

DOI: 10.13208/j.electrochem.180860

Artical ID:1006-3471(2018)06-0628-11

Cite this: *J. Electrochem.* 2018, 24(6): 628-638

Http://electrochem.xmu.edu.cn

低温质子交换膜燃料电池自增湿膜电极研究进展

池 滨,叶跃坤,江世杰,廖世军*

(华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510641)

摘要: 具有自增湿能力的低温质子交换膜燃料电池膜电极是实现自增湿燃料电池的重要途径, 对于燃料电池的商业化具有十分重要的意义, 它不仅大幅度减小燃料电池系统的体积, 提升燃料电池系统的输出功率密度, 还可以有效降低燃料电池的制造成本. 目前, 低温质子交换膜燃料电池自增湿膜电极的研究主要是集中在构建具有自增湿能力的质子交换膜、自增湿催化层和复合自增湿层三个方面. 本文主要从这三个方面系统介绍近年来国内外低温质子交换膜燃料电池自增湿膜电极方面的研究进展和发展趋势.

关键词: 低温质子交换膜燃料电池; 膜电极; 自增湿; 质子交换膜; 催化层; 复合自增湿层

中图分类号: O646; TM911.42/TM911.48

文献标识码: A

质子交换膜燃料电池 (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) 被誉为是本世纪最为重要的新能源技术之一. 由于其不涉及燃料的直接燃烧过程, 不受卡诺循环效应的限制, 具有比通常的发电技术更高的能量转换效率. 而低温质子交换膜燃料电池 (LT-PEMFC) 是目前应用比较广泛的类型之一, 由于 LT-PEMFC 具有零污染、低噪音和能在低温下快速启动等优点而越来越成为了能源领域的新星^[1-4], 被称为是“电动汽车电源的终极模式”. 近年来, LT-PEMFC 的研究和发展得到了世界各国的高度重视, 技术正在不断进步, 性能正在不断提升, 成本正在不断降低, 事实上, LP-PEMFC 及燃料电池汽车的商业化进程正在得到不断的提速^[5].

膜电极 (membrane electrode assemblies, MEA) 是 PEMFC 的核心组件, 是燃料发生电化学反应转化成电能的主要场所, 其性能的好坏直接决定了 PEMFC 发电转换效率的高低^[6-7]. MEA 通常由五个部件组成: 阴极气体扩散层、阴极催化层、质子交换膜、阳极气体扩散层、阳极催化层, 将这种结构的 MEA 称之为“五合一”MEA. 而气体扩散层通常是由微孔层和气体扩散基层 (碳纸或碳布) 组合

而成, 因此有时也将 MEA 称之为“七合一”MEA^[8-9], 如图 1 所示.

质子交换膜 (PEM) 是膜电极十分重要的部件, 其本质是一种能够高效传导质子的固体电解质, 除传导质子外, 质子交换膜在膜电极中还起到了将 MEA 的阳极、阴极分隔开的作用^[10]. 目前比较常见的质子交换膜为聚全氟磺酸树脂膜, 如杜邦公司生产的 Nafion 膜, 这类膜在传导质子的过程中需要有一定的水分, 才能更快地将质子从阳

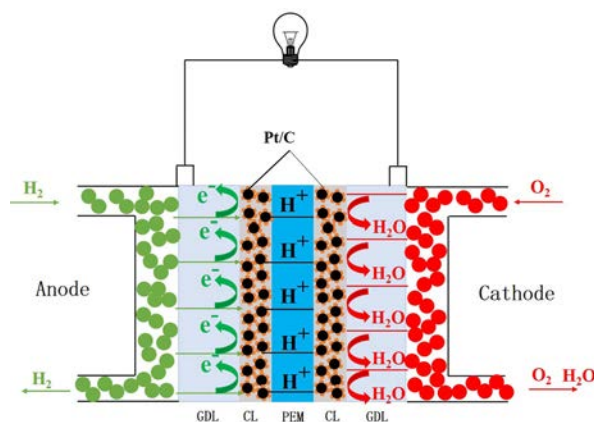


图 1 膜电极结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of MEA

收稿日期: 2018-11-19, 修订日期: 2018-12-13 * 通讯作者, Tel: (86-20)87113586, E-mail: chsjliao@scut.edu.cn

国家重点研发计划项目 (No. 2017YFB0102900, No. 2016YFB0101201) 和国家自然科学基金 (No. 21476088, No. 21776105) 资助

极传导到阴极.在缺水的条件下,质子的传导速率将大大减慢,从而导致MEA性能的大幅度下降^[11].为解决质子交换膜的润湿性问题,人们通常是在LT-PEMFC系统中附加一个加湿系统,通过对反应气体进行加湿,将水分带进MEA中,从而可以保证PEM的润湿性,维持质子的快速传导能力^[12-13].然而,在LT-PEMFC系统中增加加湿系统使得LT-PEMFC系统变得更加复杂,体积大大增加,从而导致LT-PEMFC制备成本的大幅度增加^[14],开发无需增湿系统的质子交换膜燃料电池系统具有十分重要的意义.

目前,LT-PEMFC在大功率的燃料电池电动汽车和备用电源上应用越来越广泛,但额外的加湿系统给此类燃料电池带来了体积和造价等方面的负担,为简化大功率质子交换膜燃料电池的系统,开发具有免增湿的质子交换膜燃料电池系统具有非常重要的意义.其中,研究开发具有自增湿能力的膜电极是实现免增湿质子交换膜燃料电池系统的重要途径之一,质子交换膜燃料电池运行时,阴极上实际上有大量的水生成,所谓的自增湿膜电极就是通过特殊的MEA设计,使得在阴极生成的水可以逆向扩散到质子交换膜以及阳极催化层,实现对质子交换膜及阳极催化层的离聚体(ionomer)进行加湿,从而保证在没有外增湿的条件下质子的传导性.制备自增湿燃料电池能够实现燃料电池阴极产生的水为燃料电池自身利用,有效改善燃料电池的水管理能力,同时可以除去额外的加湿系统^[15],缩小燃料电池的体积和降低制备成本.然而,到目前为止自增湿燃料电池技术还不成熟,依旧面临着许多问题:免加湿的条件下质子交换膜中质子传导速率慢导致电池性能衰减严重,电池的耐久性也受到比较大的影响.为提高LT-PEMFC在低湿度下的电池性能和稳定性,迄今为止的有关自(免)增湿膜电极研究主要集中在三个方面:制备具有自增湿能力的质子交换膜、具有自增湿能力的催化层和复合自增湿层^[16],本文将从这三个方面系统地介绍质子交换膜燃料电池自增湿膜电极近年来国内外的研究进展情况.

1 自增湿质子交换膜

自增湿质子交换膜的研究主要集中在两个方面,一是在质子交换膜中添加Pt纳米颗粒,催化分别从阴极、阳极扩散到质子交换膜中的 H_2 和 O_2 在质子交换膜中原位反应生成水,实现对质子交换膜

的增湿^[17-18];第二方面的工作是在质子交换膜中添加具有亲水(保水)性的金属/非金属氧化物制备成复合质子交换膜,这些氧化物包括 TiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 和氧化石墨烯(GO)等^[19-21].氧化物可实现将阴极生成的水吸引到质子交换膜中并储存起来,从而保证质子交换膜的润湿性,实现在低外加湿条件下质子也能够快速地在膜中传递^[17,22].这类研究工作在全氟磺酸树脂类膜和非全氟磺酸树脂类膜方面均有开展.

1.1 全氟磺酸树脂类自增湿复合膜

全氟磺酸树脂类质子交换膜是目前应用最为广泛的一类质子交换膜,同时,由于质子交换膜中质子的传输严重依赖水的存在^[23],因此有关自增湿质子交换膜的研究大多集中在这类质子交换膜.

在自增湿质子交换膜研究中,往质子交换膜中同时添加Pt催化剂和保水性的氧化物的研究较为引人注目^[17],同时,近年来一些研究者发现在质子交换膜中添加氧化石墨烯也可显著提升膜电极的低湿度性能.Lee等人^[24]用微波的方法在氧化和石墨烯(GO)表面原位还原Pt前驱体制备了Pt-GO,然后用Nafion、Pt-GO和 SiO_2 制备了复合膜,因为 SiO_2 具有很好的保留在GO表面Pt反应产生的水的能力,所以当 SiO_2 和Pt-GO添加适量的时候,这种复合膜在低湿度工作条件下具有很好的电池性能.Yang等人^[25]先将Pt负载在 TiO_2 上制备了Pt- TiO_2 ,然后用Nafion、Pt- TiO_2 和氧化石墨烯(GO)制备了复合的质子交换膜,这种复合膜里面的 TiO_2 和GO都具有保留住Pt反应产生的水的能力,同时GO的添加可同时起到增强质子交换膜的强度、电子和质子传导的能力的作用,所以在低湿度条件下该复合膜制得的膜电极明显地提升了性能.Steffy等人^[26]用磺酸根修饰的多壁碳纳米管(sMWCNT)和Nafion制备了Nafion-sMWCNT复合膜,这种复合膜促进了质子的传递和水的扩散,特别是在低湿度的时候,当相对湿度为20%时,其最大功率密度要远高于普通的Nafion膜.

关于单独添加氧化物的研究,近年来也有一些报道.如Parnian等人^[27]通过微波辅助凝胶燃烧法合成 ZrO_2 纳米颗粒,并将其添加到Nafion溶液中重铸了Nafion/ ZrO_2 复合膜.由于 ZrO_2 的加入,这种复合膜具有更高的保水性、机械性和抗氧化性.同时因为 ZrO_2 的吸水性,复合膜在不同温度下都具有更好的质子传导性.Ketpang等人^[28]将具有

保水性的介孔氧化锆纳米管(ZrNT)和全氟磺酸溶液合并制备了用于质子交换膜燃料电池中在低湿度下具有高性能和高稳定性的质子交换膜,ZrNT的超高保水性保证了低湿度下膜的润湿性,所以有效地降低了膜在低湿度的欧姆阻抗.同时 Ket-pang 等人^[29]用直接加热的方法合成了多孔的氧化铈纳米管(CeNT),并将氧化铈纳米管添加到全氟磺酸溶液中重新制备了 Nafion-CeNT 膜,Nafion-CeNT 膜在高温和低湿度下展现出了非常好的电池性能和稳定性.

1.2 非全氟磺酸树脂型自增湿复合膜

由于全氟磺酸树脂膜价格昂贵,因此,有关非氟质子交换膜已有大量的研究报道,在此背景下,近年来很多研究者也开展了基于非全氟磺酸树脂的自增湿膜的研究工作.

在这些研究中,较多工作集中于基于磺化的聚醚醚酮(SPEEK)和磺化聚亚芳基醚酮(SPAEK)的非氟质子交换膜^[30]. Sayadi 等人^[31]制备了基于 SPEEK 和 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 负载 Pt 的具有自增湿能力的纳米复合膜.较之 Nafion117 膜,该复合膜具有更好的传质性能.Bae 等人^[32]制备了基于 SPAEK 不对称表面用二氧化硅纳米颗粒修饰的复合膜,膜的阳极侧用的是亲水性的二氧化硅,而阴极侧用的是疏水性的二氧化硅,以此促进阴极的水反扩散到阳极中,从而实现了在低湿度下膜依然可以保持质子的传导速率,提高了膜的自增湿能力. Oh 等人^[33]制备了用磷钨酸(PW)修饰的氧化石墨烯(GO)填充到 SPAEK 膜中,这种复合膜比单纯的 SPAEK 膜具有更高的质子传导率.在 80°C , 25%RH 的条件下, SPAEK/PW-mGO 展现出了很好的电池性能,最大功率密度达到 $772\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.而 Bea 等人^[34]也通过交联的 SPAEK 和二氧化硅制备了复合型的 CL-SPAEK/Silica 膜(如图 2 所示),由于质子通道变得更加的亲水,所以这种复合膜提高了低湿度下质子的传导速率,在低湿度条件下展现出了很好的自增湿能力,提高了电池的性能.

2 自增湿催化层

催化层(CL)作为 MEA 的重要部件,是化学反应发生的主要场所.质子交换膜燃料电池中,阴极生成大量的水,若能让阴极生成的水通过逆扩散过程从阴极扩散至质子交换膜及阳极,则可实现膜电极无需外部增湿.因此,在阳极催化层添加合

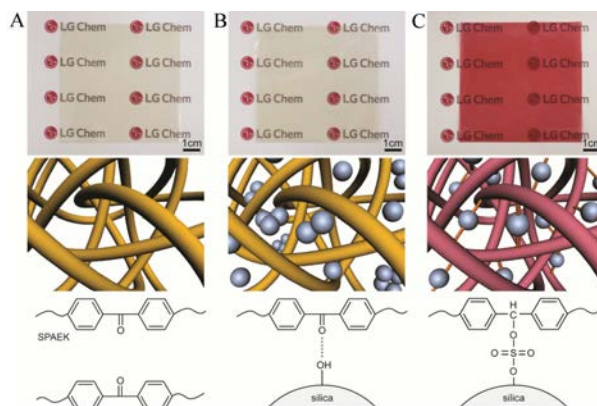


图 2 (A)SPAEK、(B)SPAEK/silica 和(C)CL-SPAEK/silica 的结构示意图^[34]

Fig. 2 Schematic diagrams of (A) SPAEK, (B) SPAEK/silica and (C) CL-SPAEK/Silica membranes^[34]

适的物质加速水从阴极向阳极的扩散被提了出来.

制备具有自增湿能力的阳极催化剂层有两种途径:一是通过在阳极催化层中掺杂亲水性的物质;二是通过制备具有亲水性的阳极催化剂来实现膜电极的自增湿.目前在两种方式的研究均取得了很好的成果.

2.1 阳极催化剂层添加保水性物质

Jung 等人^[35]率先报道了在阳极和阴极催化层中掺入二氧化硅可以实现膜电极的自增湿,近年来研究过的氧化物包括 TiO_2 ^[36]、 ZnO ^[37]、 Al_2O_3 ^[38]等.除一些氧化物具有很好的保水性之外,一些高分子化合物常常具有出色的保(储)水能力,在阳极催化层中添加高分子物质来实现膜电极的自增湿常常可以得到比添加氧化物更好的效果.

作者课题组率先报道了在阳极催化层添加包括多醇类物质、多糖类物质等富含保水基团的高分子物质的研究工作.通过在阳极添加聚乙烯醇(PVA)^[39],作者制备了自增湿膜电极,研究发现适当 PVA 的添加并没有对 MEA 的性能造成衰减,当 PVA 的添加量为 5wt% 的时候,MEA 具有最好的自增湿性能.当电池温度为 50°C ,相对湿度为 34% 的时候最大功率密度达到 $623.3\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 0.6 V 和 0.7 V 时电流密度分别达到 $1000\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $600\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,而且在低湿度条件下展现出了很好的稳定性.在这个结果的基础上,作者还通过在阳极催化层同时添加聚乙烯醇(PVA)和二氧化硅制备了具有高性能的自增湿膜电极^[40]. PVA 和 SiO_2

都具有很好的保水性质, 而且其适量的增加并不会影响 MEA 的性能, 在低湿度条件下反而会减小 MEA 的欧姆阻抗和电荷转移阻抗. 当 PVA 和 SiO₂ 的掺杂量均为 3wt% 的时候, MEA 在 60 °C、低湿度下 (15% RH (relative humidity)) 运行时, 能够获得很好的电池性能 (如图 3 所示), 0.6 V 时电流密度能够达到 1100 mA·cm⁻², 最大功率密度为 780 mW·cm⁻².

进一步, 作者还研究了在阳极添加微晶纤维素 (MCC) 制备自增湿膜电极^[41], 发现微晶纤维素的添加有效提升了膜电极在低湿度条件下的电池性能 (如图 4 所示). 在电池温度为 60 °C, 相对湿度为 20% 的条件下, 0.6 V 时电流密度可以达到 760 mA·cm⁻², 经过 22 h 长时间放电之后 0.6 V 时的电流密度依然可以保持有 680 mA·cm⁻². 低湿度下 MEA 性能得以提升的主要原因是 MCC 的加入增强了阳极 CL 的吸水性, 有效保存了阴极反扩散过来的水, 从而在低湿度条件下有足够的水润湿质子交换膜和反应气体. 作者发现在阳极催化层添加适量的琼脂糖 (Agarose) 也可提升膜电极在低湿度下的性能^[19], 制备的 MEA 在电池温度 60 °C, 相对湿度为 20% 的条件下, 0.6 V 时电池密度能够达到 960 mA·cm⁻², 0.7 V 时达到 500 mA·cm⁻², 同时也能够获得很好的电池稳定性, 恒压条件下经过 10 h 的长时间运行后, 电流密度几乎没有改变.

除作者课题组之外, 其他课题组在这方面也取得了一些不错的研究进展. Chao 等人^[42]将亲水

性的 γ -Al₂O₃ 粒子添加到阳极催化层中制备了具有自增湿能力的 MEA, 当电池工作温度 65 °C, 低湿度的条件下可以获得比较好的电池性能. Lin 等人^[43]直接将 SiO₂ 纳米颗粒直接添加到阳极催化层中以提高阳极催化层的保水性, 当电池温度 50 °C 的时候, MEA 在低湿度和不加湿的条件下都可以获得一个比较好的自增湿性能. Kim 等人^[44]通过将聚乙烯醇添加到阳极催化层中制备了自增湿 MEA, 当电池温度为 80 °C, 相对湿度 50% 的时候, MEA 在 0.6 V 时可以获得 788 mA·cm⁻² 的电流密度. 同时其通过添加交联剂预防聚乙烯醇的流失, 提高了 MEA 的稳定性. 不同类型自增湿膜电极在低湿度下的性能对比如表 1 所示.

通过优化阳极催化剂层的添加物质及添加量, 自增湿膜电极的免增湿性能不断得到提升, 免增湿运行的温度已从早起的 50 °C 提高到目前的 70 °C, 这些工作对于实现质子交换膜燃料电池的免增湿运行具有重要的意义.

虽然通过在阳极催化层添加一些亲水性的物质可以使得 MEA 在低湿度条件下获得自增湿能力, 提升 PEMFC 的自增湿能力, 但同时也带来了一些问题. 大多数的亲水性物质都是非导体, 所以添加亲水性物质之后会影响阳极催化层的导电能力, 从而增加了 MEA 的电荷转移阻抗, 可能带导致 MEA 性能的衰减. 同时, 如果添加的亲水性物质的亲水性特别好, 也会使阳极催化层中水含量过高, 从而堵塞阳极催化层的气体扩散孔道, 影响气体在阳极催化层之中的扩散. 对于阳极催

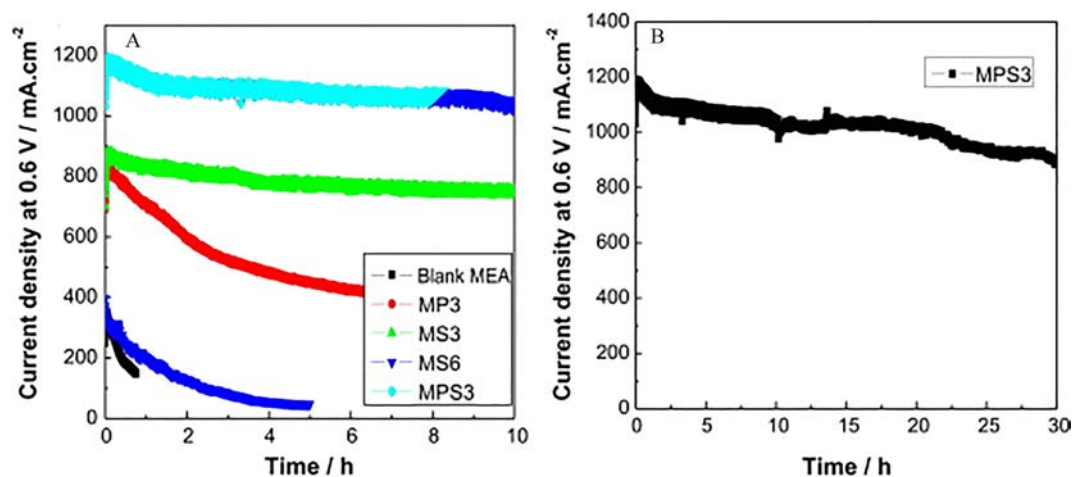


图 3 膜电极催化层添加不同亲水性物质的性能图 (A) 和膜电极 MPS3 长时间放电曲线图 (B)^[40]
Fig. 3 Performance curves of various MEAs at 0.6 V with the additions of different hydrophilic materials to the anode catalyst layer (A) and the long-term discharge curve of MPS3 (B)^[40].

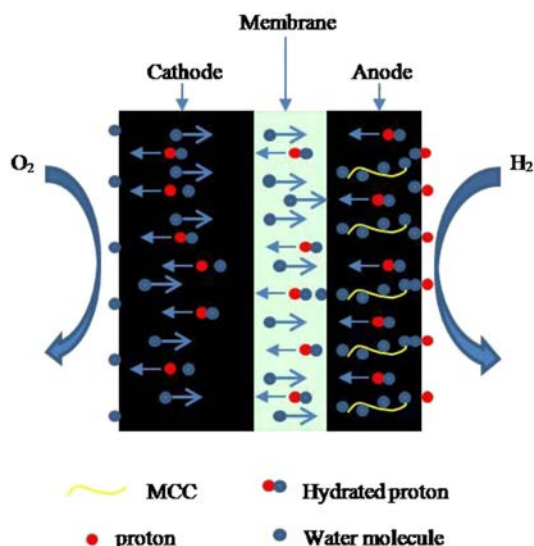


图 4 阳极催化层添加 MCC 制备的自增湿膜电极原理图^[41]
Fig. 4 The schematic drawing of the self-humidifying MEAs with adding MCC in an anode catalyst layer^[41]

化层中添加亲水性物质的研究过程, 均需考虑这些问题引起的 MEA 性能衰减问题, 因此如何选择亲水性物质以及亲水性物质的添加量都是非常值得研究的, 控制和减少 MEA 的性能因阳极催化层添加亲水性的物质引起的衰减也是这部分研究中需要认真考察和斟酌的内容。

2.2 具有自增湿能力的催化剂

通过制备和使用具有保水能力的阳极催化剂也是实现自增湿膜电极的有效途径之一。如果阳极催化剂具有保水能力, 那么其能够将阴极反扩散过来的水保存起来, 阳极的反应气体在催化剂作用下反应生成的质子可以直接结合催化剂中保存的水, 从而形成水合质子, 能够在膜中快速转移^[45-46]。

2010 年, 作者课题组采用水解正硅酸乙酯的方式在碳载体上负载一层氧化硅, 然后在负载有氧化硅的碳载体上沉积铂制得了一种含有氧化硅的催化剂^[45], 作者的初衷本来是通过在碳载体上负载一薄层氧化硅来抑制碳载体的氧化腐蚀和铂纳米粒子的团聚, 结果在膜电极测试时意外地发现, 采用这种催化剂作为阳极的膜电极表现出了很好的自增湿性能。

进一步的研究发现, 在碳载体上负载二元氧化物可以达到更好的效果, 如作者通过水解作用将 RuO_2 和 SiO_2 修饰在碳粉上面, 然后再负载上 Pt 制备了 $\text{Pt/RuO}_2\text{-SiO}_2/\text{C}$ 催化剂^[47], 该催化剂有一定的保水能力, 这种催化剂表现出了比商业 Pt/C 催化剂更好的电催化性能。同时, 采用这种催化剂作为阳极制得的膜电极, 在完全不加湿的条件下, 可以获得很好的电池性能和电池稳定性, 在 0.6 V 运行了 48 h 后, 电流密度仅有轻微的衰减。作者也通过制备多功能的 $\text{Pt/SiO}_2\text{-SnO}_2/\text{C}$ 催化剂作为阳极催化剂 (如图 5 所示), 提升 MEA 在低湿度下的性能^[48]。 $\text{Pt/SiO}_2\text{-SnO}_2/\text{C}$ 比 Pt/C 催化剂具有更好的亲水性, 能够有效保存适当的水分, 保证了 MEA 在低湿度条件下的运行。该 MEA 在电池温度为 60 °C, 相对湿度为 10% 的条件下, 0.6 V 和 0.7 V 时电流密度分别达到 $1050 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $600 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 经过 96 h 的长时间放电性能只衰减了 16%, 这种高性能自增湿 MEA 制备成功的主要原因是 SnO_2 和 SiO_2 增强了催化剂的亲水性以及 SnO_2 提升了 Pt 的催化活性。作者也通过用二元氧化物锡和硅修饰商业的 Pt/C 催化剂^[49], 使得 Pt/C 催化剂具有一定的亲水性, 同时也提升了催化剂的活性, 当用于 MEA 阳极时, 不仅可以提升 MEA 的电池性能, 也提升了 MEA 的自增湿能力。

表 1 不同自增湿膜电极在低湿度条件下的性能对比
Tab.1 Comparison of performance for different self-humidifying MEAS

MEA	Temperature	Relative humidity	Current density (0.6 V)/(mA · cm ²)	Maximum power density/ (mW · cm ²)	Ref.
Liang-MEA-PVA	50 °C	35%	1000	623.3	[34]
Liang-MEA-PVA/SiO ₂	60 °C	15%	1100	780	[40]
Hou-MEA-MCC	60 °C	20%	760	620	[41]
Hou-MEA-Agarose	60 °C	20%	960	650	[48]
Kim-MEA-PVA	80 °C	50%	788	/	[56]

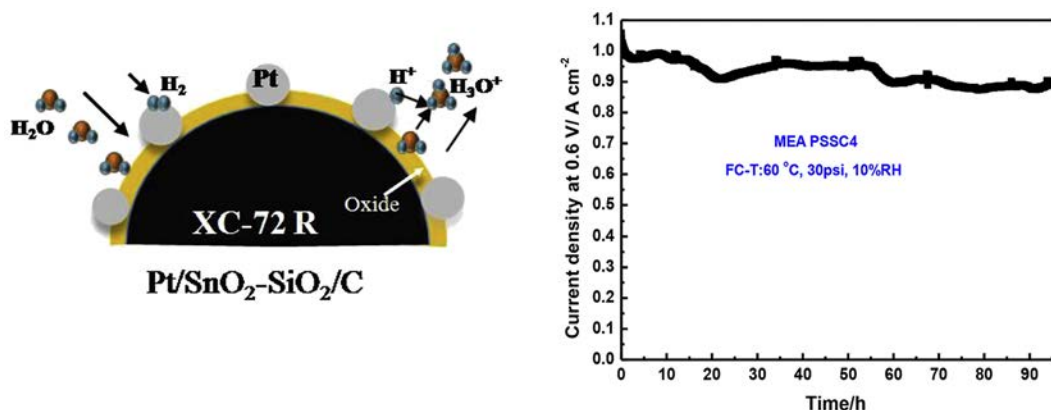


图 5 催化剂 $\text{Pt/SiO}_2\text{-SnO}_2/\text{C}$ 的自增湿原理图(左)和膜电极长时间放电曲线图(右)^[48]

Fig. 5 Schematic diagram of self-humidifying catalyst $\text{Pt/SiO}_2\text{-SnO}_2/\text{C}$ (left) and long term discharge curve of MEA PSSC4 (right)^[48]

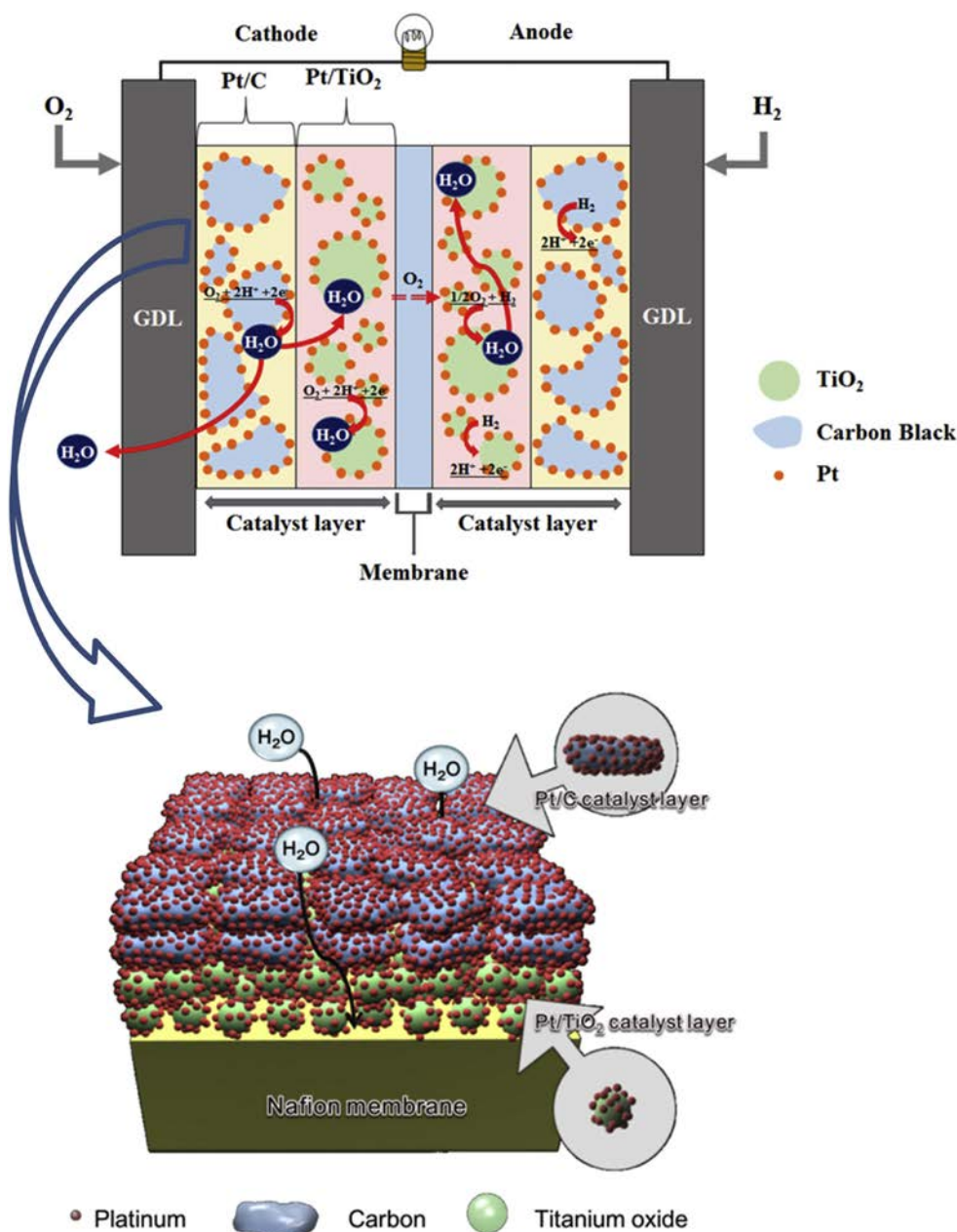
近年来,国内外在自增湿催化剂研究方面也取得了一些重要的研究成果. Lo 等人^[50]用电泳沉积的方法制备了亲水性的 Pt/C/SiO_2 阳极催化剂,该催化剂不仅提升了催化剂的活性,也使得 MEA 在低湿度下具有很好的电池性能和稳定性. Choi 等人^[51]通过超声技术制备了以 SiO_2 为载体,负载 Pt 的 Pt/SiO_2 催化剂,该催化剂用于 MEA 阳极,完全不加湿的条件下,能够获得很好的电池性能,有效地提升了 MEA 在免加湿条件下的性能. Ko 等人^[52]制备了 Pt 负载在空心结构 HZrO_2 上的催化剂,该催化剂的保水能力和 $\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ 相比有了大幅度的提升,当用于 MEA 时也使得 MEA 获得了很好的自增湿能力. Ganesan 等人^[53]合成了 Mn_xO_x 负载 Pt 的 $\text{Pt/Mn}_x\text{O}_x$ 催化剂,该催化剂具有很好的电化学稳定性和 MEA 性能,同时在反应气体不加湿的条件下 also 具有很好的电池性能.

目前,自增湿膜电极研究方面在阳极催化剂研究上的工作比较多,也已经取得了很多研究成果.但在自增湿催化剂研究方面,仍然还有很多挑战 and 困难.以上提及的关于自增湿催化剂的制备中,通过亲水性的物质修饰催化剂载体或者直接修饰催化剂虽然可以提升 MEA 的自增湿能力,但是同时也会带来催化剂活性下降的问题.非电子导体的亲水性物质修饰之后会影响催化剂的导电能力,而过多亲水性物质修饰又会覆盖住催化剂的部分活性位点,这是制备亲水性催化剂过程中容易遇到的两个问题.提高催化剂亲水性的同时,也需要衡量催化剂活性和稳定性的问题,既需要能够提高催化剂的保水能力,也需要保证催化剂的活性和稳定性不出现衰减.

3 构筑复合自增湿层实现膜电极的自增湿

通过在 MEA 中独立地加入一层亲水性层构筑成复合在膜电极中的保水层,也能够实现自增湿 MEA 的制备.对于这样一种自增湿层,它首先需要是由亲水性的物质组成.另外,还需要根据其在 MEA 中所处的位置判断其传导质子、传导电子的能力和扩散气体的能力.

作者课题组在这个方面也有一些研究工作,通过在阳极气体扩散层和催化层之间添加了一层亲水性的微晶纤维素(MCC)保水层,制备了在低湿度条件下具有高性能的 MEA^[54],其中 MCC 的添加量为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$,对于处在阳极气体扩散层和催化层之间的自增湿层就需要具备有传导电子和扩散气体的能力.具有这种复合自增湿层的 MEA 在电池温度 70°C ,相对湿度 30% 的情况下, 0.6 V 时电流密度可以达到 $1100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,最大功率密度达到 $751 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$,而且展现出了很好的稳定性.气体扩散层和催化层之间的 MCC 层有效地保证了 MEA 的润湿性,加速了氢气的活化和质子的传递,从而获得了低湿度下高自增湿性能的 MEA.作者课题组外, Liang 等人^[55]通过用亲水性的有机高分子聚乙烯醇(PVA)制备了双层的阴极催化层,其中里层靠近膜的是 PVA 层.因为 PVA 层能够吸收阴极催化层产生的水,从而可以增强水的反扩散到阳极,保证了膜的润湿性,所以在低湿度条件下具有很好的电池性能. Yang 等人^[56]使用 Pt-C/Pt-TiO_2 制备了双层催化层并同时用在 MEA 阴阳极两侧(如图 6 所示),其中 Pt/TiO_2 是具

图 6 PT-C/PT-TiO₂ 双催化层制备的 MEA 示意图^[56]Fig. 6 Schematic diagrams of an MEA fabricated with the Pt-C/Pt-TiO₂ dual-catalyst layer^[56]

有保湿能力的自增湿层,合适载量的 Pt/TiO₂ 能保证质子交换膜的润湿性,提高质子交换膜在低湿度条件下质子的传导率,并通过调节 Pt-C 和 Pt-TiO₂ 的比例能够使得 MEA 在低湿度条件下获得很好的电池性能,提升了 MEA 的自增湿能力。

目前在复合自增湿层方面的研究还是比较少,通过在 MEA 内部增加亲水性层对于保证 MEA 性能不衰减具有很大的挑战,需要考察的因素也更加多.MEA 中通过制备复合自增湿层也容

易带来一些问题,比如复合自增湿层会增加 MEA 的厚度,从而会增加 MEA 中气体的扩散路径,增加气体扩散的阻力,导致 MEA 的性能受到影响.复合自增湿层的添加也会增大电子、质子在催化层、气体扩散层或者是和质子交换膜之间的传导阻力,致使 MEA 的性能衰减.在研究自增湿复合层的过程中应该慎重考虑保水剂的选择和用量问题,需要保证 MEA 的性能衰减很小甚至不出现衰减。

4 结论与展望

随着燃料电池技术的日益成熟,自增湿膜电极的需求也日益旺盛,具有自增湿能力的膜电极对于低温质子交换膜燃料电池具有非常重要的应用价值和意义.本文着重介绍了近年来低温质子交换膜燃料电池自增湿膜电极的研究情况,主要包括了自增湿质子交换膜、自增湿催化层和复合自增湿膜三个方面,目前在这几个方面的研究都有了很大的进步,取得了丰硕的研究成果.但是对于自增湿膜电极的真正应用来说,还有一定的差距.继续探寻新的制备方式、提高低湿度下质子在膜中的传导速率、增强膜电极在低湿度下的保水能力等都是今后还需要继续努力的方向.

对于今后低温质子交换膜燃料电池自增湿膜电极的研究,可能需要集中在自增湿质子交换膜和自增湿催化剂这两面展开.通过制备高机械强度、高质子传导率并且具有保湿能力的质子交换膜可以保证膜在低湿度工作条件下的润湿性,保证质子的传导.同时不会对膜电极的催化层、气体扩散层结构造成负面影响,可以保证反应气体在气体扩散层和催化层中的扩散速率.其次对于具有高活性、耐久性和自增湿的催化剂的制备,现在有很多研究通过对催化剂进行修饰以提升其耐久性,如果在此基础上,修饰成分刚好具有一定的亲水性而又不影响催化剂的活性,那么对于高性能而又具有自增湿的膜电极研究将会具有非常重要的意义.

参考文献(References):

- [1] Gao Y Y(高燕燕), Hou M(侯明), Jiang Y Y(姜永燧), et al. Chemical stability investigations of catalyst layer in PEMFC[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2018, 24(3): 227-234.
- [2] Akella S H, D E, R S S, et al. Studies on structure property relations of efficient decal substrates for industrial grade membrane electrode assembly development in PEMFC[J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 12082.
- [3] Zeng Y C, Guo X Q, Wang Z Q, et al. Highly stable nanostructured membrane electrode assembly based on Pt/Nb₂O₅ nanobelts with reduced platinum loading for proton exchange membrane fuel cells[J]. 2017, Nanoscale, 9(20): 6910-6919.
- [4] Jeong H Y, Yang D S, Han J H, et al. Novel interfacial bonding layers with controlled gradient composition profile for hydrocarbon-based membrane electrode assemblies[J]. Journal of Power Sources, 2018, 398: 1-8.
- [5] Rosli R E, Sulong A B, Daud W R W, et al. A review of high-temperature proton exchange membrane fuel cell (HT-PEMFC) system[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(14): 9293-9314.
- [6] Jeong G, Kim M, Han J, et al. High-performance membrane-electrode assembly with an optimal polytetrafluoroethylene content for high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2016, 323: 142-146.
- [7] Luo X(罗鑫), Chen S Z(陈士忠), Wu Y H(吴玉厚), et al. Numerical simulation of output performance in PEMFC[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2018, 24(2): 182-188.
- [8] Sassini M B, Garsany Y, Gould B D, et al. Fabrication method for laboratory-scale high-performance membrane electrode assemblies for fuel cells[J]. Analytical Chemistry, 2017, 89(1): 511-518.
- [9] Chen G Y, Wang C, Lei Y J, et al. Gradient design of Pt/C ratio and Nafion content in cathode catalyst layer of PEMFCs[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(50): 29960-29965.
- [10] Zhang B, Cao Y, Li Z, et al. Proton exchange nanohybrid membranes with high phosphotungstic acid loading within metal-organic frameworks for PEMFC applications[J]. Electrochimica Acta, 2017, 240: 186-194.
- [11] Quartarone E, Angioni S, Mustarelli P. polymer and composite membranes for proton-conducting, high-temperature fuel cells: A critical review[J]. Materials, 2017, 10(7): 687.
- [12] Park J S, Shin M S, Kim C S. Proton exchange membranes for fuel cell operation at low relative humidity and intermediate temperature: An updated review[J]. Current Opinion in Electrochemistry, 2017, 5(1): 43-55.
- [13] Schaffer J V, Lupatini K N, Machado B, et al. Parameters effect on proton conductivity to obtain chitosan membranes for use as electrolytes in PEMFC[J]. International Journal of Energy Research, 2018, 42(3): 1381-1385.
- [14] Koh B S, Yoo J H, Jang E K, et al. Fabrication of highly effective self-humidifying membrane electrode assembly for proton exchange membrane fuel cells via electrostatic spray deposition[J]. Electrochemistry Communications, 2018, 93: 760-80.
- [15] Martin S, Garcia-Ybarra P L, Castillo J L. Long-term operation of a proton exchange membrane fuel cell without external humidification[J]. Applied Energy, 2017, 205: 1012-1020.

- [16] Hou S Y, Liao S J, Xiong Z, et al. Improvement of proton exchange membrane fuel cell performance in low-humidity conditions by adding hygroscopic agarose powder to the catalyst layer[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 273: 168-173.
- [17] Lee D C, Yang H N, Park S H, et al. Self-humidifying Pt-graphene/SiO₂ composite membrane for polymer electrolyte membrane fuel cell[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 474: 254-262.
- [18] Yang H N, Cho S H, Kim W J. The preparation of self-humidifying Nafion/various Pt-containing SiO₂ composite membranes and their application in PEMFC [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 421: 318-326.
- [19] Lo A Y, Huang C Y, Sung L Y, et al. Low humidifying proton exchange membrane fuel cells with enhanced power and Pt-C-h-SiO₂ anodes prepared by electrophoretic deposition[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(3): 1303-1310.
- [20] Breitwieser M, Moroni R, Schock J, et al. Water management in novel direct membrane deposition fuel cells under low humidification[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(26): 11412-11417.
- [21] Oh K H, Bae I, Lee H, et al. Silica-embedded hydrogel nanofiller for enhancing low humidity proton conduction of a hydrocarbon-based polymer electrolyte membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 543: 106-113.
- [22] Park C H, Lee S Y, Hwang D S, et al. Nanocrack-regulated self-humidifying membranes[J]. *Nature*, 2016, 532 (7600): 480-483.
- [23] Cha D, Jeon S W, Yang W, et al. Comparative performance evaluation of self-humidifying PEMFCs with short-side-chain and long-side-chain membranes under various operating conditions[J]. *Energy*, 2018, 150: 320-328.
- [24] Lee D C, Yang H N, Park S H, et al. Nafion/graphene oxide composite membranes for low humidifying polymer electrolyte membrane fuel cell[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 452: 20-28.
- [25] Yang H N, Lee W H, Choi B S, et al. Preparation of Nafion/Pt-containing TiO₂/graphene oxide composite membranes for self-humidifying proton exchange membrane fuel cell[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 504: 20-28.
- [26] Steffy N J, Parthiban V, Sahu A K. Uncovering Nafion-multiwalled carbon nanotube hybrid membrane for prospective polymer electrolyte membrane fuel cell under low humidity[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 563: 65-74.
- [27] Parnian M J, Rowshanzamir S, Alipour Moghaddam J. Investigation of physicochemical and electrochemical properties of recast Nafion nanocomposite membranes using different loading of zirconia nanoparticles for proton exchange membrane fuel cell applications[J]. *Materials Science for Energy Technologies*, 2018, 1(2): 146-154.
- [28] Ketpang K, Son B, Lee D, et al. Porous zirconium oxide nanotube modified Nafion composite membrane for polymer electrolyte membrane fuel cells operated under dry conditions[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 488: 154-165.
- [29] Ketpang K, Oh K, Lim S C, et al. Nafion-porous cerium oxide nanotubes composite membrane for polymer electrolyte fuel cells operated under dry conditions[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 329: 441-449.
- [30] Bakangura E, Wu L, Ge L, et al. Mixed matrix proton exchange membranes for fuel cells: State of the art and perspectives[J]. *Progress in Polymer Science*, 2016, 57: 103-152.
- [31] Sayadi P, Rowshanzamir S, Parnian M J. Study of hydrogen crossover and proton conductivity of self-humidifying nanocomposite proton exchange membrane based on sulfonated poly(ether ether ketone)[J]. *Energy*, 2016, 94: 292-303.
- [32] Bae I, Oh K H, Yun S H, et al. Asymmetric silica composite polymer electrolyte membrane for water management of fuel cells[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 542: 52-59.
- [33] Oh K, Son B, Sanetuntikul J, et al. Polyoxometalate decorated graphene oxide/sulfonated poly(arylene ether ketone) block copolymer composite membrane for proton exchange membrane fuel cell operating under low relative humidity[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 541: 386-392.
- [34] Bae I, Oh K H, Yun M, et al. Nanostructured composite membrane with cross-linked sulfonated poly(arylene ether ketone)/silica for high-performance polymer electrolyte membrane fuel cells under low relative humidity[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 549: 567-574.
- [35] Jung U H, Park K T, Park E H, et al. Improvement of low-humidity performance of PEMFC by addition of hydrophilic SiO₂ particles to catalyst layer[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 159(1): 529-532.
- [36] Lin C L, Hsu S C, Ho W Y. Using SiO₂ nanopowders in anode catalyst layer to improve the performance of a proton exchange membrane fuel cell at low humidity [J]. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 2015, 3(1): 72-79.

- [37] Huang R H, Chiu T W, Lin T J, et al. Improvement of proton exchange membrane fuel cells performance by coating hygroscopic zinc oxide on the anodic catalyst layer[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 227: 229-236.
- [38] Chao W K, Lee C M, Tsai D C, et al. Improvement of the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) performance at low-humidity conditions by adding hygroscopic γ - Al_2O_3 particles into the catalyst layer[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 185(1): 136-142.
- [39] Liang H G, Zheng L P, Liao S J. Self-humidifying membrane electrode assembly prepared by adding PVA as hygroscopic agent in anode catalyst layer[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(17): 12860-12867.
- [40] Liang H G, Dang D, Xiong W, et al. High-performance self-humidifying membrane electrode assembly prepared by simultaneously adding inorganic and organic hygroscopic materials to the anode catalyst layer[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 241: 367-372.
- [41] Hou S Y, Liao S J, Dang D, et al. Self-humidifying membrane electrode assembly prepared by adding microcrystalline cellulose in anode catalyst layer as preserve moisture[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(24): 12842-12848.
- [42] Chao W K, Lee C M, Tsai D C, et al. Improvement of the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) performance at low-humidity conditions by adding hygroscopic γ - Al_2O_3 particles into the catalyst layer[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 185(1): 136-142.
- [43] Lin C L, Hsu S C, Ho W Y. Using SiO_2 nanopowders in anode catalyst layer to improve the performance of a proton exchange membrane fuel cell at low humidity [J]. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 2015, 3(1): 72-79.
- [44] Kim E Y, Yim S D, Bae B, et al. Study of a highly durable low-humidification membrane electrode assembly using crosslinked polyvinyl alcohol for polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2016, 20(6): 1723-1730.
- [45] Su H N, Xu L M, Zhu H P, et al. Self-humidification of a PEM fuel cell using a novel $\text{Pt}/\text{SiO}_2/\text{C}$ anode catalyst[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(15): 7874-7880.
- [46] Su H N, Yang L J, Liao S J, et al. Membrane electrode assembly with $\text{Pt}/\text{SiO}_2/\text{C}$ anode catalyst for proton exchange membrane fuel cell operation under low humidity conditions[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(28): 8894-8900.
- [47] Zheng L P, Zeng Q, Liao S J, et al. Highly performed non-humidification membrane electrode assembly prepared with binary RuO_2 - SiO_2 oxide supported Pt catalysts as anode[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(17): 13103-13109.
- [48] Hou S Y, Chen R, Zou H B, et al. High-performance membrane electrode assembly with multi-functional Pt/SnO_2 - SiO_2 /C catalyst for proton exchange membrane fuel cell operated under low-humidity conditions[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(21): 9197-9203.
- [49] Luo F, Liu M R, Chi B, et al. Enhanced durability and self-humidification of platinum catalyst through decoration with SnSi binary oxide[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2018, 48(10): 1163-1173.
- [50] Lo A Y, Huang C Y, Sung L Y, et al. Electrophoretic deposited $\text{Pt}/\text{C}/\text{SiO}_2$ anode for self-humidifying and improved catalytic activity in PEMFC [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 180: 610-615.
- [51] Choi I, Lee H, Lee K G, et al. Characterization of self-humidifying ability of SiO_2 -supported Pt catalyst under low humidity in PEMFC [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 168: 220-227.
- [52] Ko Y D, Yang H N, Züttel A, et al. Membrane electrode assembly fabricated with the combination of Pt/C and hollow shell structured- $\text{Pt-SiO}_2@\text{ZrO}_2$ sphere for self-humidifying proton exchange membrane fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 367: 8-16.
- [53] Ganesan A, Narayanasamy M, Shunmugavel K self-humidifying manganese oxide-supported Pt electrocatalysts for highly-durable PEM fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 285: 47-59.
- [54] Hou S Y, Su H N, Zou H B, et al. Enhanced low-humidity performance in a proton exchange membrane fuel cell by the insertion of microcrystalline cellulose between the gas diffusion layer and the anode catalyst layer[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(45): 15613-15621.
- [55] Liang H G, Xu R Y, Chen K C, et al. Self-humidifying membrane electrode assembly with dual cathode catalyst layer structure prepared by introducing polyvinyl alcohol into the inner layer[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(2): 1333-1338.
- [56] Yang H N, Lee W H, Choi B S, et al. Self-humidifying $\text{Pt-C}/\text{Pt-TiO}_2$ dual-catalyst electrode membrane assembly for proton-exchange membrane fuel cells[J]. *Energy*, 2017, 120: 12-19.

Progress of Self-Humidifying Membrane Electrode Assembly for Low Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell

CHI Bin, YE Yue-kun, JIANG Shi-jie, LIAO Shi-jun*

(The Key Laboratory of Fuel Cell Technology of Guangdong Province & The Key Laboratory of New Energy Technology of Guangdong Universities, School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: The self/non-humidification membrane electrode assembly (SH-MEA) is an important pathway towards the self-humidification fuel cell and plays a crucial role for the large scale commercialization of low temperature proton exchange membrane fuel cell (LT-PEMFC), because it not only can reduce the volume and complexity of fuel cell system, resulting in the decrease of the cost, but also can improve the output power density of the fuel cell system. Currently, the researches on the self-humidifying MEA of LT-PEMFC mainly focus on three aspects: the preparation of self-humidification proton exchange membrane, the construction of self-humidification catalyst layer, and the construction of composite self-humidifying layers. In this paper, the research progress and development trend in self-humidifying MEA for low temperature proton exchange membrane fuel cell in recent years are reviewed.

Key words: low temperature proton exchange membrane fuel cell; membrane electrode assembly; self-humidifying; proton exchange membrane; catalyst layer; composite self-humidifying layers