试提供粒径分布指数、平均粒径等关键信息,评估催化剂墨水中颗粒的分散性和稳定性。

采用氮气吸附-脱附仪(BET, ASAP-2425)评估催化剂的比表面积、孔径分布及孔隙特性。将催化剂墨水经超声处理、烘箱干燥(60 °C, 24 h)后研磨制备测试样品。

采用电化学工作站(CHI760E)评估催化剂墨水的氧还原反应(ORR)性能。25 °C下,通过循环伏安法(CV)测定催化剂的电化学活性表面积(ECSA)和双电层电容(C_{dl}),采用不同扫描速率下阳极/阴极电流差值拟合线性关系计算 C_{dl} ,定量表征活性位点数量及界面电荷存储能力。采用线性扫描伏安法(LSV)结合旋转圆盘电极测试,通过分析半波电位($E_{1/2}$)和极限电流密度(j_{lim})揭示催化活性强度,其中 $E_{1/2}$ 正向偏移和 j_{lim} 提升分别反映热力学

优势与传质效率优化。进一步通过 Tafel 公式解析 LSV 数据获取动力学参数,较小的 Tafel 斜率表明催化剂具有较低过电位和更优的反应动力学。电化学阻抗谱(EIS)在 0.1 Hz~100 kHz 频率范围采集 Nyquist 图谱,经 ZView 软件等效电路拟合获得溶液电阻(R_s)和电荷转移电阻(R_{ct})。所有测试均通过三次平行实验验证数据可靠性,误差范围控制在 $\pm 5\%$ 以内。

1.4 复合离聚物的电池性能测试

采用燃料电池测试系统(群奕 890e)评估膜电极性能。催化剂墨水经超声分散后,均匀喷涂至 $3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ 碳纸,并在 1 mol/L KOH 中碱交换 48 h。处理后裁剪成 $2.5\text{ cm} \times 2.5\text{ cm}$,与商业化 PAP-TP-85 阴离子交换膜(厚度 $20\text{ }\mu\text{m}$)组装成膜电极。电池测试温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$,气体流量 $\text{H}_2/\text{O}_2 = 600\text{ mL/min}$,相对湿度 100% 。

表 1 UTA-PBI-X 的基础性能

Table 1 Basic properties of UTA-PBI-X

离聚物材料	电导率 $\sigma / (\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1})$		吸水率(WU)/%		溶胀率(SR)/%		固有黏度/ ($\text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$)	离子交换容量(IEC)/ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)
	20 $^\circ\text{C}$	80 $^\circ\text{C}$	20 $^\circ\text{C}$	80 $^\circ\text{C}$	20 $^\circ\text{C}$	80 $^\circ\text{C}$		
PAP-TP-85	61.4	136.3	94.6	125.2	28.1	39.2	3.1	2.1
UTA-PBI-25%	50.3	122.5	69.2	107.7	21.0	31.7	6.8	2.0
UTA-PBI-18%	41.6	86.3	38.3	70.2	16.2	24.8	3.0	1.4
UTA-PBI-14%	31.6	67.3	25.7	48.6	12.3	19.5	2.7	1.1

2.2 微观形貌

2.2.1 复合离聚物对催化剂墨水颗粒分布的影响

UTA-PBI-25%与不同含量(质量分数)的 PIM-1 组成复合离聚物时,催化剂墨水的粒径分布如图 2 所示。可以看出,当体系中只有 Pt/C 时,由于缺乏黏结剂,粒径分布较宽;当体系只添加 UTA-PBI-25%(0% PIM-1)或 PIM-1(100% PIM-1)时,粒径分布也均较宽,同时 UTA-PBI 强亲水黏合性使体系平均粒径较小($0.20\text{ }\mu\text{m}$),而 PIM-1 具有强疏水性^[17],使体系易于团聚,平均粒径增大至 $0.30\text{ }\mu\text{m}$ 。随着 PIM-1 含量增加,平均粒径逐渐增大。当 UTA-PBI-25%与 PIM-1 配比适宜时,如 PIM-1 含量为 20%时,可以获得最窄的粒径分布[多分散性指数(PDI) = 8.9%]和较小的平均粒径($0.24\text{ }\mu\text{m}$),显示出较优的催化剂墨水均匀性。

进一步采用 TEM 观察催化剂墨水的粒径分布及形貌。如图 3 所示,只含 Pt/C 的催化剂墨水中,铂颗粒粒径较大且分布较不均匀;按照常规方法只添加强亲水性的 UTA-PBI-25%时,也观察到粒径

2 结果与讨论

2.1 UTA-PBI 的基础性能

首先探究了 UTA-PBI 膜的基础性能。根据表 1 数据可见,随着接枝度增加,UTA-PBI 的离子电导率显著提升,接枝度为 25%时,UTA-PBI-25%在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下的离子电导率达到 122.5 mS/cm ,接近商业膜 PAP-TP-85 膜,显示出良好的离子导电性能。接枝度升高还带来了更高的特性黏度(如 UTA-PBI-25%为 6.8 dL/g),表明聚合物链更易缠结,有助于提升离聚物在催化层中的黏结性能。同时,UTA-PBI 的多阳离子侧链结构利于微相分离,有效限制了膜溶胀,UTA-PBI-25%在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下的溶胀度远低于商业化 PAP-TP-85 膜。综合上述离子电导率、黏结性能和溶胀率等基础性能,选取 UTA-PBI-25%做后续研究。

分布不均现象;当 PIM-1 含量较高时(如 70%和 100%),PIM-1 的强疏水性导致催化剂颗粒的团聚严重;20%和 30% PIM-1 的催化剂墨水表现出较好的颗粒分散性,与图 2 动态光散射测试结果一致。

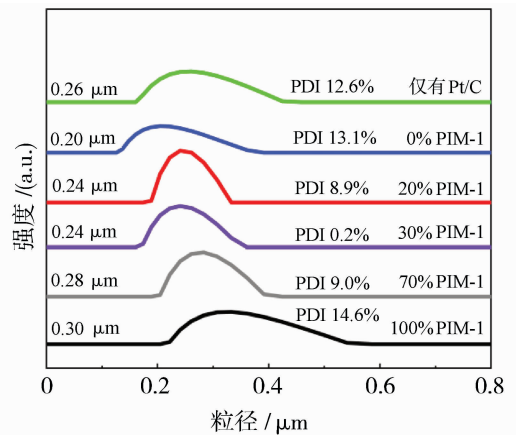
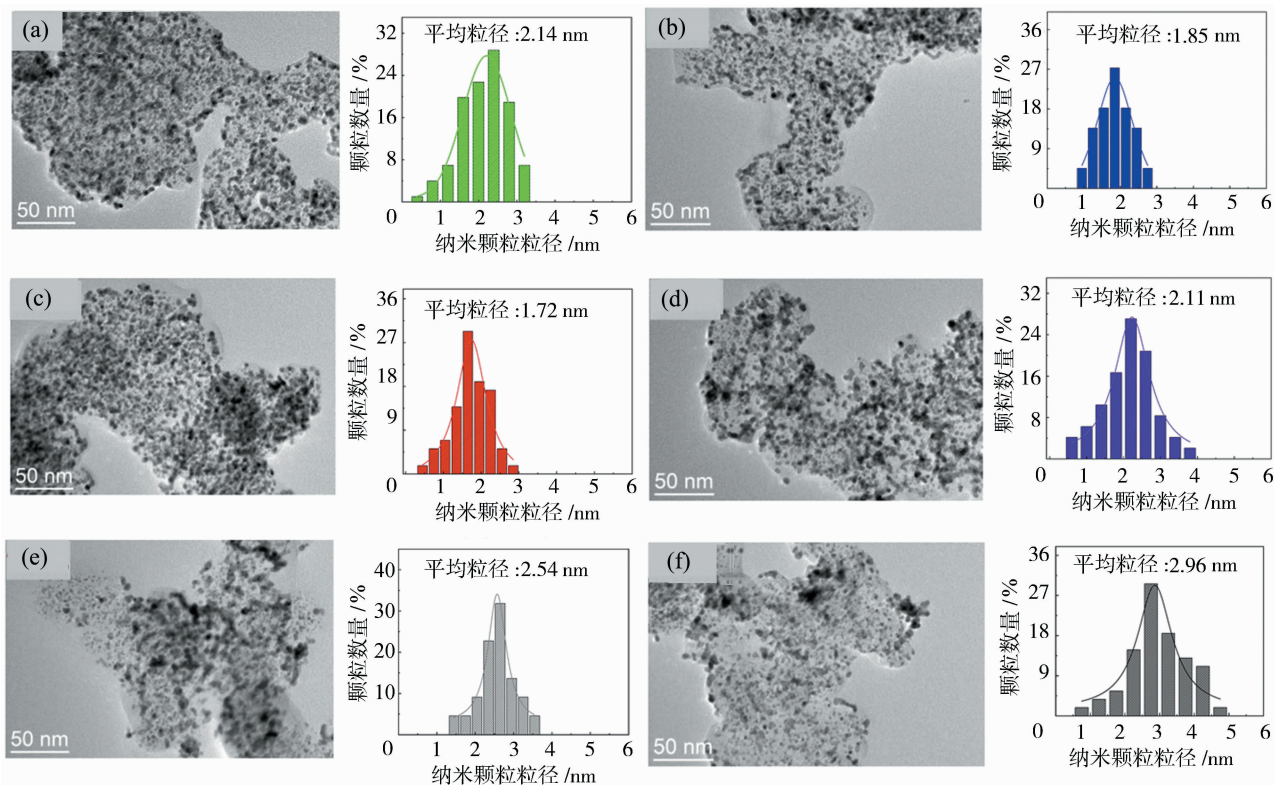


图 2 UTA-PBI-25%/PIM-1 复合离聚物催化剂墨水的动态粒径分布图

Fig. 2 Dynamic particle size distribution of catalyst ink with UTA-PBI-25%/PIM-1 composite ionomer



(a) 仅有 Pt/C; (b) 0%PIM-1; (c) 20%PIM-1; (d) 30%PIM-1; (e) 70%PIM-1; (f) 100%PIM-1

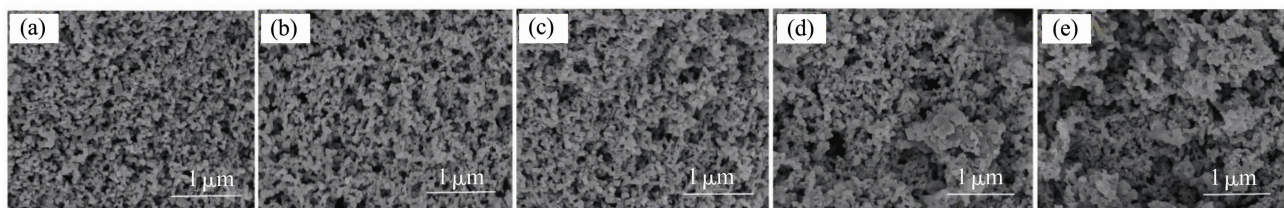
图 3 UTA-PBI-25%/PIM-1 复合离聚物的催化层的 TEM 形貌与铂颗粒粒径分析

Fig. 3 TEM morphology and platinum nanoparticle size analysis of the catalyst layer with UTA-PBI-25%/PIM-1 composite ionomer

2.2.2 气体扩散电极的形貌和孔结构

催化剂墨水固化在碳纸上可制备气体扩散电极,其催化层表面 SEM 形貌如图 4 所示。可以发现,随着 PIM-1 含量增加,催化层的微观形貌发生了明显变化。当只添加强亲水性离聚物 UTA-PBI

-25%以及 PIM-1 含量低于 30%时,催化剂颗粒分布较均匀,颗粒间孔隙分布也较均匀;但当 PIM-1 含量大于 70%时,催化剂颗粒团聚现象严重,孔隙分布变得极不均匀。因此,适宜的 UTA-PBI-25%与 PIM-1 配比有利于构建良好催化层的形貌。



(a) 0%PIM-1; (b) 20%PIM-1; (c) 30%PIM-1; (d) 70%PIM-1; (e) 100%PIM-1

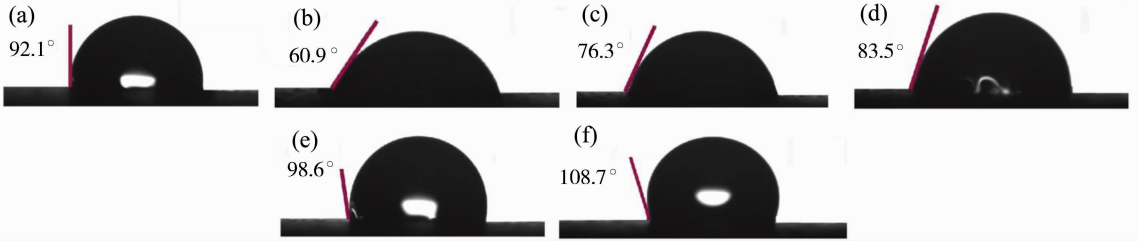
图 4 UTA-PBI-25%/PIM-1 复合离聚物的催化层 SEM 形貌

Fig. 4 SEM morphology of the catalyst layer with UTA-PBI-25%/PIM-1 composite ionomer

润湿性是影响催化剂颗粒分散均匀性、透气性等的关键因素。如图 5 所示,仅含 Pt/C 气体扩散电极的水接触角为 92.1° ,当添加亲水性 UTA-PBI-25%为离聚物时,水接触角大幅降至 60.9° ,显著提高了电极表面润湿性,有利于催化剂颗粒均匀分散及其与阴离子交换膜间离子传导。随着复合离聚物中疏水性 PIM-1 比例增加,接触角逐渐增加。当

其比例大于 70%时,电极表面变为憎水性(接触角大于 98.6°),易导致颗粒团聚,与图 4 催化层电镜照片结果一致。

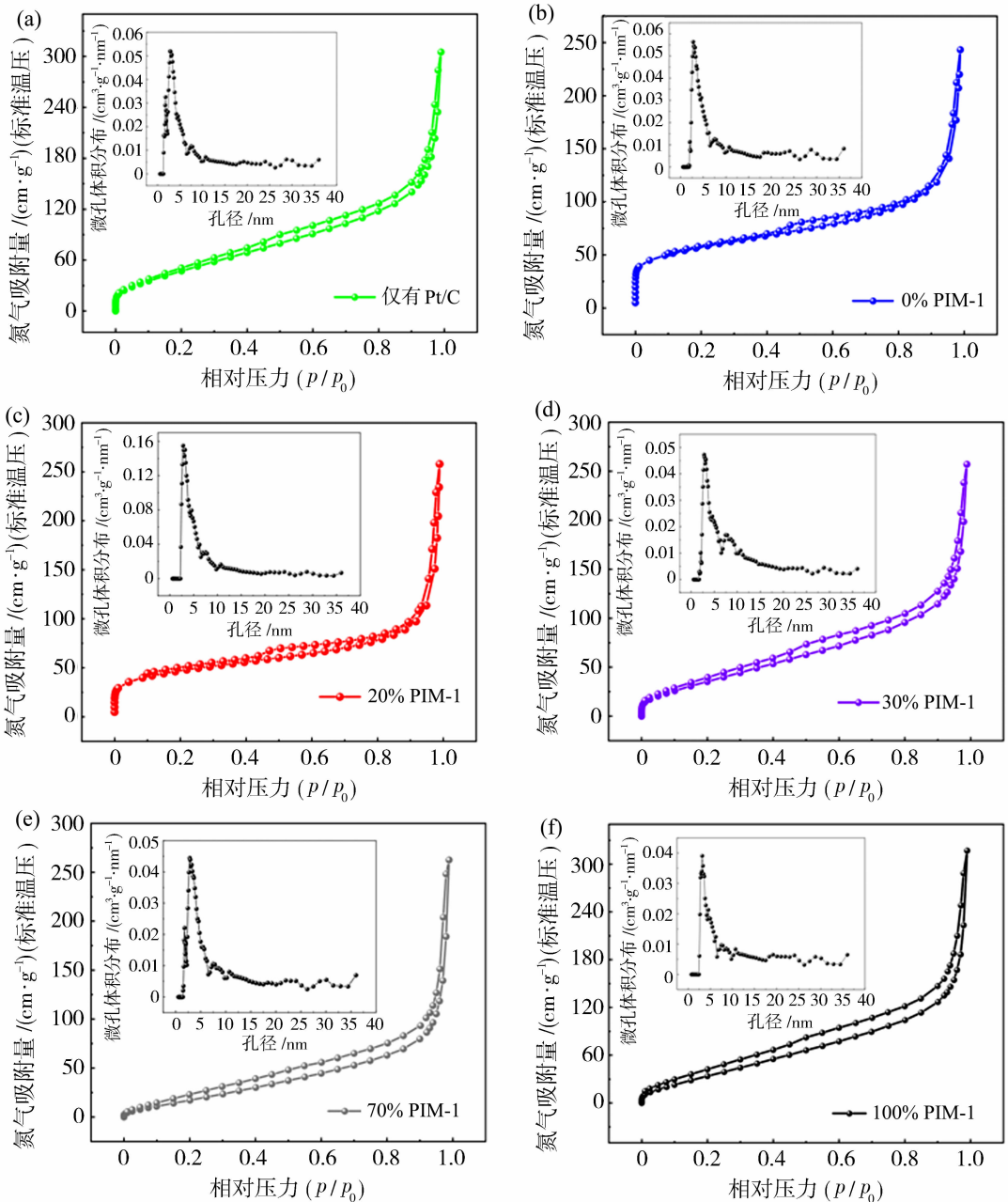
进一步通过吸脱附曲线以及孔径分布曲线,研究复合离聚物对比对催化层微孔结构的影响。如图 6 和表 2 所示,在 $p/p_0 = 0$ 的低压区,0%和 20% PIM-1 体系有明显的 N_2 吸附趋势,同时曲线回滞



(a) 仅有 Pt/C; (b) 0%PIM-1; (c) 20%PIM-1; (d) 30%PIM-1; (e) 70%PIM-1; (f) 100%PIM-1

图 5 不同高聚物配比对气体扩散电极的水接触角影响

Fig. 5 Effect of different ionomer ratios on the water contact angle of gas diffusion electrodes



(a) 仅有 Pt/C; (b) 0%PIM-1; (c) 20%PIM-1; (d) 30%PIM-1; (e) 70%PIM-1; (f) 100%PIM-1

图 6 UTA-PBI-25%/PIM-1 与 Pt/C 催化剂墨水干粉末的 BET 曲线

Fig. 6 BET curves of dried catalyst ink powders of UTA-PBI-25%/PIM-1 and Pt/C

表2 不同PIM-1含量下催化剂墨水干粉末的BET数据

Table 2 BET data of dried catalyst ink powders with different PIM-1 contents

PIM-1 质量分数/%	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔体积 / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/nm
仅有 Pt/C	150.85	0.46	3.83
0	208.29	0.59	3.58
20	213.56	0.61	3.54
30	167.49	0.48	3.79
70	148.68	0.44	3.81
100	128.98	0.36	3.82

环很窄,具有较高的比表面积和孔体积。20% PIM-1体系的比表面积($213.56 \text{ m}^2/\text{g}$)和孔体积($0.61 \text{ cm}^3/\text{g}$)均最大,孔径(3.54 nm)最小;只含 Pt/C体系和30% PIM-1体系在低压区也略有 N_2 吸附,但比表面积和孔体积有所减小;而70%和100% PIM-1体系的低压区 N_2 吸附很少,曲线回滞环很

宽,比表面积和孔体积也降至最小,表明体系孔结构复杂度增加,孔径变得不均匀,孔内部气体通道最不流畅,与SEM观察到的催化剂颗粒严重团聚现象相对应。综上,在UTA-PBI-25%/PIM-1与Pt/C组成的催化剂墨水体系中,亲水UTA-PBI-25%与Pt/C具有良好的黏结性,确保了催化剂颗粒均匀分散;体系中少量添加微孔聚合物PIM-1可以提高体系的孔隙率和比表面积。但PIM-1疏水性强,添加量过高易造成催化剂颗粒团聚。

2.3 复合离聚物组成催化剂墨水的电化活性

对催化层的电化学测试结果如图7所示。可以看出,复合离聚物中UTA-PBI-25%与PIM-1配比显著影响催化剂的电化学性能。LSV测试表明[图7(a)],20% PIM-1的催化剂展示出最大的极限电流密度($5.17 \text{ mA}/\text{cm}^2$)和最优的半波电位(0.890 V),不同PIM-1含量的催化剂性能依次为 $20\% > 0\% > 30\% > 70\% > 100\%$ 。20% PIM-1时

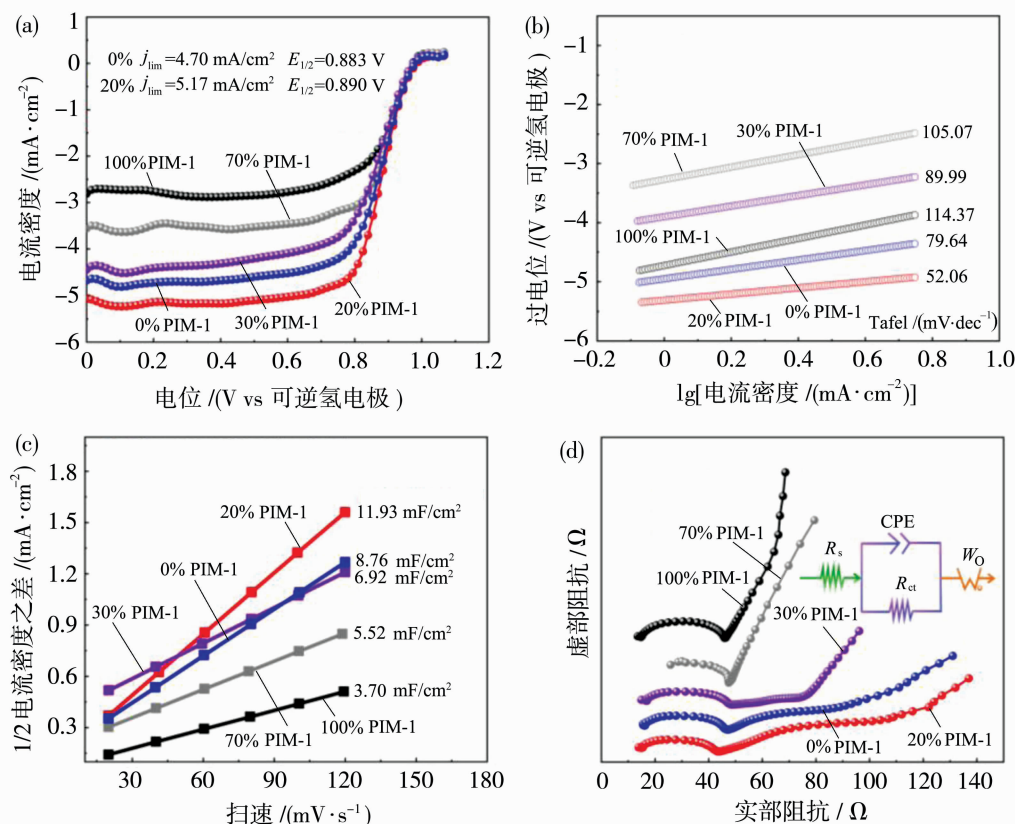


图7 UTA-PBI-25%/PIM-1/Pt/C的电化学性能:线性扫描伏安曲线(a); Tafel曲线(b);双电层电容曲线(c);电化学阻抗谱曲线(d)

Fig. 7 Electrochemical performance of UTA-PBI-25%/PIM-1/Pt/C: linear sweep voltammetry (LSV) curve (a); Tafel plot (b); double-layer capacitance (C_{dl}) curve (c); electrochemical impedance spectroscopy (EIS) curve (d)

Tafel 斜率最小[52.06 mV/dec,图 7(b)],表明其氧还原动力学性能最佳。双电层电容 C_{dl} 测试[图 7(c)]同样表明离聚物中添加 20% PIM-1 时催化剂具有较大的有效反应面积, C_{dl} 值最大(11.93 mF/cm²),有助于提升催化活性。EIS 测试结合 ZView 软件拟合的等效电路图进一步揭示了复合离聚物配比对催化剂传质性能的影响。由图 7(d)和表 3 可知,当离聚物中 PIM-1 含量为 20%时,体系表现出最低的溶液电阻(11.73 Ω)、电荷转移电阻(29.53 Ω)和扩散电阻(12.61 Ω),表明此时催化层具备良好的离子传导性与气体扩散能力。分析三种电阻的相对占比可知,电荷转移电阻普遍高于溶液电阻和扩散电阻,对整体电化学性能影响更为显著。与 PIM-1 含量为 20%相比,离聚物中仅含 UTA-PBI-25%时离子传导能力最强,表现出最低的扩散电阻,但由于 UTA-PBI-25%的亲水溶胀性,易发生催化剂包埋,增加溶液电阻和电荷转移电阻。离聚物中 PIM-1 含量过高会导致离聚物中的离子传导基团显著减少以及催化剂颗粒团聚,使催化剂传质阻力增加。

以上研究表明,复合离聚物中 PIM-1 含量为 20%时,UTA-PBI-25%和 PIM-1 能够协同达到最优的催化性能。其中,UTA-PBI-25%的亲水季铵功能基团提供离子传导性能和良好的 Pt/C 黏结性,有助于提高催化剂颗粒分散性和催化层稳定性;PIM-1 的微孔及疏水性可以降低溶胀,提高催化层透气性。

表 3 不同 PIM-1 含量下催化剂墨水的 EIS 电阻数据

Table 3 EIS resistance data of catalyst inks with different PIM-1 contents

PIM-1 质量分数/%	溶液电阻 R_s/Ω	电荷转移电阻 R_{ct}/Ω	扩散电阻 W_O/Ω
0	18.45	32.72	10.39
20	11.73	29.53	12.61
30	12.86	32.09	13.96
70	10.63	34.73	16.34
100	20.05	44.25	19.35

2.4 复合离聚物的氢燃料电池性能

采用 UTA-PBI-25%/PIM-1/Pt/C 和商业化 PAP-TP-85 膜组装成 H₂/O₂ 燃料电池,其性能曲线如图 8(a)所示。电池在 20% PIM-1 掺杂时显示出最优的电池性能,开路电压为 0.99 V,在高电流密度 3 350 mA/cm² 下,峰值功率密度达到 1 260 mW/cm²,超过了商业离聚物 PAP-TP-85(峰值功率密度 920 mW/cm²)和只添加 UTA-PBI-25%的离聚物(峰值功率密度 1 130 mW/cm²)。如图 8(b)所示,与已报道的碱性阴离子交换膜燃料电池性能相比,本研究设计的 UTA-PBI-25%与 PIM-1 复合离聚物体系显示出较高的峰值功率密度和操作电流密度,优于多数已报道离聚物材料。上述结果表明,UTA-PBI-25%与自聚微孔 PIM-1 复合离聚物,可以协同优化催化层结构,提高阴离子交换膜燃料电池性能,为阴离子交换膜燃料电池的离聚物结构设计提供了新思路。

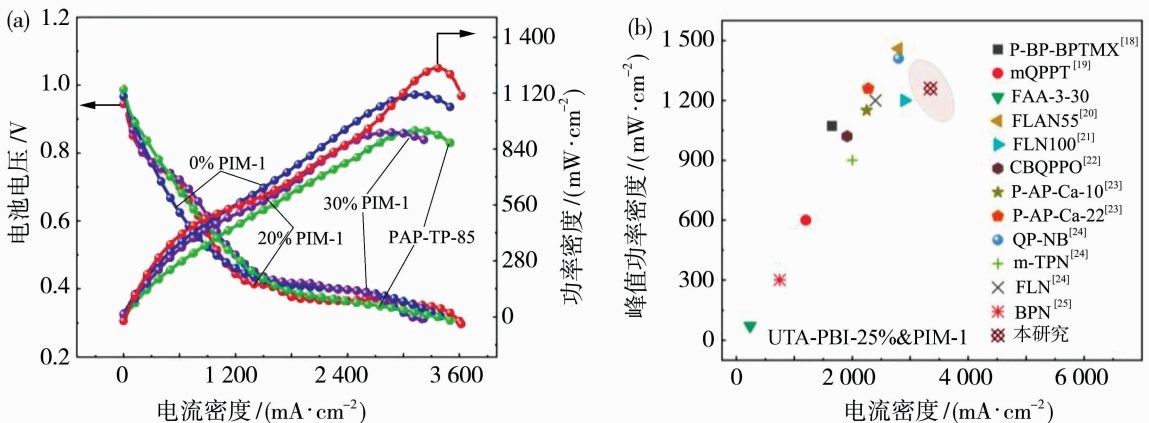


图 8 UTA-PBI-25%/PIM-1 复合离聚物的电池性能曲线(80 °C、相对湿度 100%、进气流速 600 mL/min)(a); 不同离聚物燃料电池的峰值功率密度对比(b)

Fig. 8 Fuel cell performance curves of UTA-PBI-25%/PIM-1 composite ionomer (80 °C, 100% RH, inlet flow rate: 600 mL/min) (a); comparison of peak power densities for fuel cells with different ionomers (b)

3 结论

本研究设计了高传导 UTA-PBI-25%与自聚微孔聚合物 PIM-1 的复合离聚物,协同构建催化层结构,提高阴离子交换膜燃料电池性能。UTA-PBI-25%具有较高的 OH^- 电导率和亲水性,PIM-1 具有微孔和疏水性,当离聚物中 PIM-1 掺杂比例为 20%时,催化层表现出最优的综合性能。催化剂颗粒分布均匀、比表面积达到 $213.56 \text{ m}^2/\text{g}$;催化剂墨水的半波电位为 0.890 V ,极限电流密度为 $5.17 \text{ mA}/\text{cm}^2$;气体扩散电极的电荷转移电阻降低至 29.53Ω 。80 °C下, H_2/O_2 燃料电池的操作电流密度达到 $3\ 350 \text{ mA}/\text{cm}^2$,峰值功率密度达到 $1\ 260 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 。亲水性黏结剂与疏水性造孔剂组成复合离聚物的设计方法兼顾了透气性和传导性,为 AEMFC 催化层离聚物材料的优化提供了新思路,有助于提高 AEMFC 性能。

参考文献:

- [1] Jacobson M Z, Colella W G, Golden D M, *et al.* Cleaning the air and improving health with hydrogen fuel-cell vehicles[J]. *Science*, 2005, 308: 1901-1905.
- [2] Zhang F, Zhang H, Qu C, *et al.* Poly(vinylidene fluoride) based anion conductive ionomer as a catalyst binder for application in anion exchange membrane fuel cell[J]. *J Power Sources*, 2011, 196(6): 3099-3103.
- [3] Chen N, Wang H H, Kim S P, *et al.* Poly(fluorenyl aryl piperidinium) membranes and ionomers for anion exchange membrane fuel cells[J]. *Nat Commun*, 2021, 12: 2367.
- [4] Cao H, Pan J, Zhu H, *et al.* Interaction regulation between ionomer binder and catalyst: active triple-phase boundary and high performance catalyst layer for anion exchange membrane fuel cells [J]. *Adv Sci*, 2021, 8(19): 2101744.
- [5] Wang B, Pan J, Zou X, *et al.* UV-crosslinkable anthracene-based ionomer derived gas “expressway” for anion exchange membrane fuel cells[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10: 13355-13367.
- [6] Zhao J, Zou X, Pan J, *et al.* Efficient transport of active species in triple-phase boundary through “paddle-effect” of ionomer for alkaline fuel cells[J]. *Chem Eng J*, 2023, 452: 139498.
- [7] Zhang J, Zhu W, Huang T, *et al.* Recent insights on catalyst layers for anion exchange membrane fuel cells [J]. *Adv Sci*, 2021, 8: 2100284.
- [8] Hyun J, Lee H, Doo G, *et al.* Improving anion exchange membrane fuel cell performance via enhanced ionomer-carbon interaction in cathode catalyst layers with carbon-supported Pt catalyst using a pyrene carboxyl acid coating[J]. *Appl Catal B Environ Energy*, 2024, 357: 124322.
- [9] Hu C, Kang H W, Jung S W, *et al.* Stabilizing the catalyst layer for durable and high performance alkaline membrane fuel cells and water electrolyzers[J]. *ACS Cent Sci*, 2024, 10(3): 603-614.
- [10] Yu W, Xu Y, Liu Z, *et al.* Bioadhesive-inspired ionomer for membrane electrode assembly interface reinforcement in fuel cells[J]. *J Am Chem Soc*, 2024, 146(32): 22590-22599.
- [11] Liu C, Ding R, Yin X, *et al.* Comprehensive study on the electrochemical evolution, reaction kinetics, and mass transport at the anion exchange ionomer-Pt interface for oxygen reduction reaction[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16(38): 51660-51668.
- [12] Zhang Q N, Dong S D, Shao P P, *et al.* Covalent organic framework-based porous ionomers for high-performance fuel cells. [J]. *Science (New York, N. Y.)*, 2022, 378(6616): 181-186.
- [13] Sun X, Guan J Y, Wang X, *et al.* Phosphonated ionomers of intrinsic microporosity with partially ordered structure for high-temperature proton exchange membrane fuel cells. [J]. *ACS central science*, 2023, 9(4): 733-741.
- [14] Yang R, Wu X, Chen W, *et al.* Engineering of interconnected ionic channels in polybenzimidazole anion-exchange membranes[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2023, 62: 16746-16756.
- [15] Guan J, Du J, Sun Q, *et al.* Metal-organic cages improving microporosity in polymeric membrane for superior CO_2 capture[J]. *Sci Adv*, 2025, 11(1).
- [16] Pilar del Hierro O, Boyron A, Ortín A, *et al.* Fully automated instrument for solution viscosity in polymeric materials[J]. *Macromol Symp*, 2022, 406: 2200018.
- [17] Ayyaz A, Foster A B, Cseri L, *et al.* Greener synthesis of the polymer of intrinsic microporosity PIM-1 for gas separation[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2024, 13(7): 2784-2792.
- [18] 李 颖. 燃料电池催化层氧气局域传质阻力研究:离聚物形态调控[D]. 重庆:重庆大学, 2022.
- [19] 肖 迪. 基于哌啶基团阴离子型离聚物的合成及其催

- 化层研究[D]. 天津:天津大学, 2022.
- [20] Saidin N U, Jehan O S, Leong K S, *et al.* Influence of ionomer concentration and membrane thickness on membrane electrode assembly in alkaline fuel cell performance[J]. *Asia-Pac J Chem Eng*, 2024, 19(2): 1-9.
- [21] Adhikari S, Leonard D P, Lim K H, *et al.* Hydrophobic quaternized poly(fluorene) ionomers for emerging fuel cells [J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2022, 5(3): 2663-2668.
- [22] Liang X, Shehzad M A, Zhu Y, *et al.* Ionomer cross-linking immobilization of catalyst nanoparticles for high performance alkaline membrane fuel cells [J]. *Chem Mater*, 2019, 31(19): 7812-7820.
- [23] Chen N, Jiang Q, Song F, *et al.* Robust piperidinium-enriched polystyrene ionomers for anion exchange membrane fuel cells and water electrolyzers [J]. *ACS Energy Lett*, 2023, 8(10): 4043-4051.
- [24] Daniel L P, Michelle L, Jeffrey M K, *et al.* Phenyl-free polynorbornenes for potential anion exchange ionomers for fuel cells and electrolyzers [J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 13(3): 1-8.
- [25] Maurya S, Noh S, Matanovic I, *et al.* Rational design of polyaromatic ionomers for alkaline membrane fuel cells with $> 1 \text{ W/cm}^2$ power density [J]. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(11): 3283-3291.

PBI-based/PIM-1 composite ionomer for enhanced performance of alkaline membrane hydrogen fuel cells

WANG Leilei¹, WU Xuemei¹, CHEN Wanting¹,
PANG Bo¹, CUI Fujun², HE Gaohong^{1,2}

- (1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Research and Development Center of Membrane Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;
2. Panjin Institute of Industrial Technology, Dalian University of Technology, Panjin 124221, China)

Abstract: This study proposed a novel composite ionomer design for the catalyst layer of alkaline anion exchange membrane fuel cells (AEMFC). The design combined a highly ion-conductive hydrophilic polymer (UTA-PBI-25%) with a hydrophobic microporous polymer (PIM-1). The hydrophilic component provided excellent ion conductivity and catalyst binding capability, while the hydrophobic microporous component effectively suppressed swelling and significantly enhanced gas permeability within the catalyst layer. The composite ionomer at an optimized ratio achieved synergistic improvements in the catalyst layer structure, resulting in outstanding performance in catalyst dispersion, electrochemical performance and electrode reaction efficiency. When applied to hydrogen-oxygen fuel cells, this composite ionomer substantially enhanced the cell's output performance at high current densities, achieving a high peak power density. This "hydrophilic binder-hydrophobic pore-forming agent" composite strategy effectively balanced the catalyst layer's requirements for both ion conductivity and gas transport capabilities, offering a new approach to optimize AEMFC performance.

Key words: ionomer; polybenzimidazole; polymers of intrinsic microporosity (PIMs); catalyst layer triple-phase boundary; fuel cell