

# 质子交换膜燃料电池膜电极的关键技术

王诚<sup>1</sup>, 赵波<sup>2</sup>, 张剑波<sup>3</sup>

1. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084
2. 全球能源互联网研究院, 北京 102209
3. 清华大学汽车安全与节能国家重点实验室, 北京 100084

**摘要** 膜电极是多相物质传输和电化学反应场所, 决定着燃料电池的性能、寿命及成本。本文分析膜电极当前技术现状与商业化目标, 梳理膜电极分类及经过梯度化膜电极向有序化膜电极发展的技术脉络, 介绍近年来超低 Pt 载量的第三代膜电极-有序化膜电极的新进展, 比较各种有序化膜电极制备方法的优缺点。目前有序化膜电极在铂族元素总载量为 0.118 mg/cm<sup>2</sup> 下取得的最好性能为 861 mW/cm<sup>2</sup>@0.692 V, 0.137 g/kW, 成本降至 5 美元/kW, Q/ΔT 值从 2013 年的 1.9 下降到 1.45。从降低 Pt 用量及简化燃料电池发电系统、降低系统成本的角度看, 自增湿有序化膜电极是未来膜电极开发的重要方向。

**关键词** 燃料电池; 膜电极; 纳米线; 纳米管; 纳米结构薄膜

质子交换膜燃料电池 (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) 是一种零排放、高效率与高功率密度的发电装置, 特别是在新能源交通动力应用方面具有极其诱人的前景<sup>[1]</sup>。经过全球多年持续研发, 目前 PEMFC 在能量效率、功率密度、比功率、低温启动等性能指标方面取得了突破性进展<sup>[2]</sup>, 使得燃料电池汽车的性能已接近传统内燃机汽车的水平。在 PEMFC 技术日趋成熟和日本氢社会战略驱动的背景下, 以丰田 Mirai 燃料电池汽车领衔的新一轮燃料电池汽车产业化浪潮正在迫近。然而, 当前 PEMFC 系统的量产成本 (49 美元/kW, 按年产 50 万台计) 和寿命 (一般水平为 2500 h) 距离商业化成本指标 (30 美元/kW) 和耐久性指标 (5000 h 以上) 仍有差距, 构成了其产业化的最后障碍。车用燃料电池成本和耐久性问题涉及面广、挑战大, 一直是世界各国研究人员广泛关注的棘手问题<sup>[3]</sup>。

膜电极 (membrane electrode assembly, MEA) 是多相物质传输和电化学反应场所, 决定着 PEMFC 的性能、寿命及成本, 主要由催化剂、质子交换膜及其溶液、气体扩散层制备而成。膜电极的制备工艺一直是燃料电池领域的核心技术。由于目前非铂催化剂活性低、耐久性差, 还无法取代铂基催化剂, 实际应用的 PEMFC 催化剂均为含 Pt 催化剂。研制高性能超低 Pt 载量的膜电极对于加速 PEMFC 商业化进程具有十分重要的意义。在开发高效 Pt 基催化剂方面, 调整 Pt 纳米晶体的暴露晶面 (111), 制备 Pt 的合金、核壳、枝杈或非均质结构的多金属纳米晶体, 用金属团簇、分子、离子、有机或无机化合物修饰铂纳米颗粒表面, 均有利于改善催化氧化还原

反应。最近, 高质量活性的铂基多孔/中空结构纳米颗粒这种新型的催化剂, 受到了广泛关注; 在改进催化剂的耐久性方面, 主要集中于研发高度石墨化的碳材料 (例如碳纤维, 碳管, 石墨稀) 作为 Pt 基催化剂载体, 这些碳材料拥有更高的石墨特征能抵抗汽车启停工况引起的衰减<sup>[4]</sup>。但仅从催化剂等原材料角度来改善 PEMFC 的成本和耐久性问题还远远不够, 因为由催化剂制备的膜电极还必须兼顾电化学反应三相界面及电子、质子、气体和水的传质微通道等多因素影响才能获得最佳发电性能, 因此, 解决 PEMFC 上述两大问题应着眼于膜电极部件的原材料与制备工艺的集成创新。

## 1 膜电极国际专利分析与商业化指标

采用 Derwent Innovations Index 专利检索平台对 1963 年至 2015 年 9 月 1 日的专利进行统计分析, 检索条件为 [标题: (MEA or "membrane electrode assembly" or "membrane and electrode assembly") AND 主题: ("fuel cell")], 共检索到有关膜电极的记录 3480 条, 其中有 1669 个专利权人。从专利发展趋势来看, 2008—2009 年是膜电极技术创新最为活跃的时期, 专利总数超过 1000 件。以专利权人排序的统计结果如图 1 所示, 丰田汽车公司以 552 件膜电极发明专利高居首位, 三星电子、日产汽车、东芝、日本凸版印刷株式会社、本田汽车、现代汽车、松下、美国 3M 公司名列其后。在专利权人排名前 10 位中, 日本企业占据 7 位, 日本企业在燃料电池膜电极专利数量上的压倒性优势表明, 其燃料电池核心技术成果丰硕和工业产权保护意识强化。丰田汽车内制的新一代膜电极 (图

收稿日期: 2016-02-03; 修回日期: 2016-02-24

基金项目: 国家电网公司科技项目 (SGRI-DL-71-14-012)

作者简介: 王诚, 副教授, 研究方向为氢能燃料电池, 电子邮箱: wangcheng@tsinghua.edu.cn

引用格式: 王诚, 赵波, 张剑波. 质子交换膜燃料电池膜电极的关键技术[J]. 科技导报, 2016, 34(6): 62-68; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.06.006

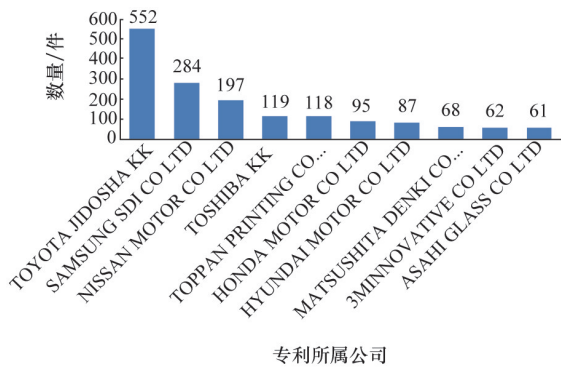


图1 膜电极专利分布

2)采用超薄增强型质子交换膜、Pt/Co合金催化剂、高扩散性的气体扩散层。

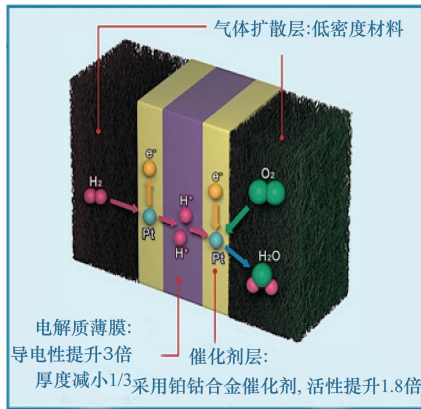


图2 丰田新一代膜电极

与2008年的膜电极性能相比,新一代膜电极的质子面电导提高3倍、催化活性提升1.8倍、气体传输能力提高2倍,在膜电极综合性能上电流密度提高到2.4倍,膜电极性能的突破及金属双极板的采用对3.1 kW/L的电堆模块最高功率密度起到决定性的作用。

在PEMFC膜电极商业化综合指标方面,美国DOE在2013年修订的“Fuel Cell Technical Team Roadmap”中明确提出了膜电极具体商业化技术目标<sup>[9]</sup>,与2015年在美国Virginia召开的氢能燃料电池项目年度评审会议所公布的最新技术指标构成了目标与现状对标表,如表1所示<sup>[9]</sup>。目前采用最先进的集成技术研制的膜电极在性能和成本方面又有了新进展,如美国3M公司采用3M-S质子交换膜(14 μm,离子交换当量EW:725)、纳米结构薄膜(nanostructured thin film, NSTF)电极与2979气体扩散层制备的新一代膜电极,在90℃、背压50.64 kPa、氢气过量系数2、空气过量系数2.5及84℃露点加湿的操作条件下,膜电极性能达到了861 mW/cm<sup>2</sup> @ 0.692 V,而且铂族元素(PGM)用量降至0.137 g/kW<sub>RATED</sub>, PGM载量降至0.118 mg<sub>PGM</sub>/cm<sup>2</sup>,成本降至5美元/kW。另外,膜电极的Q/ΔT值从2013年的1.9下降到1.45,达到了2020年目标。Q/ΔT是膜电极的一个很重要的指标,它与发电效率有关,代表冷却剂每升高1℃所需带走的废热功率, Q/ΔT=[电堆额定功率×(1.25 V-额定电压)/(额定电压)]/[电堆冷却水温差],该值越小表示膜电极发电效率越高,计算中一般设定电堆入口温度为40℃,出口温度为80℃,额定电压为0.67 V。总体上看,膜电极在性能、成本上已经接近商业化目标,耐久性正在提升中。

表1 膜电极目标与现状对比

现状与目标	Q/ΔT/(kW·℃ <sup>-1</sup> )	花费/(美元·kW <sup>-1</sup> )	耐久性/(h·W)	performance@0.8 V/(mA·cm <sup>-2</sup> )	performance@rated power/(mW·cm <sup>-2</sup> )	PGM含量/(g·kW <sub>RATED</sub> <sup>-1</sup> )	PGM总载荷/(mg <sub>PGM</sub> ·cm <sup>-2</sup> )
2020年	1.45	7	5000 <10% V loss	300	1000	0.125	0.125
2015年1月	1.45	5	进展中	304	861	0.137	0.118

## 2 膜电极技术演化

20世纪60年代,美国通用电气公司采用铂黑作为PEMFC催化剂,当时膜电极Pt载量超过4 mg/cm<sup>2</sup>;20世纪90年代初,美国洛斯阿拉莫斯国家实验室(LANL)采用碳载铂(Pt/C)取代铂黑的油墨(Ink)制造工艺后,使得膜电极的Pt载量成倍地降低,该油墨制造工艺至今普遍采用;2000年后,低温、全固态的膜电极技术逐渐成熟,使得PEMFC进入面向示范应用的阶段。伴随着PEMFC几十年发展,膜电极技术经历了几代革新,大体上可分为热压法、CCM(catalyst coating membrane)法和有序化膜电极三种类型,如表2所示。第一代是将催化剂、PTFE乳液或Nafion溶液与醇类溶剂混合的催化剂浆料制备到气体扩散层的多功能层上形成电极,然后将质子

交换膜夹在两层电极之间进行热压制膜电极,即热压法,该方法催化层较厚,铂利用率低;第二代是将催化层通过转印法或直接喷涂法制备到质子交换膜两面上,形成CCM三合一膜电极,该方法催化层较薄(一般在10 μm以下),CCM制备工艺现已被广泛采用,是目前主流的商业化制备方法。由于H/Pt的交换电流密度(10<sup>-3</sup> A/cm<sup>2</sup>)是O/Pt(10<sup>-9</sup> A/cm<sup>2</sup>)的约百万倍,及电化学反应过程不同,膜电极中阳极与阴极往往采用非对称设计,如阴极Pt载量一般是阳极载量的数倍,同时Nafion含量、孔隙尺寸、附加功能层在阴阳极有所不同,以期促进氧还原反应,防止水淹与干涸,减少浓差极化,增加耐久性,提高发电功率密度,从而降低Pt用量。

理论仿真与实验测量研究表明,PEMFC内的多物理量如

表2 膜电极分类

代	特征	Pt 总载量 ( $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
1 <sup>st</sup> : 热压法膜电极 (PTFE)	Pt/C 催化剂与 PTFE 乳液按一定比例混合均匀制备到气体扩散层上形成催化层, 经过烧结、浸渍 Nafion 溶液、再烧结, 并与膜热压后形成膜电极。	4
1.5 <sup>th</sup> : 热压法膜电极 (Nafion)	采用 Nafion 溶液替代 PTFE 乳液的上述制备方法。	
2 <sup>nd</sup> : CCM 三合一膜电极	将催化剂直接制备在质子交换膜表面上。制备方法包括喷涂、转印、化学沉积法、电化学沉积法、物理溅射沉积法、干粉喷射法、打印法等。	
2.5 <sup>th</sup> : 梯度化膜电极	通过对 Nafion 含量、Pt 载量、孔隙度等量的分布进行梯度化设计以实现 Pt 的最大利用率。	
3 <sup>rd</sup> : 有序化膜电极	通过将三相传输通道的有序化, 实现超低铂载量与高功率密度。	
		0.118

电压、电流、温度、氧气浓度、氢气浓度、水分含量等都存在空间多个维度上(垂直厚度方向、展向方向)的固有不均匀性。针对燃料电池内部固有不均匀性,人们尝试在 MEA 的结构设计中引入梯度化设计。MEA 梯度化设计是一个多维度、多方向且需要结合具体工作条件进行的结构优化,合理的梯度化设计在一定程度上实现了 MEA 在低 Pt 载量、低加湿及高电流密度下稳定工作。在未来的研究中,需要分离出各个梯度化设计因素对 PEMFC 性能的影响,找出主要影响因素及各因素的最优梯度化水平,根据影响程度的大小有选择性、针对性的对 MEA 各个部件同时进行梯度化设计。传统膜电极催化层属多孔复合电极,催化层中物质与孔隙的分布均为无序状态,催化层的传质过电位占 PEMFC 总传质过电位的 20%~50%<sup>[6]</sup>,这是梯度化也无法解决的技术难题。随着纳米线状材料的发展,人们尝试将其引入到膜电极催化层,主要包括纳米管材料、催化剂纳米线及高质子传导纳米纤维。纳米线状材料的引入,催生了有序化膜电极概念<sup>[7]</sup>。有序化膜电极能兼顾超薄电极和结构控制,拥有巨大的单位体积的反应活性面积及孔隙结构相互贯通的新奇特性,突出优点包括:1) 高效三相传输;2) 高 Pt 利用率;3) 耐久性得到改善。近十年来,有序化膜电极得到迅速发展,成为了 PEMFC 领域的研究热点。

### 3 有序化膜电极

#### 3.1 基于碳纳米管的有序化膜电极

碳纳米管的石墨晶格性质对高电位具有耐久性,与 Pt 粒子相互作用及其弹性改进了 Pt 颗粒催化活性,由于这些独特的性质,在过去的十年中人们开发了基于垂直排列的碳纳米管(VACNTs)的膜电极。垂直排列结构增强了气体的扩散性、排水能力和 Pt 的利用率。VACNTs 有序化膜电极的经典制备工艺如图 3 所示<sup>[8]</sup>,大致包括 4 步:1) 在基体上生长有序碳载体;2) 在上述有序碳载体表面上气相沉积催化剂 Pt 颗粒;3) 浸渍 Nafion 溶液形成质子导体;4) 将上述有序化催化层转移到质子交换膜上构成膜电极。在制备 VACNTs 过程中

有种子密度(一般为  $3\times 10^9$  根/ $\text{cm}^2$ )和弯曲度(定义为碳纳米管长度除以 VACNTs 丛林的高度)两个重要参数,根据这两个参数可将 VACNTs 分为两种类型:一种是由弯曲、稀疏的碳纳米管构成的 VACNTs;另一种是由笔直、密集的碳纳米管构成的 VACNTs<sup>[8]</sup>。

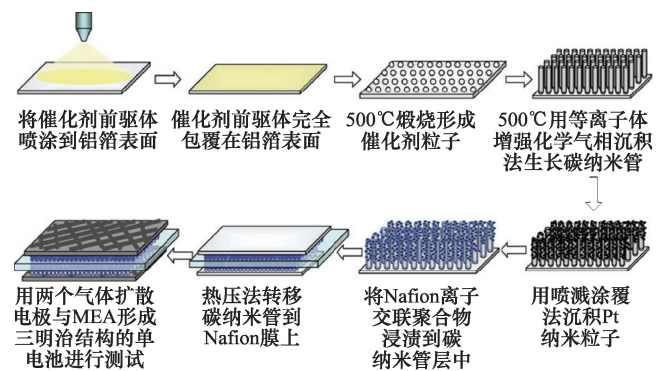


图3 VACNTs 有序化膜电极的经典制备方法

Tian 等<sup>[8]</sup>采用上述方法制备了 VACNTs 有序化电极,首先在 VACNTs/Al 上沉积  $20\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$  的 Pt 颗粒,浸渍  $10.8\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$  的 Nafion 高分子后转印到 Nafion 112 膜表面上,随后再在 VACNTs 的另一面上沉积  $15\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$  的 Pt 颗粒(阳极 Pt 载量为  $35\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ )。膜电极的另一面阴极采用传统 Pt/C 电极(铂载量为  $0.4\ \text{mg}/\text{cm}^2$ )。经过测试表明 Pt 载量为  $35\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$  的 VACNTs 有序化电极与 Pt 载量为  $0.4\ \text{mg}/\text{cm}^2$  的 Pt/C 电极的性能相当。Zhang 等<sup>[9]</sup>开发了 VACNTs/Nafion/VACNTs 有序化膜电极,形貌如图 4 所示。通过控制时间在石英板上生长出平均高度为  $4\ \mu\text{m}$  的 CNTs 阵列,在 CNTs 上沉积 Pt 颗粒之后于  $160^\circ\text{C}$ 、 $34450\ \text{kPa}$  的条件下热压,将两层 VACNTs 电极转移到 Nafion 膜两侧面制得 3-D 膜电极(Pt 总载量为  $0.142\ \text{mg}/\text{cm}^2$ )。在相同的测试条件下, VACNTs/Nafion/VACNTs 在  $0.65\ \text{V}$  下可获得  $606\ \text{mA}/\text{cm}^2$  的性能,比传统 Pt/C 膜电极的性能高出两倍。

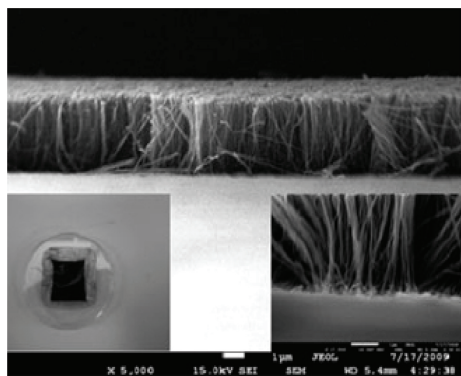


图4 Nafion膜上VACNTs的SEM形貌

Murata 等<sup>[10]</sup>在不锈钢基体上催化生长弯曲、稀疏的VACNTs,如图5所示。经过 $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ 乙醇溶液浸渍-氢还原后沉积出直径为2~2.5 nm的Pt颗粒(载量为 $0.1 \text{ mg/cm}^2$ ),然后采用低水含量的Ionomer溶液(水含量低于2%)浸渍VACNTs丛林(控制Ionomer与碳纳米管的重量比为1.5)得到VACNTs催化层。最后通过转印法在 $140^\circ\text{C}$ 、5 MPa条件下热压10 min将VACNTs催化层转移到 $10 \mu\text{m}$ 厚的增强型全氟磺酸膜表面上。膜电极的另一面阳极催化层采用常规喷涂法制备(Pt载量为 $0.05 \text{ mg/cm}^2$ ,Ionomer与碳的重量比为1)。研究了厚度、孔隙体积比率或ionomer/C比率等特性对电池性能的影响。在 $65^\circ\text{C}$ 操作温度下的最好性能可达 $1.4 \text{ W/cm}^2$ ,比内阻基本稳定在 $22 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 左右,而且接近美国DOE铂含量的2020年目标。

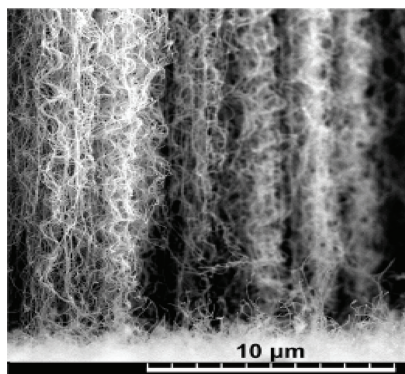


图5 弯曲VACNTs的SEM

基于碳纳米管的有序化膜电极的另一种制备方法是在GDL的纤维上直接生长CNTs,随后沉积Pt基催化剂。该方法的优点是所有的铂颗粒均与外电路具有良好的电接触,大大地改进了Pt的利用率<sup>[11-13]</sup>,然而,基于碳纳米管的有序化膜电极的共同缺点在于VACNTs合成过程困难及将催化层转移到质子交换膜上这一过程会影响VACNTs的整体结构。

### 3.2 基于催化剂薄膜的有序化膜电极

从2009年开始,美国DOE Hydrogen & Fuel Cell Program 资助3M公司、Argonne National Laboratory、Oak Ridge National Laboratory、Los Alamos National Laboratory等机构聚

焦于研发用于氧还原反应的高效、长寿命的多金属PtMN(M、N = Co、Ni、Fe、V、T)超低铂含量催化剂。其中3M公司开发的NSTF最为经典,而且已经商业化,制备与形貌如图6所示<sup>[7]</sup>。具体制备方法为采用PR-149颜料粉在特殊基体(microstructured catalyst transfer substrate MCTS)上表面升华,退火转变为定向晶须,然后在晶须上通过物理气相沉积溅射Pt膜作为催化层,最后通过加热辊压方法将NSTF催化层转移到质子交换膜上制得有序化膜电极。与传统Pt/C催化剂相比,NSTF有4个主要特征:1) 催化剂载体为有序的有机晶须,催化剂载体不具备质子传导与电子传导能力;2) 催化剂在晶须状有机体上面形成一层Pt基合金薄膜,具备电子传导能力,这种结构可以达到普通2~3 nm颗粒的5~10倍的氧还原性能,Pt在电位循环下的溶解流失得到缓解;3) 催化层中无碳载体,提高了对启停工况的耐久性;4) NSTF催化剂层的厚度在 $1 \mu\text{m}$ 以下,是传统催化层厚度的十分之一。基于NSTF催化剂层(PtCoMn合金)的发电性能为 $0.6 \text{ V} @ 2.0 \text{ A/cm}^2$ ,并且其铂载量降低至 $0.15 \text{ g/kW}^{[14]}$ 。

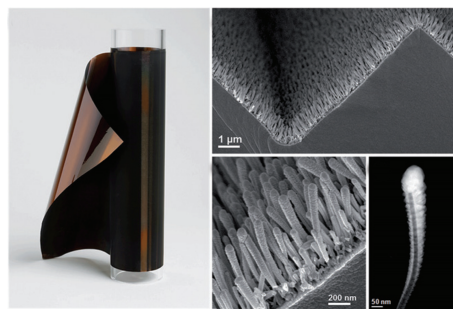


图6 3M公司有序化膜电极及NSTF催化剂层形貌

随后3M公司开发了基于 $\text{Pt}_3\text{Ni}_7$ 合金结构的NSTF阴极催化剂<sup>[5]</sup>,将氧还原的质量催化活性提高到 $0.39 \text{ A/mg}$ ,并将PGM载量降低到 $0.103 \text{ mgPt/cm}^2$ 。采用PtCoMn/NSTF阳极与 $\text{Pt}_3\text{Ni}_7$ /NSTF阴极最新技术与下一代PFSA质子交换膜、气体扩散层、阴极界面层和流场进行集成,可获得目前最好的膜电极性能:在 $0.8 \text{ V}$ 下,将 $\text{H}_2/\text{Air}$ 的反应活性提高了10%,将高频阻抗减少了 $14 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$ ,在 $90^\circ\text{C}$ 、背压 $50.64 \text{ kPa}$ 、氢气过量系数2、空气过量系数2.5及 $84^\circ\text{C}$ 露点加湿的条件下,膜电极性能达到了 $0.99 \text{ W/cm}^2 @ 0.67 \text{ V}$ ,此时的PGM用量为 $8.4 \text{ kW/g} @ 0.67 \text{ V}$ 。在NSTF膜电极的下一步开发上,3M公司新增了结实耐用(Robust)的描述。围绕NSTF催化剂层的一个广泛关注点是NSTF的质子传导率。Sinha等<sup>[15]</sup>通过实验测量研究了NSTF的质子传导率与相对湿度之间的关系(图7),NSTF催化剂层质子传导率严重依赖于相对湿度的大小,此外NSTF催化层质子传导率比传统催化层的质子传导率低2~4个量级,但是在相对湿度大于50%的情况下比纯水的质子传导率略高<sup>[15]</sup>,到目前为止,NSTF催化剂层如何传导质子的机理尚未明确。

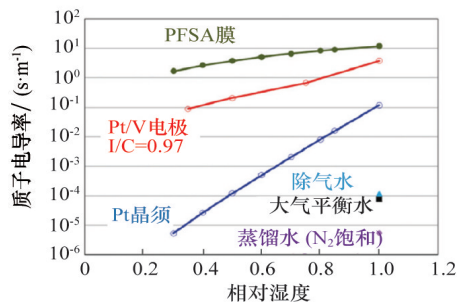


图7 NSTF催化剂层的质子传导率

Saha等<sup>[16]</sup>合成了纳米线材支撑的Pt催化剂。具体方法为在氩气气氛中以950℃的高温加热Sn粉,并通过2%的乙烯气体,在碳纸上生长SnC纳米线,即为SnC NWs/GDL复合物。随后将SnC NWs/GDL浸渍在Pt前驱体的冰醋酸溶液中加热还原制得Pt/SnC NW/carbon paper复合物(图8)。最后将Pt/SnC NW/carbon paper复合物(Pt载量0.21 mg/cm<sup>2</sup>)作为阴极与

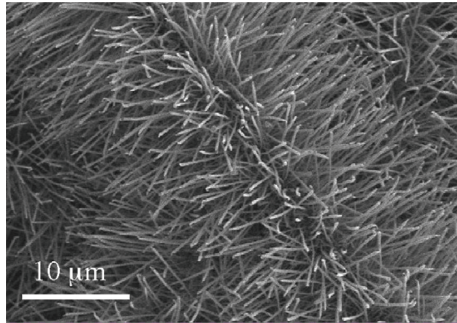


图8 Pt/SnC纳米线/Carbon paper复合物

Nafion112膜和阳极在130℃、1033.5 kPa下热压2 min制得膜电极。在80℃、H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>、172.25/206.7 kPa的阳阴极背压及100%加湿的条件下,其功率密度接近3 kW/gPt。在耐久性方面,在500 mA/cm<sup>2</sup>的恒电流密度下放电120 h后,前后的极化曲线重合在一起没有任何改变。该研究表明:核/壳结构载体的纳米线Pt基催化剂在低成本和长寿命应用方面具有巨大的潜力。Liang等<sup>[17]</sup>采用Te@C模板与H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>反应制备铂纳米线(PtNW),并制得PtNW薄膜催化层,与商业Pt/C、铂黑催化剂相比较,在0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液和50 mV/S的CV测试中具有更高的质量活性,而且,经过3000个循环后,PtNW膜的ECSA仅下降了18%,Pt/C和黑催化剂的ECSA损失分别达到了95%和61%的ECSA。

美国Argonne National Laboratory利用溶液生长法制备具有原子层尺度的PtNi纳米框架结构<sup>[18]</sup>,如图9所示,采用H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>与Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>在270℃下反应3 min形成固态PtNi<sub>3</sub>多面体,并在O<sub>2</sub>气氛下将Ni氧化腐蚀形成PtNi中间体,进一步脱Ni形成由Pt骨架构成的Pt<sub>3</sub>Ni纳米框架,高温退火后制得致密的Pt皮纳米框架。在测试条件为阴极载量0.035 mg-Pt/cm<sup>2</sup>、I/C = 0.8、H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>、80℃、150 kPa(abs)及100%RH的操作条件测试可看出,传统TKK 20%Pt/C催化剂在0.9 V下的质量活性为0.24 A/mg-Pt,比表面活性为0.45 mA/cm<sup>2</sup>-Pt,而PtNi纳米框架催化剂的质量活性为0.76 A/mg-Pt,比表面活性为2.60 mA/cm<sup>2</sup>-Pt。这是由于在相同的Nafion高分子添加剂下,PtNi纳米框架催化剂不易被Nafion薄膜包裹,电化学活性比表面成倍地提高,而且PtNi纳米框架催化剂具有气体传质的多维角度,不仅外部具有催化作用,而且在内部也产生催化作用。

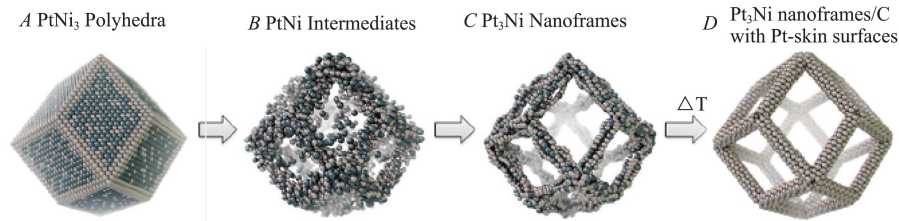


图9 PtNi框架结构催化剂

### 3.3 基于质子导体的有序化膜电极

为促进催化层中质子高效运输,具有质子电导功能的纳米线状材料也被尝试引入膜电极的制备工艺。Yu等<sup>[19]</sup>采用电化学阳极氧化法在钛片上制备了TiO<sub>2</sub>纳米管阵列(TNTs)的TiO<sub>2</sub>/Ti结构,如图10所示。然后在200~600℃及氢气气氛下进行退火,制得H-TNTs,通过SnCl<sub>2</sub>敏化和置换法在H-TNTs表面制备Pt-Pd颗粒,并将Pt-Pd-H-TNTs作为电极在燃料电池中测试,结果表明以Pt-Pd-H-TNTs作为阳极可获得最大功率密度500 mW/cm<sup>2</sup>,以Pt-Pd-H-TNTs作为阴极可获得88 mW/cm<sup>2</sup>的最大功率密度,燃料电池的功率可达到2.68 kW/gPt。以TNTs为载体的有序化催化层有利于反应气体快速传质,但TiO<sub>2</sub>材料属于电子绝缘体、质子的不良导体,

在提升性能的潜力方面有限。

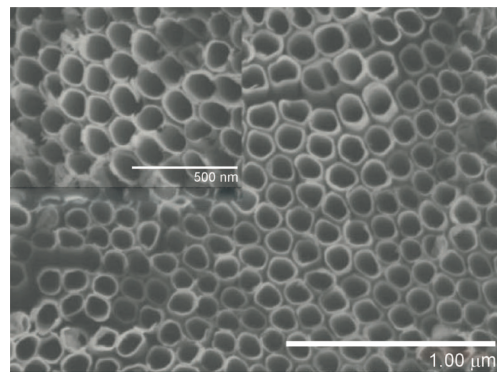


图10 H-TNTs的电镜扫描图像

在开发快质子导体纳米材料方面,近几年来有较大进展。2008年,Zhu<sup>[20, 21]</sup>与Wang<sup>[22]</sup>等通过阳极氧化铝模板负压抽滤法制得单根Nafion纳米线快质子导体。研究表明,单根Nafion纳米线具有超高质子传导率,对不同直径的纳米线做Nyquist阻抗谱分析,测得单根的Nafion纳米线的质子传导率比普通的商业化Nafion膜高3~4个数量级,并且发现在2.5 μm以上尺寸效应不是特别明显,在2.5 μm以下,随着直径的减小,质子传导率迅速增加。Zhu与Wang认为这是由于Nafion分子束在电纺丝过程中发生了择优取向,更有利于质子传递。最终利用单根纳米线做成纳米燃料电池(图11),并获得较好的性能:最高发电功率密度可达到35 W/cm<sup>2</sup>(200 mV @ 1.75 μA/μm<sup>2</sup> at 60°C)<sup>[22]</sup>。随后,2010年Dong等<sup>[23]</sup>报导了单根Nafion纳米线的质子传导率是传统Nafion膜的15倍左右,进一步证实Nafion纳米线是一种质子传导“超材料”。基于Nafion纳米线材的快质子传导功能,2014年清华大学核研院与汽车系利用Nafion纳米线的研究积累,首次合成出基于阵列Nafion纳米棒的新型有序化催化剂层<sup>[23]</sup>,200 nm直径的Nafion纳米棒有序化膜电极如图12所示,在线发电性能正在测

试之中。这一新型有序化膜电极具有以下特色:1) Nafion纳米棒在质子交换膜上原位生长制备而成,无需通过热压或转印到质子交换膜上,可以有效保持有序阵列的形貌,并将界面接触阻抗降低为零;2) 在Nafion纳米棒上沉积Pt颗粒催化层,同时兼备催化剂与电子传导相的功能;3) 催化层中Nafion纳米棒具有快质子传导功能,解决了长期存在的PEMFC催化层中质子高效有序传质问题,而且在低加湿甚至自增湿发电方面具有诱人前景。

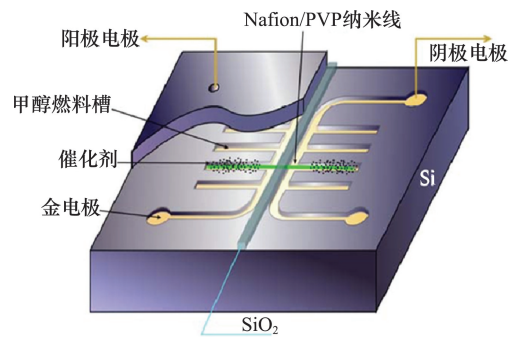


图11 纳米燃料电池结构示意图

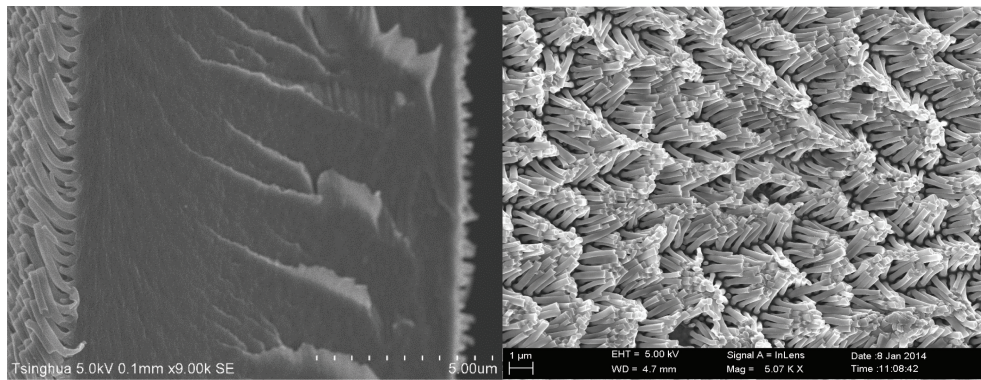


图12 Nafion纳米棒阵列膜电极SEM照片(长2 μm、直径200 nm)

#### 4 结论

膜电极的材料、结构及操作条件决定着其电化学性能。膜电极结构的有序化使得电子、质子、气体传质高效通畅,对提高发电性能和降低PGM的载量提供了新的解决方案。根据有序化膜电极的多相物质传输通道,可将有序化膜电极基本分为三类:基于碳纳米管阵列的有序化膜电极、基于Pt基薄膜催化剂的有序化膜电极和基于质子导体的有序化膜电极。3M公司基于Pt基薄膜的有序化膜电极是目前唯一可量产的有序化膜电极,目前,该膜电极在质子交换膜和气体扩散层的匹配上、Pt基合金的配方上都有了新进展:采用3M-S质子交换膜(14 μm, EW:725)、Pt<sub>3</sub>Ni<sub>7</sub>去合金结构NSTF阴极与2979气体扩散层进行集成,在90°C、背压50.64 kPa、氢气过量系数2、空气过量系数2.5及84°C露点加湿的测试条件下,膜电极性能达到了861 mW/cm<sup>2</sup> @ 0.692 V, PGM载量为0.118

mg<sub>PGM</sub>/cm<sup>2</sup>,成本降至5美元/kW。另外,膜电极的 $Q/\Delta T$ 值从2013年的1.9下降到1.45。膜电极的Pt载量、成本及 $Q/\Delta T$ 值方面已经达到美国DOE 2020年目标。

有序化膜电极无疑是下一代膜电极制备技术的主攻方向,在降低PGM载量的同时,还需要进一步考虑以下5方面的问题:1) 有序化膜电极对杂质很敏感,尤其是在低温下,需要开展材料优化和诊断研究以提高其耐受性;2) 通过材料优化、表征和建模,拓宽膜电极操作范围,以适应冷启动、变载等不同工况;3) 在催化层中引入快质子导体纳米结构,实现自增湿发电,降低整个燃料电池发电系统的成本;4) 低成本量产工艺开发,降低制作成本;5) 深入研究膜电极的质子交换膜、电催化剂和气体扩散层之间的相互配合关系及协同作用,通过技术集成创新以满足PEMFC商业化对高活性、高功率、长耐久性和低成本膜电极的需求。

参考文献(References)

- [1] 欧阳明高. 汽车新型能源动力系统技术战略与研发进展[J]. 内燃机学报, 2008, 26: 109-114.
- [2] 衣宝廉, 侯明, 明平文. 问道燃料电池[J]. 经济动向中国经济和信息化. 2014, 102: 49-51.
- [3] 王诚, 王树博, 张剑波, 等. 车用质子交换膜燃料电池材料部件[J]. 化学进展. 2015, 27(2/3): 310-320.
- [4] Sakae T, Hiroaki M, Yutaka U, et al. Catalytic activity of highly durable Pt/CNT catalysts covered with hydrophobic silica layers for the oxygen reduction reaction in PEFCs[J]. Journal of Physical Chemistry C. 2014, 118(2): 774-783.
- [5] 3M Company. High performance, durable, low cost membrane electrode assemblies for transportation applications[R]. Virginia: DOE, 2015.
- [6] Atsushi O, Tetsuya M, Kazuyuki S, et al. Analysis of proton exchange membrane fuel cell catalyst layers for reduction of platinum loading at Nissan[J]. Electrochimica Acta. 2011, 56(28): 10832-10841.
- [7] 刘锋, 王诚, 张剑波, 等. 质子交换膜燃料电池有序化膜电极[J]. 化学进展. 2014, 26(11): 1763-1771.
- [8] Tian Z, Lim S H, Poh C K, et al. A highly order-structured membrane electrode assembly with vertically aligned carbon nanotubes for ultra-low Pt loading PEM fuel cells[J]. Advanced Energy Materials. 2011, 1: 1205-1214.
- [9] Zhang W, Chen J, Minett A I, et al. Novel ACNT arrays based MEA structure-nano-Pt loaded ACNT/Nafion/ACNT for fuel cell applications [J]. Chemical Communications. 2010, 46: 4824-4826.
- [10] Murata S, Imanishi M, Hasegawa S, et al. Vertically aligned carbon nanotube electrodes for high current density operating proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of Power Sources. 2014, 253: 104-113.
- [11] Zhu S, Su C, Lehoczy S L, et al. Carbon nanotube growth on carbon fibers[J]. Diamond and Related Materials. 2003, 12: 1825-1828.
- [12] Gong Q, Li H, Wang X, et al. In situ catalytic growth of carbon nanotubes on the surface of carbon cloth[J]. Composites Science and Technology. 2007, 67: 2986-2989.
- [13] Dey N K, Hong E M, Choi K H, et al. Growth of carbon nanotubes on carbon fiber by thermal CVD using Ni nanoparticles as catalysts[J]. Procedia Engineering. 2012, 36: 556-561.
- [14] Debe M K, Atanasoski R T, Steinbach A J. Nanostructured thin film electrocatalysts- current status and future potential[J]. ECS Transactions. 2011, 41(1): 937-954.
- [15] Sinha P K, Gu Wenbin, Kongkanand A, et al. Performance of nano structured Thin Film(NSTF) electrodes under partially-humidified conditions[J]. Journal of The Electrochemical Society. 2011, 158(7): B831-B840.
- [16] Saha M S, Li Ruying, Cai Mei, et al. Nanowire-based three-dimensional hierarchical core/shell heterostructured electrodes for high performance proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of Power Sources. 2008, 185(2): 1079-1085.
- [17] Liang H, Cao X, Zhou F, et al. A free-standing Pt-nanowire membrane as a highly stable electrocatalyst for the oxygen reduction reaction[J]. Advance Materials. 2011, 23: 1467-1471.
- [18] Argonne National Laboratory. Nanosegregated cathode catalysts with ultra-low platinum loading[R]. Virginia: DOE, 2015.
- [19] Zhang C, Yu H, Li Y, et al. Supported noble metals on hydrogen-treated TiO<sub>2</sub> nanotube arrays as highly ordered electrodes for fuel cells[J]. ChemSusChem. 2013, 6: 659-666.
- [20] Pan C, Zhang L, Zhu J, et al. Surface decoration of anodic aluminium oxide in synthesis of Nafion®-115 nanowire arrays[J]. Nanotechnology. 2007, 18(1): 015302.
- [21] Zhang L, Pan C, Zhu J. Growth mechanism and optimized parameters to synthesize Nafion-115 nanowire arrays with anodic aluminium oxide membranes as templates[J]. Chinese Physics Letters. 2008, 25(8): 3056-3058.
- [22] Pan C, Wu H, Wang C, et al. Nanowire-based high-performance "micro fuel cells": One nanowire, one fuel cell[J]. Advance materials. 2008, 20: 1644-1648.
- [23] Dong B, Gwee L, Cruz D S-D L, et al. Super proton conductive high-purity nafion nanofibers[J]. Nano Letters. 2010, 10: 3785-3790.

## Progress of membrane electrode assembly technology for proton exchange membrane fuel cell

WANG Cheng<sup>1</sup>, ZHAO Bo<sup>2</sup>, ZHANG Jianbo<sup>3</sup>

1. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China

2. Global Energy Interconnection Research Institute, Beijing 102209, China

3. State Key Laboratory of Automotive Safety and Energy, Tsinghua University, Beijing 100084, China

**Abstract** Membrane electrode assembly is a key component for multiphase mass transport and electrochemical reaction, which determines the performance, durability and cost of proton exchange membrane fuel cell. In this paper, the current technology status and commercial targets for membrane electrode assembly are analyzed. After the two traditional manufacturing methods, the third generation ordered membrane electrode assembly has attracted great research interest in the fuel cell development. The latest progress of the ordered membrane electrode assembly with ultra-low Pt loading in recent years is introduced in detail. Currently the best ordered membrane electrode assembly with 0.118 mg/cm<sup>2</sup> Pt total loading can achieve the performance of 861 mW/cm<sup>2</sup> @ 0.692 V, 0.137 g/kW and cost of \$5/kW, the  $Q/\Delta T$  value also reaches 1.45. From the viewpoint of reducing the Pt content and reducing the cost of the fuel cell power generation system, the ordered membrane electrode assembly with the function of self-humidification is an important direction in the next generation membrane electrode assembly development.

**Keywords** fuel cell; membrane electrode assembly; nanowire; nanotube; nanostructured thin film

(编辑 田恬)