

DOI: 10.13208/j.electrochem.141055

Artical ID:1006-3471(2015)03-0273-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(3): 273-278

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# Pt/C 改性的质子交换膜在燃料电池中的应用

崔 智, 王 超, 沈水云, 蒋峰景, 章俊良\*

(上海交通大学燃料电池研究所, 上海 200240)

**摘要:** 氢氧燃料电池的性能与质子交换膜的性能密切相关. 在燃料电池运行过程中, 反应生成的水和加湿气体所含水的扩散渗透与膜内质子拖拽共同作用实现膜中水的平衡, 影响膜的欧姆电阻, 进而影响电池性能. 本文通过掺杂 Pt/C 对质子膜进行改性, 并测试了改性膜的交流阻抗、吸水特性等物理性质和单电池性能及高频阻抗, 说明由膜中的 Pt/C 催化剂原位催化渗透到膜中的氢气和氧气反应生成水, 改善了电池低湿度运行时膜的含水率, 从而降低膜电阻, 提升电池性能.

**关键词:** 质子交换膜; 燃料电池性能; 相对湿度; 高频阻抗

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

燃料电池是一种通过电化学反应产生电能的高效、清洁的能源供应设备<sup>[1-3]</sup>. 目前, Nafion<sup>®</sup> 质子交换膜作为固态电解质和电极隔膜广泛应用于燃料电池中. Nafion<sup>®</sup> 质子交换膜具有较高的质子传导率、良好的化学稳定性和较长的使用寿命等特点. 为改进质子交换膜的性能, 改性质子交换膜引起了广泛兴趣, 改性物质在如电子传导率、机械强度、使用寿命等诸多方面对质子交换膜造成影响<sup>[4-7]</sup>. 本文主要研究了改性物质对膜的增湿能力的贡献, 并评估其对电池电性能的改善. 在燃料电池运行过程中, 质子交换膜对燃料电池性能的影响主要体现在电导率上, 电导率的大小与质子交换膜的含水情况直接相关<sup>[8-9]</sup>. 为改善 Nafion<sup>®</sup> 质子交换膜在低湿度运行过程中的性能下降情况, Amjadi 和 Uchida 等制备了添加纳米级 TiO<sub>2</sub> 的改性膜<sup>[10-11]</sup>. 在燃料电池运行过程中, 质子膜内的含水量由以下两方面因素决定: 一是从阴/阳两电极侧向膜内扩散渗透的水; 二是由于质子定向迁移对水分子的定向拖拽现象. 前者与流道内的相对湿度相关, 后者则随着电流的增大而加剧, 导致阳极侧水分向阴极迁移流失. 考虑到从电极两侧向膜中渗透的反应气体—氢气和氧气, 作者提出利用渗透气体原位反应补充膜内的水分的改性 Nafion<sup>®</sup> 膜. 在以往的研究中, 此类添加含 Pt 的改性膜大多用于直

接甲醇燃料电池中以降低甲醇渗透<sup>[12-14]</sup>, 提高电池性能. 在本文中, 作者考察了改性膜的物理特性, 并制备电极测试单电池性能和高频阻抗, 证明了掺杂 Pt/C 的改性膜在氢氧燃料电池中的应用价值.

## 1 实 验

### 1.1 材料的制备

无掺杂 Nafion<sup>®</sup> 膜的制备: 使用刮涂法将质量分数为 20% 的 Nafion<sup>®</sup> (Dupont; DE2020) 溶液刮涂在平整的玻璃凹槽上, 然后将玻璃凹槽置于 40 °C 烘箱中烘 2.5 h, 再在 60 °C 下烘约 6 h, 得无掺杂 Nafion<sup>®</sup> 膜, 标记为 Nafion<sup>®</sup>.

掺杂 Pt/C 的 Nafion<sup>®</sup> 改性膜的制备: 按 Pt 与—HSO<sub>3</sub> 摩尔比 1:100 向 Nafion<sup>®</sup> 溶液中添加一定量的 Pt/C, 并结合超声分散, 磁力搅拌 8~10 h, 制得 Pt/C 均匀分散的 Nafion<sup>®</sup> 液. 取成膜液, 按照无掺杂 Nafion<sup>®</sup> 膜的制备方法得到改性膜, 标记为 Pt/C-Nafion<sup>®</sup>.

膜电极及单电池的制备: 采用自制膜和商业气体扩散电极 (Gas Diffusion Electrode, GDE) 制备反应面积为 1 cm × 1 cm 的膜电极 (Membrane Electrode Assemblies, MEA). 将自制膜和 GDE (铂载量为 0.4 mgPt·cm<sup>-2</sup>) 按图 1 所示排成三明治结构置于定位框中, 然后将其置于压机 (JY-FC12 精密压机) 平台上进行热压, 温度为 120 °C, 表压为 2.0 MPa,

热压持续 3 min 后取出静置至室温后储存备用<sup>[15]</sup>. 将制备好的膜电极装配于单电池碳极板夹具之中,依次向外装配集流板、绝缘层和支撑端板,使用扭力扳手施加固定扭矩拧紧固定螺丝封装电池.



图 1 膜电极的装配  
Fig. 1 Assembly of MEA

## 1.2 自制膜的物理特性测试

使用 SEM 扫描电镜对氮气冷淬法制备的 Nafion® 和 Pt/C-Nafion® 进行多断面厚度测试;使用电化学工作站(上海辰华 CHI660D)对所制备的小型单电池进行交流阻抗测试(室温,37% RH);使用烘箱和恒温恒湿仪及分析天平对自制膜进行干重和湿重测定.干重测试环境为 100 °C 下烘干 24 h,记为  $G_d$ .湿重测试分别在 50%、65%、80%和 90%湿度下保持 24 h 测得,记为  $G_w$ .并最终根据含水率定义  $\Delta G_w = \frac{G_w - G_d}{G_d}$  计算得出各环境湿度下膜的含水率<sup>[16]</sup>.

## 1.3 单电池的性能测试

使用 850e 测试系统(Scribner Associates Inc.)进行单电池测试.阳极氢气的流量为  $150 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ,阴极空气/氧气的流量均为  $450 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ,实验背压为 1.5 kPa.在不同的相对湿度(RH = 50%,65%,80%,90%,100%)测试采集了单电池的极化曲线

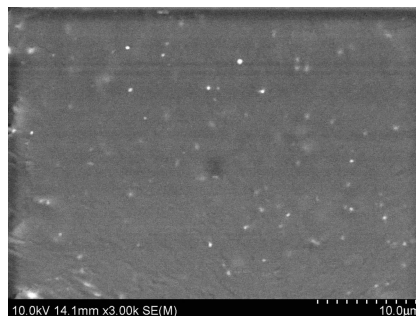


图 2 Pt/C-Nafion®膜的 SEM 表面形貌  
Fig. 2 Surface morphology image of Pt/C-Nafion®

和 高 频 阻 抗 (HFR, High Frequency Resistance).

## 2 结果与讨论

### 2.1 Pt/C-Nafion®的物理特性

图 2 给出 Pt/C-Nafion®的 SEM 照片.由照片可见,改性整体形貌较均匀,显现了 Pt/C 在膜中宏观分布的均匀性,由该法制备的改性膜未出现较大的颗粒团聚.

图 3 给出两种膜断面的 SEM 照片及其相应厚度. A 图为纯 Nafion®膜多个断面的厚度尺寸标注, B 图为掺杂 Pt/C 的 Nafion®改性膜的多个断面的厚度尺寸标注,数据汇总于表 1.从表 1 可以看出,采用同样制备方法时, Pt/C-Nafion®的厚度比 Nafion®厚约 5  $\mu\text{m}$ .

Pt/C 具有电子导电特性,作者通过对比交流阻抗测试,考察了 Pt/C 掺杂对 Nafion®膜的欧姆电阻特性的影响.由图 4 可知,两种 MEA(未掺杂的纯 Nafion®和掺杂了 Pt/C 的改性膜)的欧姆电阻分

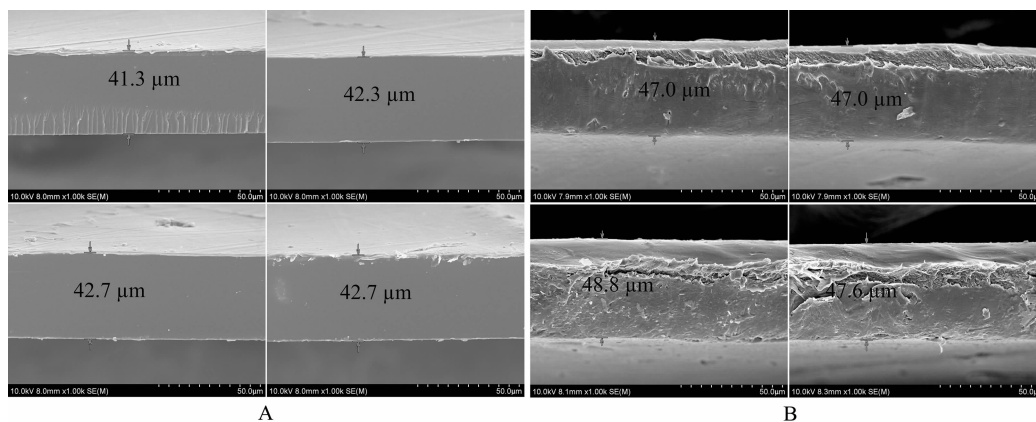


图 3 断面扫描电镜图片显示膜厚度的测量 A. Nafion®; B. Pt/C-Nafion®  
Fig. 3 Cross-sectional SEM images showing measurement of the membranes' thickness A. Nafion®, B. Pt/C-Nafion®

表 1 自制膜的厚度  
Tab. 1 Thickness of the home-made membranes

| Membrane     | 1       | 2       | 3       | 4       | Avg.    |
|--------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Nafion®      | 41.3 μm | 42.3 μm | 42.7 μm | 42.7 μm | 42.3 μm |
| Pt/C-Nafion® | 47.0 μm | 47.0 μm | 48.8 μm | 47.6 μm | 47.6 μm |

别为 5.45 Ω 和 5.80 Ω, 扣除气体扩散电极的欧姆电阻 2.10 Ω 后, 得到 Nafion® 和 Pt/C-Nafion® 膜的欧姆电阻分别为 2.35 Ω 和 2.7 Ω. 基于前面的厚度测试结果, 计算得到两种膜的欧姆电阻率分别为 0.556 mΩ·cm<sup>-1</sup> 和 0.567 mΩ·cm<sup>-1</sup>. 由此可以看出, 掺杂 Pt/C 后 Nafion 膜的物理欧姆电阻特性并未发生明显改变.

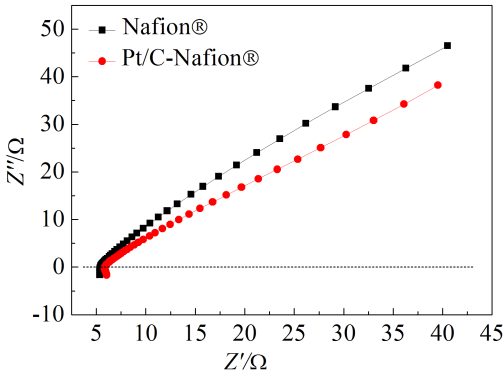


图 4 膜电极的交流阻抗测量  
Fig. 4 AC impedance measurement of MEA

膜的电导率与含水率密切相关, 了解膜在一定湿度下的含水率是进一步探讨分析的基础. 表 2 列出两种膜分别在 50%、65%、80%及 90%四个湿度下测得的含水率数据, 并绘制成图 5. 综合表 2 和图 5 可知, Pt/C-Nafion® 和 Nafion® 膜的含水率没有明显区别, 在各相对湿度环境下保持了相似的物理吸水特性.

2.2 单电池的性能

1) Nafion® 和 Pt/C-Nafion® 在不同相对湿度下的性能对比

由图 6 可以看出, Nafion® 和 Pt/C-Nafion® 膜电池性能均随电池内相对湿度的减小而下降, 但后者的性能下降趋势相对较为缓和. 对于 Pt/C-Nafion®, RH = 90%的条件下, 电池能够体现出 RH = 100%的性能; 而在 RH = 65%时, 电池性能也

表 2 不同湿度环境下自制膜的含水率  
Tab. 2 Water content of the home-made membranes in different relative humidification conditions

| Membrane     | RH 50 | RH 65 | RH 80 | RH 90  |
|--------------|-------|-------|-------|--------|
| Nafion®      | 5.17% | 6.96% | 8.93% | 10.71% |
| Pt/C-Nafion® | 4.73% | 6.97% | 8.99% | 10.85% |

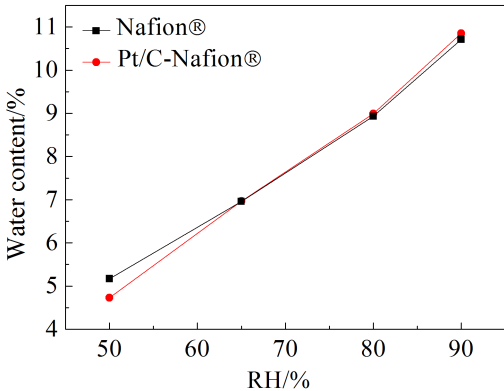


图 5 不同相对湿度下膜含水率的比较  
Fig. 5 Comparison of the water uptake for membranes at various relative humidity

接近 RH = 80%的测试结果. 这是由于当电池内相对湿度发生同等程度下降时, 往膜中添加 Pt/C 后会使膜具有自增湿功能<sup>[17]</sup>, 从而削弱了电池内相对湿度对电池性能的影响.

2) Nafion® 和 Pt/C-Nafion® 在同一相对湿度下的性能对比

图 7 中对比了 Nafion® 和 Pt/C-Nafion® 膜电池在相对湿度分别为 100%和 90%时的性能表现. 研究发现 Pt/C-Nafion® 膜电池在这两个湿度条件下的性能曲线几乎重叠, 没有明显下降, 并且较 Nafion® 膜电池性能好, 而 Nafion® 膜电池在 100%和 90%湿度时性能差距比较明显. 由此可见, 改性膜在较高的相对湿度环境下运行时, 对环境相对湿度的变化反应不敏感.

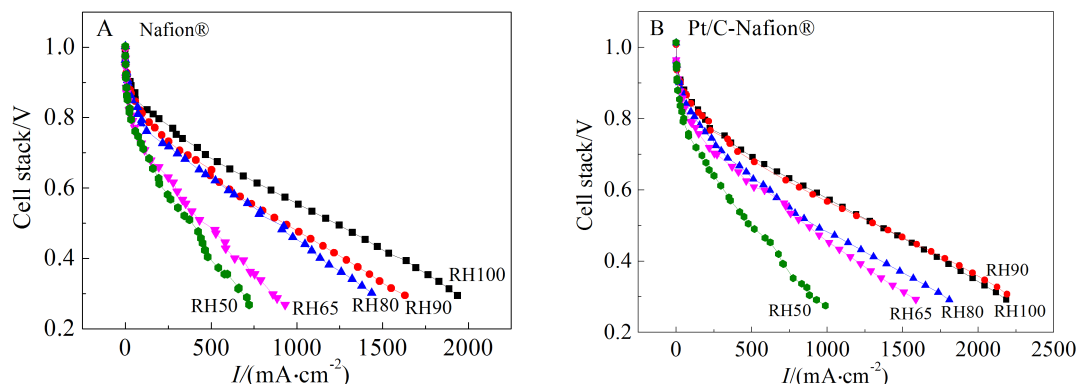


图 6 Nafion® 和 Pt/C-Nafion® 膜电池在各湿度环境下的性能表现

Fig. 6 Cell Performances for Nafion® and Pt/C-Nafion® membranes operating at various relative humidity

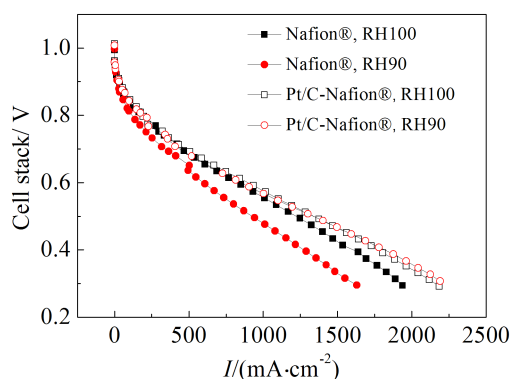


图 7 两种膜电池在高湿度环境下的性能对比

Fig. 7 Cell performance comparison with the two types of membranes operating at high relative humidity

图 8 给出了 Nafion® 和 Pt/C-Nafion® 膜电池在 100%、80%、65% 和 50% 这 4 个相对湿度下的性能对比曲线。可以看出, 在各个相对湿度下, Pt/C-Nafion® 膜电池性能均优于 Nafion® 膜电池, 且随着电流密度的增大这种差异变得更为明显。这是由于随着电池电流密度的增大, 质子拖拽行为在电池水平衡中占据主导地位, 导致阳极侧及膜内失水严重。当采用 Pt/C 掺杂的 Nafion 改性膜时, 渗透到膜中的  $H_2$  和  $O_2$  由掺杂的 Pt 催化而发生反应, 原位生成水而起到保湿作用, 提高膜的含水率, 进而提高膜的电导率以及电池性能。另外, 当相对湿度为 65% 时, 无掺杂 Nafion 膜电池和掺杂 Pt/C 改性膜电池性能差异最大。这是由于在相对湿度足够高 ( $> 90\%$ ) 的情况下, 改性膜的增湿效果并不明显, 外界湿度能相对较快的补充失水。当相对湿度低至一定的程度时, 改性膜增湿效果达到最佳。而当相对湿度过低时性能差异又变小(如

图 8D), 因为此时  $H_2$  以及  $O_2$  分子向膜内的扩散系数变得比较小, 改性膜的优势也变小。据以上数据可知改性膜的增湿效果在某一个特定的低相对湿度达到最佳。

由此, 原本只存在质子拖拽和环境湿度渗透加湿的膜水平衡中, 由于 Pt/C 的引进, 在水平衡中加入了原位催化反应生成的水, 优化了特定低相对湿度下膜的电导率, 从而提高了电池性能。

### 2.3 单电池高频阻抗的变化

在电池运行过程中, 电池的性能受到电极间膜的实时电导率的影响, 这里将各湿度环境下测得的高频阻抗进行了比较, HFR 是在恒电流 400 mA 下测得的。从图 9 中可以看出, 在各个相对湿度条件下改性膜的 HFR 均较无掺杂 Nafion® 膜低。这是由于, 在一定相对湿度下恒电流运行时, Pt/C 改性膜提高了膜的含水率, 在低相对湿度范围内 Pt/C 改性膜展现的自增湿能力更好, HFR 显著下降, 从而提高了电池的性能, 且在相对湿度为 65% 左右时这种改善效果最佳。

## 3 结 论

通过比较自制掺杂 Pt/C 的 Nafion® 改性膜和无掺杂的 Nafion® 膜在不同相对湿度条件下的含水率、欧姆电阻和电池性能, 得出在含水率特性相当的情况下改性膜具有一定的自增湿能力, 改善了膜中的水平衡情况, 在相对湿度为 65% 左右时, 改善情况最为明显。另外, 考虑到膜厚的因素 (Pt/C-Nafion® 比 Nafion® 膜约厚  $5\ \mu\text{m}$ ), 改性膜的优势应更为明显。由此可见, 此种改性膜具有提高质子交换膜燃料电池在一定低相对湿度环境下的



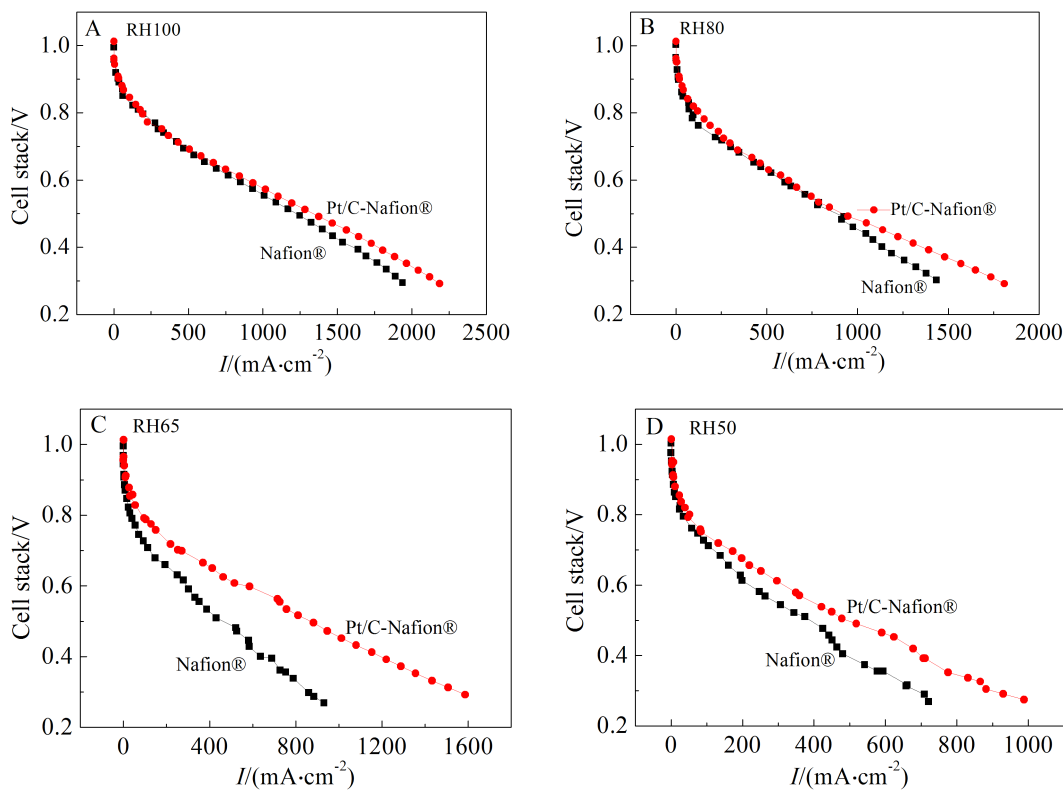


图 8 两种膜电池各湿度环境下的性能对比

Fig. 8 Cell performance comparison in the two types of membranes operating at various relative humidity

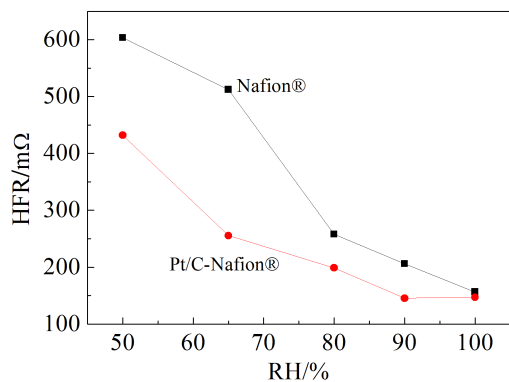


图 9 不同湿度下两种膜的高频阻抗

Fig. 9 High frequency resistances under various humidity for the two types of membranes

性能,比无掺杂 Nafion® 膜具有更好的低相对湿度环境适应性。

参考文献(References):

[1] Yi B L (衣宝廉). Fuel cells - principle, technology, application[M]. Beijing: Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2003: 1-8.

[2] Li X G. Principles of fuel cells[M]. Taylor & Francis Inc. Press, 2006.

[3] Barbir F, Fomez T. Efficiency and economics of proton exchange membrane (PEM) fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1996, 21(10): 891-901.

[4] Zhang H W (张宏伟), Shen P K (沈培康). Research process of polymer electrolyte membrane for fuel cells [J]. Science China(中国科学: 化学), 2012, 42(7): 954-982.

[5] Sahu A K, Pitchumani S, Shukla A K, et al. Nafion and modified-Nafion membranes for polymer electrolyte fuel cells: An overview[J]. Indian Academy of Sciences, 2009, 32(3): 285-294.

[6] Peihambardoust S J, Rowshanzamir S, Amjadi M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell application [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35 (17): 9349-9384.

[7] Kundu S, Simon L C, Fowler M W. Comparison of two accelerated Nafion™ degradation experiments[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(1): 214-224.

[8] Springer T E, Zawadzinski T A, Gottesfeld S. Polymer electrolyte fuel cell model[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1991, 138(8): 2234-2342.

[9] Belkhir Z, Zeroual M, Moussa H B, et al. Effect of tem-

- perature and water content on the performance of PEM fuel cell[J]. *Revue des Energies Renouvelables*, 2011, 14(1): 121-130.
- [10] Amjadi M, Rowshanzamir S, Peihambardoust S J. Investigation of physical properties and cell performance of Nafion/TiO<sub>2</sub> nanocomposite membranes for high temperature PEM fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(17): 9252-9260.
- [11] Hiroyuki U, Yoshihiko U, Hiroki H, et al. Self-humidifying electrolyte membranes for fuel cells preparation of highly dispersed TiO<sub>2</sub> particles in Nafion 112[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2003, 150(1): A57-A62.
- [12] Choi W C, Kim J D, Woo S I. Modification of proton conducting membrane for reducing methanol crossover in a direct-methanol fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 96: 411-414.
- [13] Neburchilov V, Martin J, Wang H. A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 38: 169-221.
- [14] Dimitrova P, Friedrich K A, Stimming U, et al. Modified Nafion<sup>®</sup>-based membranes for use in direct methanol fuel cells[J]. *Solid state ionic*, 2002, 150(1/2): 115-122.
- [15] Ma J X (马建新), Yi B L (衣宝廉), Yu H M (俞红梅), et al. Review on preparation method of membrane electrode assembly for PEMFC [J]. *Progress in chemistry (化学进展)*, 2004, 16(5): 804-812.
- [16] Sun K (孙琨). Preparation and characterization of novel proton exchange membrane based on Nafion[D]. Beijing: Beijing Jiao Tong university, 2009.
- [17] Watanabe M, Uchida H, Emori M. Analyses of self-humidification and suppression of gas crossover in Pt-dispersed polymer electrolyte membranes for fuel cells[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1998, 14 (4): 1137-1141.

## Pt/C Modified Proton Exchange Membrane for Improved Fuel Cell Performance

CUI Zhi, WANG Chao, SHEN Shui-yun, JIANG Feng-jing, ZHANG Jun-liang\*  
(*Institute of Fuel Cells, School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China*)

**Abstract:** The property of proton exchange membrane greatly affects the performance of proton exchange membrane fuel cells (PEMFC). During the operation of a PEMFC, the water produced at the cathode, the water vapor from the humidified feed gas and the water migrated by electro-dragging will reach a balance in the membrane and determine the resistance of PEMFC, and thus affect the performance of PEMFC. Normally, the PEMFC performance strongly depends on the relative humidity of the feed gas, and the performance decreases at lower humidity as a result of lower proton conductivity of the membrane. In this paper, we proposed to employ a Pt/C modified proton exchange membrane by promoting the H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> (that diffuse into the membrane from the feed gases) reactions in the membrane to produce water locally, and consequently improving the water content in the membrane. The AC resistance and water sorption property of the membrane, the performance and high frequency resistance of the cell prepared with home-made membrane were investigated in detail. It is found that the Ohmic resistance of the membrane was decreased under the same operation conditions and the PEMFC performance was greatly improved.

**Key words:** proton exchange membrane; PEMFC performance; relative humidity; high frequency resistance