

质子交换膜燃料电池膜电极组件研究进展综述

鲍冰, 刘锋, 段晓, 栗云彦, 唐玲, 崔浩, 陈家林, 黄龙*

(昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 云南省贵金属新材料控股集团有限公司, 昆明 650106)

摘要: 燃料电池具有能量密度高、利用率高和清洁安静等优点, 质子交换膜燃料电池因能够在近常温条件下工作而备受关注, 其中膜电极是燃料电池的核心部件。综述了质子交换膜燃料电池膜电极组件的研究进展, 从质子交换膜、催化层和气体扩散层3方面阐述各部件在膜电极中的作用, 及其对膜电极性能的影响, 并讨论通过调控膜电极中不同部件的结构提高膜电极性能的方法, 提高贵金属催化剂的利用率, 降低膜电极组件中贵金属用量。

关键词: 质子交换膜燃料电池(PEMFCs); 膜电极(MEA); 催化层(CL); 气体扩散层(GDL)

中图分类号: TM911.4; O643.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)02-0073-10

Review on Progress of Membrane Electrode Assembly in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells

BAO Bing, LIU Feng, DUAN Xiao, LI Yunyan, TANG Ling, CUI Hao, CHEN Jialin, HUANG Long*

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,

Kunming Institute of Precious Metals, Sino-Precious Metals Holding Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Fuel cells have the advantages of high energy density, high utilization efficiency of fuel, cleanness and noiselessness during working. Among all kinds of fuel cells, proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) are most popular since they function at near ambient temperatures. Membrane electrode assembly (MEA) is the key component of PEMFCs where the electrochemical reactions take place. In this paper, research progress of MEA in PEMFCs is reviewed. The role and influencing factors of each component in MEA, including the proton exchange membrane (PEM), catalytic layer (CL) and gas diffusion layer (GDL), are discussed. Meanwhile, the methods of improving the performance of MEA by tuning the structure of different components in order to enhance the efficiency of Pt-based catalyst and lower the loading of precious metal in MEA are presented.

Key words: proton-exchange membrane fuel cells (PEMFCs); membrane electrode assembly (MEA); catalyst layer (CL); gas diffusion layer (GDL)

燃料电池(FC)是一种将化学能直接转化为电能的能量转换装置, 具有能量密度高, 利用率高、清洁安静等优点, 是一种高效的能量转化装置^[1]。根据工作方式不同, 燃料电池可分为质子交换膜燃料电池(PEMFCs)、碱性燃料电池、直接醇类燃料电池、

固体氧化物燃料电池、磷酸燃料电池、熔融碳酸盐燃料电池等。其中, 质子交换膜燃料电池由于其较高的功率密度、较低的工作温度, 成为燃料电池在移动端应用的首选。

膜电极(MEA)是燃料电池中电化学反应发生的

收稿日期: 2019-04-22

基金项目: 国家自然科学基金(21805121)、云南省应用基础研究计划项目-基于碳载铂镍催化剂的阴极催化层结构调控及其对质子交换膜燃料电池(PEMFCs)的性能影响研究、昆明市高层次人才引进工程(20180101)、国家重点研发计划(2016YFB0101309)、昆明市科技计划项目(2015-1-G-01001)

第一作者: 鲍冰, 男, 硕士, 助理工程师, 研究方向: 材料。E-mail: baobing@ipm.com.cn

*通讯作者: 黄龙, 男, 博士, 助理研究员, 研究方向: 燃料电池。E-mail: darren617@126.com

地方,是燃料电池的核心部件。通常所说的膜电极组件为七层式膜电极,包括质子交换膜(proton exchange membrane, PEM)、阳极催化层和阴极催化层,阳极扩散层和阴极扩散层,以及起密封、固定作用的密封垫,如图 1 所示。

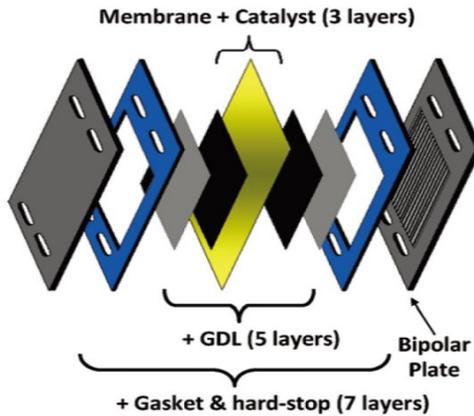


图 1 七层式膜电极组件示意图^[2]

Fig.1 Exploded diagram of a typical seven-layer MEA showing the primary functional components^[2]

其中,质子交换膜作为质子传递载体实现质子在阴极与阳极之间的传输,同时作为物理屏障将阳极与阴极隔开。催化层(catalytic layer, CL)主要由催化剂和质子交换离聚物构成,是电化学反应进行的地方。气体扩散层(gas diffusion layer, GDL)作为支撑层起到固定催化层和质子交换膜的作用,同时,气体扩散层多孔的结构起到气体传导的作用,使气体均匀的扩散到催化层,同时起到水管理的作用。质子交换膜燃料电池的原理如图 2 所示。

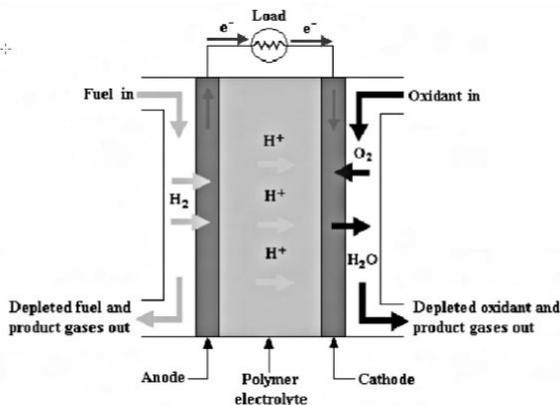


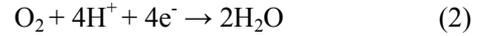
图 2 质子交换膜燃料电池示意图^[1]

Fig.2 Diagram of PEM fuel cell principle^[1]

在氢-氧燃料电池中,阳极燃料为氢气,阳极催化层发生氢氧化反应:



氢氧化产生的质子通过质子交换膜到达阴极催化层,与阴极的燃料(氧气或空气)发生氧化还原反应生成水:



总反应为:



由式(3)可以看出,氢-氧燃料电池的产物为水,清洁无污染。此外,在燃料电池系统中,生成的水可以通过循环的方式重新重复利用,实现膜电极和反应气体的增湿。

目前限制质子交换膜燃料电池商业化的主要因素是成本和耐久性。铂基金属催化剂仍然是当前质子交换膜燃料电池中不可替代的催化剂,因此,质子交换膜燃料电池的成本受到贵金属成本的制约。据美国能源部测算,当质子交换膜燃料电池电堆年产量为 50 万套时,膜电极组件的成本约占整个燃料电池电堆成本的 60%,而贵金属成本占膜电极成本的 45%^[3]。目前,燃料电池性能的提升主要受限于阴极侧的氧化还原反应^[4],为了提高燃料电池性能,需要提高阴极一侧贵金属催化剂的用量,这是目前燃料电池价格昂贵的主要原因之一。另一方面,在面向移动端和固定端应用时,燃料电池的设计寿命需要分别达到 5000 h 和 30000 h,这对燃料电池各部分组件,包括催化剂、膜电极、双极板、密封器件等都是巨大的挑战。因此,耐久性也是限制质子交换膜燃料电池商业化的一大原因。为了降低燃料电池的成本,需要降低贵金属催化剂的用量,其中一个重要的方式是通过优化膜电极的结构提高催化剂的利用率^[1],从而达到贵金属减量化、降低成本的目的。

本文对膜电极主要组件的质子交换膜、气体扩散层和催化层三者的结构及其对质子交换膜性能的影响进行论述。

1 质子交换膜

质子交换膜作为质子传递载体将阳极催化层产生的质子转移至阴极催化层,与氧气反应生成水。同时,质子交换膜作为物理屏障将阳极燃料与阴极燃料分开,避免二者直接接触。此外,质子交换膜

不导电电子，迫使电子通过外电路传导，达到对外提供能量的目的。目前，质子交换膜最常用的材料是全氟磺酸(perfluorosulfonic acid, PSFA)，第一个商业化 PSFA 产品是 20 世纪 70 年代美国 DuPont 公司推出的 Nafion^[5]。在历经数十年的发展后，Nafion 依然是能量存储和能量转化领域使用最为广泛的固体电解质材料。Nafion 是一种无规共聚物，主要由 3 部分组成：1) 中性半结晶聚合物骨架(聚四氟乙烯)主链；2) 连接主链和第三部分结构的支链(聚磺酰氟化物乙烯基醚)，这部分结构的差异是各大厂商产品的主要区别，如图 3 所示，不同的支链结构会对全氟磺酸的质子传导率、稳定性等有显著影响；3) 包含磺酸基团的离子簇。当质子交换膜遇水或溶剂时，水合质子可以在支链的磺酸根之间的移动，实现质子的传导。

PFSA Ionomers: General Chemical Structure

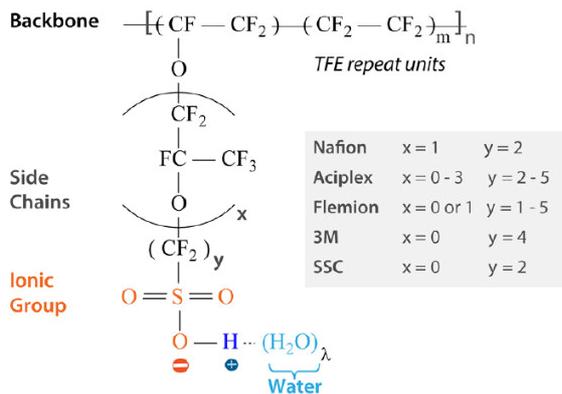


图 3 不同厂商全氟磺酸离子聚合物结构示意图^[6]

Fig.3 General chemical formula for the PFSA ionomers in various forms^[6]

共价键合的主链和支链不同的亲疏水性质导致全氟磺酸聚合物的相分离结构，这在溶剂化后更为显著。正是这种相分离形态赋予了全氟磺酸独特的离子和溶剂输送能力。因此，在静电作用下，全氟磺酸是一种多功能聚合物，其传输和机械功能取决于其形态。这种形态依赖于与疏水主链相关的机械(变形)能和与其侧链亲水离子基团水合相关的化学/熵能之间的各种相互作用。这些相互作用受到控制全氟磺酸结构/性能关系的各种环境和材料参数的控制和影响。影响全氟磺酸性能的主要结构因素是主链长度和侧链长度，二者共同决定全氟磺酸离聚物的当量(EW, 即包含 1 摩尔离子基团的全氟磺酸离聚物干重, 单位是 $g_{polymer}/mol_{ionic-group}$), 化学结构

和相分离行为。

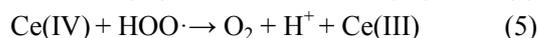
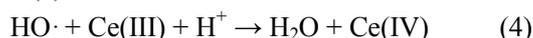
以全氟磺酸膜作为质子交换膜有两个优点。首先，全氟磺酸聚合物是基于聚四氟乙烯的骨架，因此在氧化性和还原性环境中都显示出较强的稳定性，已经报道的最高寿命可达 60000 h^[7]。其次，在质子交换膜燃料电池的工作温度下，全增湿的全氟磺酸膜质子导电率可达到 0.2 S/cm，这意味着 100 μm 厚的膜电阻可低至 50 $m\Omega \cdot cm^2$ ，即在 1 A/cm² 工作条件下电压损失仅为 50 mV^[8]。

另一方面，全氟磺酸膜也有其缺点，除了昂贵的价格之外，还包括安全和温度相关的限制等。首先，当温度超过 150℃时，全氟磺酸会发生分解释放出强腐蚀性有毒的 SO₂ 气体^[9]，且在使用过程中氟会缓慢释^[10]。这会引发人们对制造过程中的紧急情况、汽车事故等突发情况产生忧虑，同时也可能会限制燃料电池的回收。其次，升高温度会引起全氟磺酸膜脱水、水合能力降低^[11]、骨架软化引起的机械强度降低和燃料渗透率增大等一系列问题。而燃料电池性能随温度升高而提高更是加剧了这一系列问题。

基于全氟磺酸膜的缺点，人们一直在寻找它的替代品。Rikukawa 等^[12]主张用碳氢聚合物替代全氟磺酸。碳氢聚合物膜具有一些独特的优点：首先，价格远低于全氟磺酸；第二，有很多商业化的碳氢聚合物可供选择；第三，聚合物链上可以接很多极性基团，满足不同温度下对水分子稳定的吸附；第四，通过适当的设计可以一定程度上抑制碳氢聚合物的分解；最后，碳氢聚合物膜有可能被传统方法回收利用。Glipa 等进一步发展了 Rikukawa 等的观点，他们将潜在的质子交换膜材料分为 5 类^[7]：1) 全氟化膜；2) 部分氟化膜；3) 无氟膜(包含碳氢膜)；4) 无氟复合膜(包含碳氢膜)和 5) 其他类型膜。他们认为理想的质子交换膜应具备如下特征：分解温度在 250~500℃，水分子吸收率在 2.5~27.5 H₂O/SO₃H，电导率在 10⁻⁵~10⁻² S/cm 之间。

此外，人们也在不断改进全氟磺酸膜的性能。一方面，目前氢-空气质子交换膜的厚度已经大幅降低，从约 50~150 μm 降低至约为 5~25 μm ^[13]，这使得大电流密度下电池的欧姆阻抗得到有效降低；另一方面，质子交换膜的机械强度会随着厚度降低而下降，为了维持质子交换膜的强度，人们采用了三明治式的复合膜的方式，即以聚四氟乙烯薄膜为支撑，在其两侧涂覆质子交换膜溶液成膜得到“全氟磺酸树脂 | 聚四氟乙烯 | 全氟磺酸树脂”三明治结

构的复合膜,可以在降低质子传导电阻的情况下保持膜的机械性能^[14]。另外,氧还原过程中的 2 电子过程产生副产物 H_2O_2 , H_2O_2 分解产生的 $\cdot OH$ 自由基会进攻全氟磺酸侧链,从而导致全氟磺酸降解,降低膜的寿命^[15]。目前常用的解决方法是加入自由基猝灭剂,其中以氧化锰和氧化铈为代表的过渡金属氧化物是常用的自由基猝灭剂^[16]。以氧化铈为例, $Ce(III)$ 和 $Ce(IV)$ 可以在与自由基相互反应过程中转化,使全氟磺酸离聚物免受自由基的攻击,如式(4)、式(5)所示^[17]:



2 催化层

催化层主要由催化剂和离聚物构成,是电化学反应进行的地方。催化层的结构对电化学反应有显著影响。以氧还原反应为例,如式(2)所示,参加反应的物种包括氧气、质子和电子,即 3 种反应物种同时汇集在催化剂表面。其中,氧气由流场经气体扩散层进入催化层,在催化剂表面发生吸附;质子通过离聚物或液态水迁移到催化剂表面;电子通过催化剂或导电载体传递至催化剂表面。为实现氧还原的高效反应,需要构筑“三相界面”使反应物充分接触^[18]。早期人们采用铂黑作为催化剂,聚四氟乙烯作为粘结剂,催化剂利用率低,催化层铂负载量高达 $4\sim 10 \text{ mg/cm}^2$ 。后来采用高比表面积碳负载铂纳米粒子作为催化剂,同时发展了全氟磺酸树脂作为分散剂和离聚物,阴极催化层铂负载量大幅降低,目前普遍值在 $0.1\sim 0.4 \text{ mg/cm}^2$ ^[19]。

催化层的厚度通常在 $5\sim 10 \mu\text{m}$,催化层的作用主要是协助反应物气体到达催化剂表面,同时将生成的产物水排出^[20]。在小电流密度下,燃料电池通常受到电化学反应动力学的控制,功率较低;在中等电流密度下,燃料电池的内阻主要来自于质子传导引起的欧姆电阻;在大电流密度工况下,阴极催化层产生大量的水,极易将催化层中的孔道堵塞造成电池电压急剧下降。所有这些现象都可以通过优化催化层的结构得到极大的缓解或消除,而控制催化层结构的关键是控制催化剂墨水的组成。

催化剂墨水通常是由分散在溶液中的载体催化剂和离聚物组成,催化剂墨水转移至质子交换膜或气体扩散层上干燥后形成催化层^[20]。碳载体颗粒相互连接形成电子传输通道。离聚物与反应气体、水、

催化剂、载体及质子交换膜接触。离聚物为质子在催化层和质子交换膜之间传输起到关键作用。同时,它也协助反应物气体扩散到催化剂表面,及水进入/离开反应活性位点。因此,离聚物应能渗透气体和水,并在催化剂墨水转移过程中诱导形成催化层孔道。理想的离聚物需要有较高的质子导电率,可忽略的电子导电率,高的气/水渗透性,并且可用作催化剂/载体颗粒间的粘合剂,需要与质子交换膜物理相容,在电化学氧化还原条件下稳定,并且能耐受自由基的侵蚀。目前,全氟磺酸仍然是综合性能最好的离聚物,与质子交换膜相似,人们也在开发碳氢离聚物以希望取代全氟磺酸离聚物,包括磺化的聚酰亚胺、聚醚砜、聚醚酮、聚芳基醚、聚苯乙烯和聚苯并咪唑等^[21]。目前碳氢膜发展的主要障碍是嫁接在碳氢聚合物中的酸性基团的 pK_a 值较全氟磺酸低 4~5 个数量级^[22],这意味着为了达到与全氟磺酸离聚物相当的质子传导率,碳氢离聚物需要更高的离子交换容量。

催化剂墨水中分散质的微观结构对催化层的结构和性质有着重大的影响,然而,它们之间的关系还不完全清楚。这是由于催化剂墨水是处于高度动态的不透明非均相液体,除超小角 X 射线散射及冷冻透射电镜技术外,缺乏其它可靠的表征其纳观、微观结构的手段^[23]。普遍的观点认为分散介质是催化剂墨水的关键^[20],影响着催化剂墨水中催化剂/离聚体颗粒的聚集尺寸、粘度、固化速率等性质,进而影响催化层的物理性质和传质特性。而分散介质的选择由催化剂墨水的涂覆方式决定:丝网印刷或卷到卷的涂覆需要高固含量($>5\%$)粘度较大的墨水,需要加入高沸点添加剂;而喷涂则需要低固含量($<2\%$)的墨水,此时介质通常为挥发速率快的醇或水系溶剂。

在催化剂墨水中,不仅催化剂颗粒和碳载体这类不溶物会形成聚集体,全氟磺酸离聚物也会形成聚集体。在疏水性的氟碳骨架的相互作用下,全氟磺酸离聚物形成棒状的一次聚集体,此时全氟磺酸离聚物的磺酸基团侧链暴露在外面,侧链离子对间的相互静电作用使一次聚集体可进一步聚集形成更大的二次聚集体^[24]。实验证实,通过改变介质的介电常数(ϵ)可以改变全氟磺酸离聚物在墨水中的分散状态。在 $\epsilon > 10$ 的有机溶剂中,全氟磺酸离聚物可形成稳定分散的溶液;当溶剂的 ϵ 介于 $3\sim 10$ 之间时,全氟磺酸离聚物以胶体溶液形式存在;当 $\epsilon < 3$ 时,全氟磺酸离聚物会变为沉淀^[25]。通过改变催化剂墨

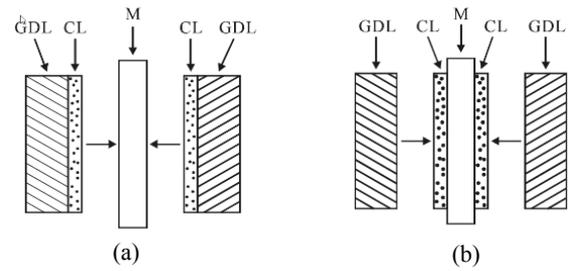
水的分散介质可以调控催化层的性能，以乙酸正丁酯为介质($\epsilon=5.0$)的墨水制备的催化层性能优于溶液态墨水制备的催化层，这是由于胶体法增强了催化层中离聚物网络间的连续性及孔隙率^[26]。这表明分散介质影响离聚物在催化层中的分布，进而影响催化层的结构及性能。

催化剂墨水中全氟磺酸离聚物的含量对膜电极性能有很大影响^[27-28]。Suzuki 等人^[27]研究发现当催化剂墨水中 Nafion 与载体碳黑的质量比为 1:1 时膜电极性能最好。Song 等人^[29]研究发现当催化层 Pt 载量为 0.4 mg/cm^2 、Nafion 含量在 0.8 mg/cm^2 左右时膜电极性能最佳。当 Nafion 含量过低时，质子传导受阻；当 Nafion 含量过高时，氧气需要穿过较厚的 Nafion 层，传质阻力增大，此外，Nafion 吸附在孔道内会降低催化层孔隙率，进一步增大气体传质阻力。

在催化剂墨水加入造孔剂是另一种提升膜电极性能的方法，加入造孔剂后形成的催化层孔隙率更高，有利于气体传质^[30]。常见的造孔剂为铵盐，如硫酸铵、草酸铵、碳酸氢铵等。

除了控制催化剂墨水组成外，催化层的构筑方式也对膜电极的性能有重要影响。催化剂的制备方法直接影响电子、气体、质子、水传输通道及三相界面结构。常见的催化层构筑方式包括两类，即在气体扩散电极上构筑催化层形成气体扩散电极(gas diffusion electrode, GDE)；或在质子交换膜上构筑催化层形成催化剂涂膜(catalyst coated membrane, CCM)^[1]。在 GDE 法中，首先将催化剂墨水转移至气体扩散层上形成催化层，然后将质子交换膜夹在两片带有催化层的气体扩散层中，热压后得到膜电极组件。在 CCM 法中，催化剂墨水通过直接涂覆膜或转印的方法在质子交换膜两侧形成催化层，将带有催化层的质子交换膜与气体扩散层通过物理接触组合即得到膜电极组件。图 4 展示了两种不同方法构筑的膜电极组件。CCM 法制备的催化层与质子交换膜接触更强，内阻较小，而 GDL 法制备的膜电极在长时间工作后容易出现催化层脱落现象^[31]。

近年来发展的有序化电极是未来膜电极发展的方向。有序化电极是 Middleman 在 2002 年提出的概念，在有序化电极中，电子、质子、反应物、生成物的传递方向均垂直于质子交换膜方向，催化剂得到最大化的利用，传质阻力有效降低^[32]。美国 3M 公司基于此理念发展了纳米结构薄层(nano-structured thin film, NSTF)催化剂^[33]，NSTF 由有机



GDL—气体扩散层(Gas Diffusion Layer); CL—催化层(Catalyst Layer); M—质子交换膜(Membrane)

图 4 GDE 法(a)和 CCM 法(b)制备的膜电极组件示意图^[27]

Fig.4 Configuration of MEAs for (a) GDE mode and (b) CCM mode^[27]

晶体基板和沿基板生长的柱状贵金属阵列组成。在传统的催化层结构中，传质通道是由基于碳材料的催化剂颗粒随机排列组成的，而 NSTF 在多尺度上的有序性可以显著提高催化剂利用率，降低传质阻力。另外，基于碳纳米管^[34]、碳纳米纤维^[35]、聚吡咯^[36]、聚苯胺^[37]阵列的有序催化层结构被证实可以有效降低贵金属用量，提高膜电极性能。

3 气体扩散层

在燃料电池中，气体扩散层位于催化层和气体流场之间，起到导通电流，支撑催化层，气体扩散和水管理的作用。催化层中生成的水向质子交换膜和气体扩散层两个不同的方向扩散，向质子交换膜扩散的水渗透到阳极，而向气体扩散层传输的水聚集在“催化层|气体扩散层”界面，当压力超过临界点后液态水会通过气体扩散层从气体流道排出。

气体扩散层通常是疏水性的，这可以防止其内部孔道被液态水堵塞而阻碍气体扩散。气体扩散层通常由一层包含大孔的基底材料，和一层包含碳黑颗粒及亲水/疏水物质的微孔层组成，如图 5 所示。

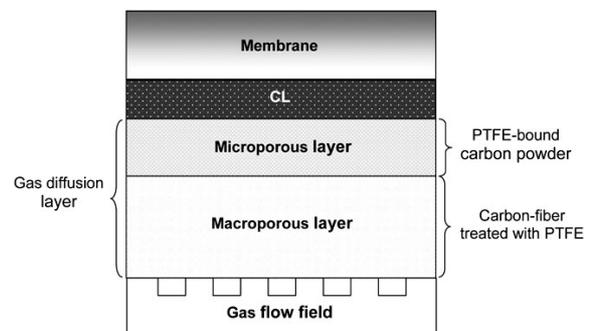


图 5 气体扩散层示意图^[38]

Fig.5 Schematic diagram of GDL for PEM fuel cells^[38]

3.1 大孔层

大孔层通常由碳基材料构成,如碳纸、碳布、碳带等,如图 6 所示^[39]。这是由于碳基材料在酸性条件下稳定、具有高气体渗透率、良好的导电性,并且具有压缩弹性。构成碳纸的碳纤维需要经过高温处理(>2000℃)以提高其电导率和机械性能,随后以热固性树脂浸渍形成碳纸。碳纤维布是通过碳纤维纱线的纺纱和编织,然后碳化或石墨化而制成的。

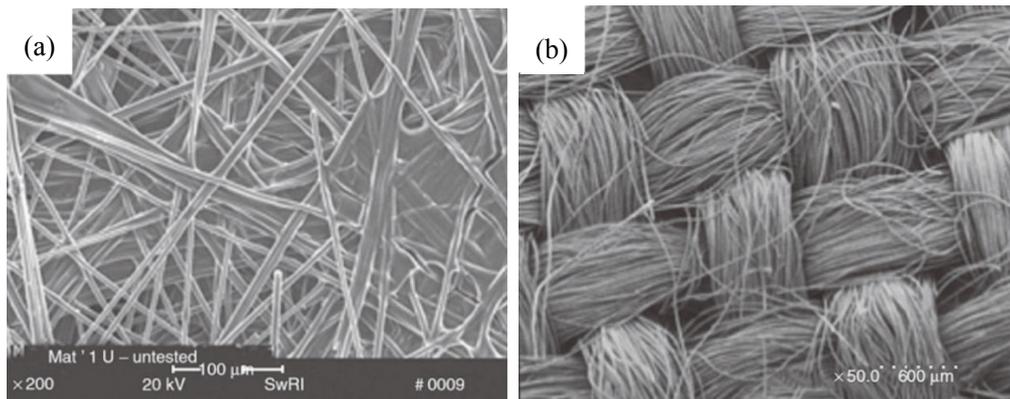


图 6 碳纸(a)和碳布(b)的扫描电镜图像^[39]

Fig.6 SEM images of (a) carbon-fiber paper (Spectracorp 2050 A) and (b) carbon cloth (Textron Avcarb 1071 HCB)^[39]

除了碳基材料外,金属基材料^[42],如金属网、金属泡沫,也是潜在的气体扩散层材料。Oedegaard 等^[43]发现不锈钢丝布可作为直接甲醇燃料电池阳极的气体扩散层,以不锈钢丝网作为阳极气体扩散层有利于异相的甲醇、二氧化碳在催化层间的传质。Ioroi 等^[44]发现以聚四氟乙烯包覆的钛材料作为双功能氧电极的气体扩散层具有稳定的性能。

气体扩散层需要进行疏水处理以避免阴极水淹,促进阴极氧气扩散。常用的疏水物质包括聚四氟乙烯^[45]、聚偏二氟乙烯^[46]、氟化乙丙烯^[47]。疏水物质可通过浸渍、喷涂、刷涂等方法转移至气体扩散层上。一种常用的方式将气体扩散层浸渍在含有疏水物质的悬浮液中,干燥后在 350℃以上处理以除去表面活性剂并使疏水聚合物均匀分布。疏水物质的含量可通过改变浸渍时间和悬浮液的浓度控制。Bever 等人^[48]研究了聚四氟乙烯含量及焚烧温度对碳纸气体渗透率、润湿性和电导率的影响。结果表明高聚四氟乙烯含量会降低气体扩散层中水的饱和度,但同时会引起较低的气体渗透率和较大的电阻。Park 等^[49]研究了气体扩散层中聚四氟乙烯含量对不同湿度下燃料电池极化性能的影响,结果表明碳纸中聚四氟乙烯含量在 15%时,气体渗透率和

Ralph 等^[40]分别采用商业化的碳纸和碳布作为燃料电池的气体扩散层,对比了二者的性能。结果表明,在大电流密度条件下,以碳布作为气体扩散层的燃料电池性能更高。Wang 等^[41]的研究结果表明在全增湿条件下,碳布为气体扩散层有利于液态水排出,这是由于碳布相对粗糙的表面和较低的迂曲度;而在低增湿条件下,碳纸可有效抑制质子交换膜脱水,从而表现出更好的性能。

水管理性能较好。Lim 等^[47]采用聚偏二氟乙烯疏水处理的碳纸为气体扩散层,结果表明 10%的聚偏二氟乙烯可以提供足够的疏水性,改善燃料电池在大电流密度条件下的性能。

3.2 微孔层

为了进一步改善质子交换膜燃料电池中的传质问题,需要进一步调控膜电极组件的结构。其中,在碳纤维基底上增加一层薄的微孔层是最为常用的方法。微孔层是由碳黑粉末和疏水物质(通常是 PTFE)组成的平整、均匀的薄层,可有效降低催化层和大孔碳基底间的接触电阻^[38]。更为重要的是,微孔层可有效提高水管理能力,提高燃料电池性能。

Nam 等^[50]通过模拟水的生成速率、蒸发/凝固动力学和液态水在疏水性气体扩散层中的毛细运动发现微孔层可以降低液态水在“微孔层|大孔基底”和“催化层|微孔层”界面处的饱和度,从而抑制阴极的水淹现象。Weber 等^[51]认为微孔层的作用如同阀门,将生成的水从催化层挤到流道中排出从而控制水的饱和度。在明确微孔层对水管理的重要作用后,人们还研究了微孔层中碳黑种类、润湿性、碳负载量/厚度和孔结构等因素对燃料电池水管理的影响。

3.2.1 碳黑种类

Jordan 等人^[52]研究了以不同种类碳黑制备微孔层的膜电极性能,以乙炔黑为微孔层的膜电极性能优于以 Vulcan XC-72 为微孔层的膜电极,这是由于采用乙炔黑时微孔层内孔隙率较低。当微孔层在 350℃ 热处理 30 min 后性能进一步提高,这是由于热处理后微孔层内聚四氟乙烯分布更为均匀,疏水性更强,阴极水管理能力增强。Passalacqua 等人^[53]认为乙炔黑形成的微孔层有较大的孔体积和较小的孔尺寸:这有利于气体扩散,又可减少液态水在微孔层内富集。

3.2.2 润湿性

通过疏水处理可降低微孔层中水的饱和度,从而改善氧气在气体扩散层中的对流。Giorgi 等^[54]研究了微孔层中聚四氟乙烯的含量对燃料电池性能的影响,发现 10% 的聚四氟乙烯作为粘结剂可有效消除水淹现象,改善气体传质。Park 等^[55]发现微孔层中聚四氟乙烯的最佳含量在 20% 附近,如图 7 所示。

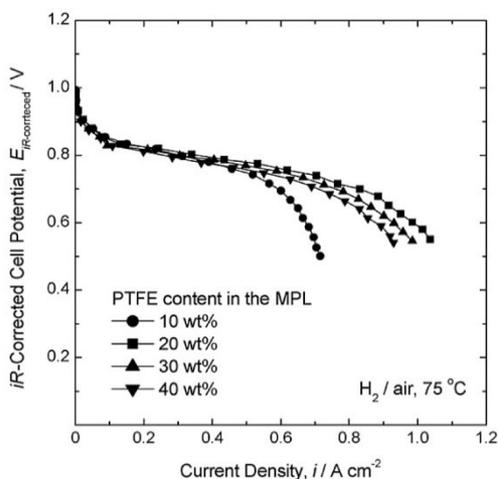


图 7 不同 PTFE 含量微孔层组成的膜电极极化曲线图^[55]

Fig.7 Polarization curves of the PEM fuel cells composed of the MPLs with different PTFE loadings^[55]

另一方面,燃料电池实际工作时并非是在理想等温条件下:催化层产生大量热量,而燃料电池入口处的气体有可能未被充分加热,催化层和气体流动道间存在温差,从催化层蒸发的水蒸气在流向温度较低的气体流动道过程中发生凝结。因此,需要构筑亲水通道以便于气体扩散层中凝结的水转移到气体流动道中^[56]。Cindrella 等^[57]采用不同的无机氧化物在气体扩散层上构筑了亲水层,并比较其极化性能。结果表明,二氧化钛亲水层可提高高湿度(80%~

100%)下膜电极性能,而氧化铝或二氧化硅亲水层可提高低湿度下(50%~70%)膜电极性能。

3.2.3 厚度/负载量

微孔层的厚度也会影响膜电极性能。Paganin 等人^[58]研究了厚度为 15~65 μm 的微孔层对膜电极性能的影响,结果表明当微孔层厚度为 50 μm 时膜电极性能最佳。作者认为当微孔层太薄时,微孔层无法为催化层提供平整的表面,欧姆电阻较大;当微孔层太厚时,由于气体扩散路径增大导致传质受阻。Nam 等^[50]通过理论计算认为微孔层和大孔层的最佳厚度比例为 3:7。另一方面,微孔层的厚度可视为碳的负载量。Park 等人^[38]研究了微孔层碳载量对膜电极性能的影响,结果表明微孔层碳载量为 0.5 mg/cm^2 时,常压 75℃ 下膜电极的极限电流密度最高,表明此时氧气的传质阻力最小。

3.2.4 微结构改性

在微孔层制备过程中加入造孔剂是调节其孔结构的常用方法。Kong 等人^[59]用碳酸锂为微孔层造孔剂,经酸处理后微孔层中为 5~10 μm 的大孔比例增大,传质限制降低,膜电极性能提高。Tang 等^[60]以不同量的氯化铵为造孔剂制备了孔隙率梯度微孔层,膜电极性能优于单一孔隙率微孔层的膜电极。作者认为微孔层中的孔隙率梯度较单一孔隙率具有更大的毛细管压力,阴极生成的水更容易排出到气体流场。

除了提高膜电极的功率性能外,其耐久性也是制约燃料电池商业化的重要因素。影响膜电极寿命的因素主要包括材料的稳定性(催化剂、碳材料、质子交换膜、双极板、密封材料等的稳定性),燃料电池运行过程中的水、热管理,实际负载工作方式等。更为深入的研究内容不在本文讨论范围之内。

4 结语与展望

在质子交换膜燃料电池数十年的发展过程中,取得了很大的突破,贵金属负载量从超过 10 mg/cm^2 降低至目前的 0.1~0.4 mg/cm^2 ,这归结于材料的发展和人们对质子交换膜燃料电池认识的不断深入。在创造性地用以 Nafion 为代表的全氟磺酸离聚物替代聚四氟乙烯作为催化层的粘结剂后,质子交换膜燃料电池中贵金属的载量实现了数量级的降低。当前,质子交换膜的厚度已经缩小到 10~15 μm ,这降低了燃料电池工作时因欧姆电阻造成的电压损失。不断改进的催化层和气体扩散层结构也极大的

改善了燃料电池在大电流密度下工作的性能。

未来,质子交换膜燃料电池将向低铂、非铂方向发展,以进一步降低成本。以有序化膜电极为代表的新型电极结构有望成为未来高催化剂利用率、低气体传质阻力膜电极的发展方向。另外,水管理仍然是提高燃料电池性能的关键,如何现在在无增湿条件下的水平衡将是燃料电池商用的关键问题。此外,膜电极的寿命问题将是采用燃料电池为动力电源的屏障,如何设计满足应用终端全生命周期的膜电极将是未来一个巨大的挑战。

参考文献:

- [1] ZHANG J. PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications [M]. London: Springer, 2008.
- [2] STOLTEN D, SAMSUN R C, GARLAND N. Fuel cells: Data, facts, and figures[M]. Germany: John Wiley & Sons, 2016,
- [3] US Department of Energy Hydrogen and Fuel Cells Program. Record 15015: Fuel cell system cost-2015[R/OL].(2015-10-22) [2019-04-20]. https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/15015_fuel_cell_system_cost_2015.pdf.
- [4] DEBE M K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells[J]. Nature, 2012, 486: 43.
- [5] MAURITZ K A, MOORE R B. State of understanding of nafion[J]. Chemical reviews, 2004, 104(10): 4535-4586.
- [6] KUSOGLU A, WEBER A Z. New insights into perfluorinated sulfonic-acid ionomers[J]. Chemical reviews, 2017, 117(3): 987-1104.
- [7] MEHTA V, COOPER J S. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing[J]. Journal of Power Sources, 2003, 114(1): 32-53.
- [8] GOTTESFELD S, ZAWODZINSKI T A. Polymer electrolyte fuel cells[J]. Advances in electrochemical science and engineering, 1997(5): 195-301.
- [9] DE ALMEIDA S H, KAWANO Y. Thermal behavior of nafion membranes[J]. Journal of thermal analysis and calorimetry, 1999, 58(3): 569-577.
- [10] SCHIRALDI D A. Perfluorinated polymer electrolyte membrane durability[J]. Journal of macromolecular science C, 2006, 46(3): 315-327.
- [11] TAKATA H, MIZUNO N, NISHIKAWA M, et al. Adsorption properties of water vapor on sulfonated perfluoropolymer membranes[J]. International journal of hydrogen energy, 2007, 32(3): 371-379.
- [12] RIKUKAWA M, SANUI K. Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers[J]. Progress in polymer science, 2000, 25(10): 1463-1502.
- [13] LIU W, SUZUKI T, MAO H, et al. Development of thin, reinforced PEMFC membranes through understanding of structure-property-performance relationships[J]. ECS transactions, 2013, 50(2): 51-64.
- [14] VERBRUGGE M W, HILL R F, SCHNEIDER E W. Composite membranes for fuel-cell applications[J]. AIChE journal 1992, 38(1): 93-100.
- [15] CURTIN D E, LOUSENBERG R D, HENRY T J, et al. Advanced materials for improved PEMFC performance and life[J]. Journal of power sources, 2004, 131(1): 41-48.
- [16] GUBLER L, KOPPENOL W H. Kinetic simulation of the chemical stabilization mechanism in fuel cell membranes using cerium and manganese redox couples[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2011, 159(2): B211-B218.
- [17] DANILCZUK M, SCHLICK S, COMS F D. Cerium(III) as a stabilizer of perfluorinated membranes used in fuel cells: in situ detection of early events in the ESR resonator[J]. Macromolecules, 2009, 42(22): 8943-8949.
- [18] ALKIRE R C, KOLB D M, GERISCHER H, et al. Advances in electrochemical science and engineering[M]. New York: Wiley VCH, 2002.
- [19] LARMINIE J, DICKS A, MCDONALD M S. Fuel cell systems explained[M]. 2nd ed. England: John Wiley and Sons, 2003.
- [20] HOLDCROFT S. Fuel cell catalyst layers: A polymer science perspective[J]. Chemistry of materials, 2014, 26(1): 381-393.
- [21] KREUER K D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells [J]. Journal of membrane science, 2001, 185(1): 29-39.
- [22] KOPITZKE R W, LINKOUS C A, ANDERSON H R, et al. Conductivity and water uptake of aromatic - based proton exchange membrane electrolytes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147(5): 1677-1681.
- [23] XU F, ZHANG H, ILAVSKY J, et al., Investigation of a catalyst ink dispersion using both ultra-small-angle X-ray scattering and cryogenic TEM[J]. Langmuir, 2010, 26(24): 19199-19208.
- [24] LEE S J, YU T L, LIN H L, et al. Solution properties of nafion in methanol/water mixture solvent[J]. Polymer, 2004, 45(8): 2853-2862.

- [25] UCHIDAM, AOYAMAY, EDAN, et al. New preparation method for polymer-electrolyte fuel cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1995, 142(2): 463-468.
- [26] SHIN S J, LEE J K, HA H Y, et al. Effect of the catalytic ink preparation method on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Journal of power sources*, 2002, 106(1): 146-152.
- [27] SUZUKI T, TSUSHIMAS, HIRAI S. Effects of Nafion® ionomer and carbon particles on structure formation in a proton-exchange membrane fuel cell catalyst layer fabricated by the decal-transfer method[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2011, 36(19): 12361-12369.
- [28] KIM K H, LEE K Y, KIM H J, et al. The effects of Nafion® ionomer content in PEMFC MEAs prepared by a catalyst-coated membrane (CCM) spraying method[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2010, 35(5): 2119-2126.
- [29] SONG J M, CHAS Y, LEE W M. Optimal composition of polymer electrolyte fuel cell electrodes determined by the AC impedance method[J]. *Journal of power sources*, 2001, 94(1): 78-84.
- [30] ZHAO J, HE X, WANG L, et al. Addition of NH_4HCO_3 as pore-former in membrane electrode assembly for PEMFC [J]. *International journal of hydrogen energy*, 2007, 32(3): 380-384.
- [31] PRASANNA M, CHO E A, LIM T H, et al. Effects of MEA fabrication method on durability of polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Electrochimica acta*, 2008, 53(16): 5434-5441.
- [32] MIDDELMAN E. Improved PEM fuel cell electrodes by controlled self-assembly[J]. *Fuel cells bulletin*, 2002(11): 9-12.
- [33] VAN DER VLIET D F, WANG C, TRIPKOVIC D, et al. Mesostructured thin films as electrocatalysts with tunable composition and surface morphology[J]. *Nature materials*, 2012, 11(12): 1051-1058.
- [34] CHEON J Y, AHN C, YOU D J, et al. Ordered mesoporous carbon-carbon nanotube nanocomposites as highly conductive and durable cathode catalyst supports for polymer electrolyte fuel cells[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2013, 1(4): 1270-1283.
- [35] LIM, XIONG Y, LIU X, et al. Iron and nitrogen co-doped carbon nanotube@hollow carbon fibers derived from plant biomass as efficient catalysts for the oxygen reduction reaction[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2015, 3(18): 9658-9667.
- [36] JIANG S, YI B, CAO L, et al. Development of advanced catalytic layer based on vertically aligned conductive polymer arrays for thin-film fuel cell electrodes[J]. *Journal of power sources*, 2016, 329: 347-354.
- [37] SUN R, XIA Z, SHANG L, et al. Hierarchically ordered arrays with platinum coated PANI nanowires for highly efficient fuel cell electrodes[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2017, 5(29): 15260-15265.
- [38] PARK S, LEE J-W, POPOV B N. Effect of carbon loading in microporous layer on PEM fuel cell performance[J]. *Journal of power sources*, 2006, 163(1): 357-363.
- [39] MATHIAS M, ROTH J, FLEMING J, et al. *Handbook of fuel cells-Fundamentals, technology and applications: Vol 4* [M]. London: John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- [40] RALPH T R, HARDS G A, KEATING J E, et al. Low cost electrodes for proton exchange membrane fuel cells: Performance in single cells and ballard stacks[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144(11): 3845-3857.
- [41] WANG Y, WANG C Y, CHEN K S. Elucidating differences between carbon paper and carbon cloth in polymer electrolyte fuel cells[J]. *Electrochimica acta*, 2007, 52(12): 3965-3975.
- [42] MATHIAS M, ROTH J, LEHNERT W. *Diffusion media materials and characterization*[M]. New York: John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- [43] OEDEGAARD A, HEBLING C, SCHMITZ A, et al. Influence of diffusion layer properties on low temperature DMFC[J]. *Journal of power sources*, 2004, 127(1/2): 187-196.
- [44] IOROI T, OKU T, YASUDA K, et al. Influence of PTFE coating on gas diffusion backing for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells[J]. *Journal of power sources*, 2003, 124(2): 385-389.
- [45] AHN J, HOLZE R. Bifunctional electrodes for an integrated water-electrolysis and hydrogen-oxygen fuel cell with a solid polymer electrolyte[J]. *Journal of applied electrochemistry*, 1992, 22(12): 1167-1174.
- [46] CABASSO I, YUAN Y, XU X. Gas diffusion electrodes based on poly(vinylidene fluoride) carbon blends: US5783325[P]. 1998-07-21.
- [47] LIM C, WANG C Y. Effects of hydrophobic polymer content in GDL on power performance of a PEM fuel cell[J]. *Electrochimica acta*, 2004, 49(24): 4149-4156.

- [48] BEVERS D, ROGERS R, VON BRADKE M. Examination of the influence of PTFE coating on the properties of carbon paper in polymer electrolyte fuel cells[J]. Journal of power sources, 1996, 63(2): 193-201.
- [49] PARK G G, SOHN Y J, YANG T H, et al. Effect of PTFE contents in the gas diffusion media on the performance of PEMFC[J]. Journal of power sources, 2004, 131(1): 182-187.
- [50] NAM J H, KAVIANY M. Effective diffusivity and water-saturation distribution in single-and two-layer PEMFC diffusion medium[J]. International journal of heat and mass transfer, 2003, 46(24): 4595-4611.
- [51] WEBER A Z, NEWMAN J. Effects of microporous layers in polymer electrolyte fuel cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(4): A677-A688.
- [52] JORDAN L, SHUKLA A, BEHSING T, et al. Effect of diffusion-layer morphology on the performance of polymer electrolyte fuel cells operating at atmospheric pressure[J]. Journal of applied electrochemistry, 2000, 30(6): 641-646.
- [53] PASSALACQUAE, SQUADRITO G, LUFRANO F, et al. Effects of the diffusion layer characteristics on the performance of polymer electrolyte fuel cell electrodes[J]. Journal of applied electrochemistry, 2001, 31(4): 449-454.
- [54] GIORGI L, ANTOLINI E, POZIO A, et al. Influence of the PTFE content in the diffusion layer of low-Pt loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells[J]. Electrochimica acta, 1998, 43(24): 3675-3680.
- [55] PARK S, LEE J-W, POPOV B N. Effect of PTFE content in microporous layer on water management in PEM fuel cells[J]. Journal of power sources, 2008, 177(2): 457-463.
- [56] CHEN S, YANG Q, WANG H, et al. Initial reaction mechanism of platinum nanoparticle in methanol-water system and the anomalous catalytic effect of water[J]. Nano letters, 2015, 15(9): 5961-5968.
- [57] CINDRELLA L, KANNAN A M, AHMAD R, et al. Surface modification of gas diffusion layers by inorganic nanomaterials for performance enhancement of proton exchange membrane fuel cells at low RH conditions[J]. International journal of hydrogen energy, 2009, 34(15): 6377-6383.
- [58] PAGANIN V, TICIANELLI E, GONZALEZ E. Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells[J]. Journal of applied electrochemistry, 1996, 26(3): 297-304.
- [59] KONG C S, KIM D Y, LEE H K, et al. Influence of pore-size distribution of diffusion layer on mass-transport problems of proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of power sources, 2002, 108(1/2): 185-191.
- [60] TANG H, WANG S, PAN M, et al. Porosity-graded micro-porous layers for polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. Journal of power sources, 2007, 166(1): 41-46.

本刊声明

《贵金属》已加入科技期刊学术不端文献检测系统（AMLC），根据严重疑似学术不端文献（ALM）的判定标准：

（1） 本文与发表在前的且本文未注明引用的其他文献的文字重合度大于 40%。

（2） 一稿多发稿件中第一次发表以后重复发表的稿件，包括同一作者改动已经发表的文献再次投稿发表的文章，其改动部分少于 10%。

经系统检测，对存在严重抄袭的稿件，本刊将予以退稿处理。

凡本刊登载的文章，将同时被中国知网、万方数据-数字化期刊群、维普中文科技期刊数据库和超星期刊域出版平台等全文收录，并供本刊授权和合作媒体使用，本刊支付的稿酬已包含作者著作使用费。作者向本刊投稿，即视为同意将文章编入以上数据库。

投稿文稿需通过所在单位保密审查，相关手续由作者自行办理。本刊不承担技术秘密被公开的责任。

《贵金属》编辑部 2019 年 5 月