

# 燃料电池自增湿膜电极的制备及其性能研究

黎杰鑫, 邹家明, 侯三英\*, 朱春霞, 廖开发, 乔文雄, 彭海宁, 杜可杰, 刘黎  
(南华大学化学化工学院, 湖南 衡阳 421001)

**摘要:** 通过向阳极催化层中添加高分子化合物亲水剂, 制备了一种具有自增湿能力的膜电极。考察了亲水性高分子化合物的种类、相对湿度(RH)以及电池温度对膜电极自增湿性能的影响, 并初步探索了膜电极的自增湿机理。结果表明, 以羧甲基纤维素(CMC)为保水剂的膜电极表现出最好的低湿度性能; 膜电极的自增湿性能受相对湿度影响不大, 但随着温度的升高, 其性能先升高后降低; 在电池温度为60℃、20% RH、206 kPa条件下, 以羧甲基纤维素为保水剂的膜电极在0.6 V的电流密度为900 mA/cm<sup>2</sup>, 是空白膜电极的1.8倍。

**关键词:** 燃料电池; 增湿; 电化学; 低湿度; 高分子化合物

**中图分类号:** TH3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2020)05-0143-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.05.032

## Preparation of self-humidifying membrane electrode assembly for fuel cell and performance study

LI Jie-xin, ZOU Jia-ming, HOU San-ying\*, ZHU Chun-xia, LIAO Kai-fa, QIAO Wen-xiong, PENG Hai-ning, DU Ke-jie, LIU Li

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China)

**Abstract:** A self-humidifying membrane electrode assembly (MEA) is successfully prepared through adding hydrophilic macromolecular compound into the catalyst layer of anode. The effects of the variety of hydrophilic macromolecular compound, relative humidity (RH) and cell temperature on the self-humidifying performance of the MEA are investigated, and its self-humidifying mechanism is explored primarily. The results show that the self-humidifying MEA prepared by using carboxymethyl cellulose (CMC) as hygroscopic agent exhibits the best low humidity performance; RH has little influence on MEA's self-humidifying performance. The current density of CMC-containing MEA can reach 900 mA·cm<sup>-2</sup> at 0.6 V, 1.8 times that of blank MEA when RH is 20%, the temperature and pressure of the cell is 60℃ and 206 KPa, respectively.

**Key words:** fuel cell; humidification; electrochemistry; low humidity; macromolecular compound

质子交换膜燃料电池膜电极主要由阴阳极催化层、质子交换膜和阴阳极气体扩散层组成, 其性能的好坏严重影响整个电池的性能<sup>[1-6]</sup>。然而, 通过Nafion膜和催化层中的全氟磺酸树脂来传导质子的条件是必须在水充足的环境中进行, 当膜电极处于缺水状态时, 质子交换膜和催化层中全氟磺酸树脂的质子传导能力会急剧下降或失去传导能力<sup>[7-10]</sup>。为了使进入电池前的反应气体增湿, 在燃料电池系统中增设增湿系统, 可以确保膜电极维持在一种较好的水合状态, 但是, 增湿系统的附加不仅使燃料电池系统变得十分复杂, 而且增加了能耗和成本。因此, 研发免增湿(自增湿)膜电极, 使膜电极能在低湿度条件下正常运行, 近年来已成为燃料电池领域的研究热点。

目前, 国内外许多学者开展了大量的工作来研究自增湿膜电极, 主要包括构筑自增湿复合膜和自增湿催化剂/催化层等<sup>[11-30]</sup>。构筑自增湿复合膜是最有效的增湿方式, 如Watanabe等<sup>[11]</sup>提出在质子交换膜中引入亲水性氧化物(如SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>等)可以有效提高复合膜的自增湿能力。随后他们发现同时在质子交换膜引入Pt颗粒和亲水性氧化物能够进一步提高复合膜自增湿性能, 但是, 亲水性氧化物不具备质子传到能力, 同时Pt颗粒的引入会造成短路现象。构筑自增湿催化层或自增湿催化剂可以有效促进电池中阴极侧电化学反应生成的水向阳极侧的反扩散, 从而提高膜电极的自增湿性能。Jung等<sup>[18]</sup>通过把亲水性氧化物SiO<sub>2</sub>加入到催化层来制备自增湿催化层, 研究氧化物的形态和添加量对电池性

收稿日期: 2019-07-09; 修回日期: 2020-03-08

基金项目: 湖南省教育厅青年项目(18B275); 南华大学研究性学习和创新性实验计划校级项目(2018XJXZ333)

作者简介: 黎杰鑫(1998-), 男, 大学, 2889787617@qq.com; 侯三英(1989-), 女, 博士, 讲师, 研究方向为能源化工, 通讯联系人, tsysyng@163.com。

能的影响,研究发现在催化层添加 40% 更小粒径的  $\text{SiO}_2$  能够进一步提高电池的低湿度性能。Chao 等<sup>[20]</sup>通过在催化层中添加亲水性物质  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  来提高燃料电池的低湿度性能。结果表明,在阳极添加 10%  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的膜电极在电池温度为  $65^\circ\text{C}$ 、不同相对湿度下的电池性能基本保持一致。这是由于  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  颗粒表面含有 Lewis 酸点,可以与水分子上的羟基结合并锁住水分子,从而使膜电极处于润湿状态。Liang 等<sup>[22]</sup>研究发现,亲水性有机高分子聚合物 PVP 在催化层中的引入能够显著提高膜电极的高温低湿度性能,这是因为 PVP 具有良好的亲水性能和吸附性能,不仅能使阳极催化层锁住水分,同时还能促进阴极生成的水向阳极的反扩散,进而提高阳极侧的润湿性能。

笔者采用亲水性高分子化合物作为亲水剂,添加到阳极催化层中制备自增湿膜电极。考察了添加不同类型高分子化合物、电池相对湿度和电池温度对电池性能的影响,并对其自增湿机理进行了初步探索。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 膜电极的制备

采用光照下直接涂装技术制备膜电极<sup>[31]</sup>。首先对 Nafion 212 膜进行预处理。将 Nafion 212 膜依次用 5%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、蒸馏水、0.5 mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和蒸馏水在  $80^\circ\text{C}$  的条件下分别处理 1 h。将 4100 Pt/C (40% Pt, Johnson Matthey 公司生产) 催化剂、一定量的亲水性高分子化合物、Nafion 树脂 (5% Nafion 溶液) 与异丙醇溶液混合,超声 40 min 使其混合均匀,得到的催化层浆料作为阳极。然后,将混合均匀的催化剂浆液在光照条件下直接喷涂到已处理的 Nafion 212 膜的一侧形成阳极催化层,阳极催化层浆料与阴极催化层浆料的唯一差别就是阳极催化层浆料添加了亲水性高分子化合物。阳极和阴极催化层 Pt 载量分别为  $0.1\text{ mg}/\text{cm}^2$  和  $0.2\text{ mg}/\text{cm}^2$ , Nafion 质量占总质量的 28%。

### 1.2 接触角测试

利用表面接触角测试仪 (Dataphysics OCA40 Micro, 德国德菲生产) 测试阳极催化层的接触角大小。首先将喷涂好阳极催化层的膜电极固定在样品台上,然后在阳极催化层表面滴水即可得到。接触角可在  $0\sim 180^\circ$  进行测量,且其测量的精度为  $\pm 0.1^\circ$ 。

### 1.3 单电池性能测试

利用美国 Arbin 公司生产的燃料电池测试系统

Arbin 对膜电极的单电池性能进行测定。测试前,将纯氢气 ( $200\text{ cm}^3/\text{min}$ ) 和空气 ( $600\text{ cm}^3/\text{min}$ ) 分别通入阳极侧和阴极侧。首先,将膜电极处于电池温度为  $70^\circ\text{C}$ , 在氢气和空气加湿罐温度为  $70^\circ\text{C}$ 、背压为 206 kPa 条件下活化 5 h; 然后将电池温度设为  $60^\circ\text{C}$ 、背压为 206 kPa, 通过改变阴极和阳极侧加湿罐的温度来控制相对湿度的大小,从而测定对应条件下的膜电极自增湿性能。膜电极的活性面积为  $5\text{ cm}^2$ 。

## 1.4 电化学测试

利用电化学阻抗波谱 (EIS) 分析膜电极的电化学特性,通过 Zahner IM6e 电化学工作站 (Zahner, 德国生产),用 EIS 表征不同的状态下电池的电阻。表征时,电池电压设为 0.8 V,加上 5 mV 扰动电压,频率范围设置为 0.1~1 000 Hz。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 阳极添加不同亲水性高分子化合物膜电极的接触角测试

添加不同亲水性高分子化合物的膜电极的接触角测试结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,添加亲水性高分子化合物膜电极的接触角都比空白膜电极的小,其中添加羧甲基纤维素 (CMC) 膜电极的接触角最小,说明添加亲水性高分子后膜电极的润湿程度有所改善。空白膜电极、添加乙基纤维素 (EC) 膜电极、壳聚糖 (CS) 膜电极和羧甲基纤维素 (CMC) 膜电极的接触角分别为  $136.1^\circ$ 、 $127.4^\circ$ 、 $125.5^\circ$  和  $121.7^\circ$ 。

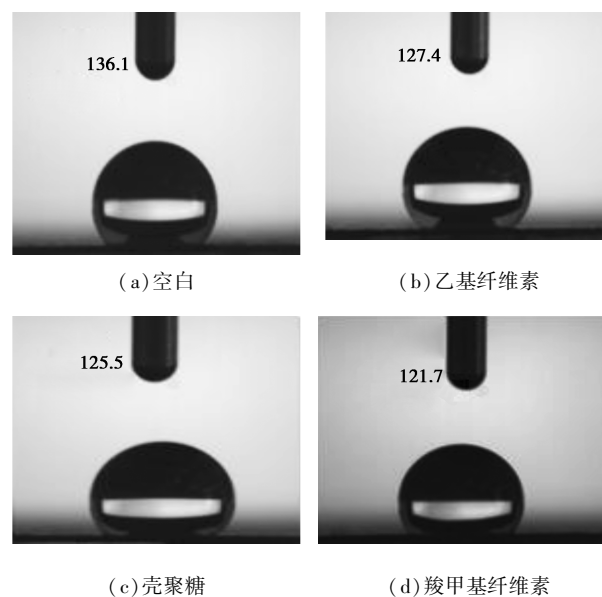
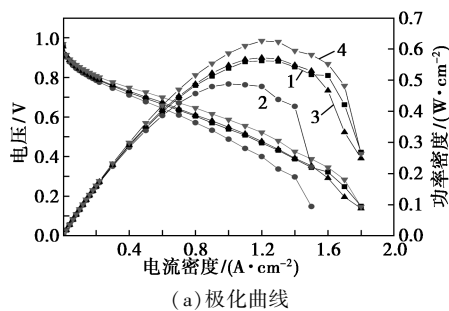


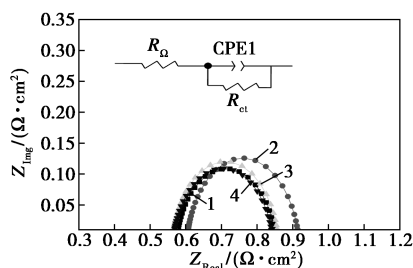
图 1 不同亲水性高分子化合物的膜电极的接触角测试结果

## 2.2 不同自增湿膜电极在完全增湿(100% RH)下的性能

在电池温度为 60℃、背压为 206 kPa、完全增湿条件下,不同膜电极的极化曲线和阻抗图如图 2 所示。由图 2(a)中可以看出,在阳极催化层添加 CMC 膜电极表现出最好的电池性能;添加 CS 膜电极的性能与没有添加 CS 膜电极相当;添加 EC 膜电极的电池性能最低,这与 EC 的本身性质有关。为了深入探究不同膜电极的性能差异,测试了电池在 0.8 V 下的电化学阻抗。由图 2(b)中可以看出,添加 CMC 的膜电极表现出最小的电阻;添加 EC 的膜电极表现出最大的欧姆阻抗( $R_{\Omega}$ )和电荷转移电阻( $R_{ct}$ )。该结果与上述电池性能结果相匹配。结果表明,添加 CMC 或 CS 对膜电极在 100% RH 条件下的性能没有负作用。



(a) 极化曲线



(b) 原位阻抗谱图

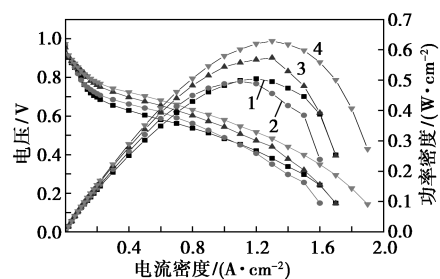
1—空白;2—乙基纤维素;3—壳聚糖;4—羧甲基纤维素

图 2 不同膜电极的(100% RH)的极化曲线和原位阻抗谱图

## 2.3 不同自增湿膜电极在低湿度(20% RH)下的性能

在电池温度为 60℃、20% RH 下,阳极催化层添加不同亲水性高分子化合物膜电极的电池性能如图 3 所示。从图 3 中可以看出,添加了亲水性高分子化合物的膜电极比空白膜电极具有更优异的低湿度效果,其中在阳极添加 CMC 的膜电极表现出最好的低湿度性能,这是因为在低湿度条件下,添加在阳极催化层中的亲水性高分子化合物作为亲水剂,能提高其保水性能,从而防止阳极催化层中的水分流失,

同时也能够促使阴极反应得到的水迅速以反扩散的形式扩散到阳极,为阳极催化层提供足够的水分,从而提高电池的低湿度性能。不同膜电极在 0.6 V 下的电流密度如表 1 所示。从表 1 中可以看出,空白膜电极在 0.6 V 下的电流密度为 500 mA/cm<sup>2</sup>,在阳极催化层添加 CMC 的膜电极在 0.6 V 的电流密度高达 900 mA/cm<sup>2</sup>,EC 膜电极和 CS 膜电极在 0.6 V 的电流密度分别为 700 mA/cm<sup>2</sup> 和 800 mA/cm<sup>2</sup>。由以上结果可知,在阳极催化层添加 CMC 膜电极的自增湿性能最高。因此在后续的工作中,将以 CMC 为亲水剂添加到阳极催化层制备增湿膜电极,并进一步对其进行研究。



1—空白;2—乙基纤维素;3—壳聚糖;4—羧甲基纤维素

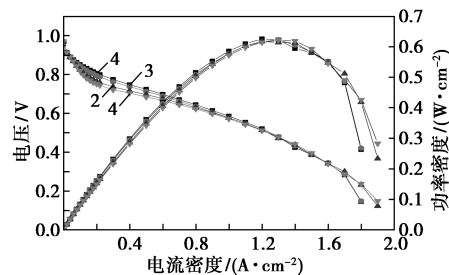
图 3 不同膜电极的极化曲线

表 1 不同膜电极在 0.6 V 下的电流密度

膜电极	空白	乙基纤维素	壳聚糖	羧甲基纤维素
0.6 V 下的电流密度/(A·cm <sup>-2</sup> )	0.5	0.7	0.8	0.9

## 2.4 相对湿度对膜电极自增湿性能的影响

在电池温度为 60℃、206 kPa 下,CMC 自增湿膜电极在不同相对湿度下的极化曲线如图 4 所示。从图 4 中可以看出,在低电流密度区,自增湿膜电极的电池性能与相对湿度的大小成正相关系,即相对湿度降低,电池性能下降。这是因为随着相对湿度的降低,通入到电池内部的气体润湿程度不够,阴极反



1—20%;2—37%;3—62%;4—100%

图 4 添加 CMC 的自增湿膜电极在不同相对湿度下的电池性能

应生成的水也有限,膜电极的润湿程度不足;在高电流密度区,电池的低湿度性能又增加,这是由于在高电流密度区,电化学反应较快,阴极电化学反应产生的水分较多,添加 CMC 能够促使阴极水反扩散到阳极,使膜电极具备自增湿能力,从而促进膜电极性能的回升。

### 2.5 电池温度对自增湿膜电极的性能影响

在 206 kPa、20% RH 下,CMC 自增湿膜电极在不同电池温度下的性能关系图如图 5 所示。由图 5 中可以看出,在低电流密度区域,电池性能随着电池温度的升高稍微呈现递减趋势,这主要是因为湿度低的条件下,随着气体进入到膜电极中的水量不足,又加上在阴极得到的水在高温条件下很快挥发,从而用于反扩散的水含量不足以润湿膜电极,从而导致高温低湿度条件下电池性能的降低。Vengatesan 等<sup>[32]</sup>也报道了相似的结果。在大电流密度区,电池温度的提高对电池性能的改善起到了正面效应。在 20% RH 低湿度条件下,膜电极在电池温度为 60℃ 的性能(900 mA/cm<sup>2</sup>)稍微优于 50℃ 的性能(800 mA/cm<sup>2</sup>);且好于电池温度为 65℃ 的电池性能(700 mA/cm<sup>2</sup>)。这是因为合适的电池温度有利于电化学反应的发生,同时会加速质子的传导;但温度过高会加速水的蒸发,反扩散的水分减少,膜电极将处于缺水状态,从而导致电池在高温低湿度条件下的性能下降。

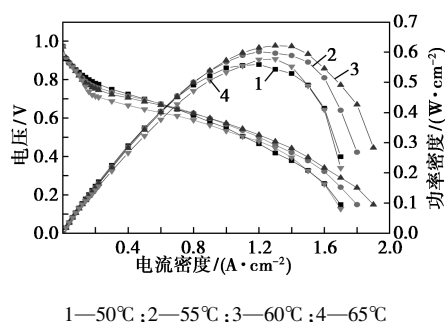


图 5 添加 CMC 的自增湿膜电极在不同电池温度下的低湿度性能

### 2.6 机理初探

在阳极催化层添加羧甲基纤维素(CMC)自增湿膜电极具有良好的自增湿性能,但是 CMC 作为亲水剂添加到阳极催化层,其在完全增湿条件下能够促进阴极的水的反扩散,防止阴极水淹,从而提高电池性能;在低湿度时能够维持膜电极中的水平衡,从而改善膜电极的自增湿能力。膜电极的自增湿机理如图 6 所示,引入到阳极催化层的亲水性物质可以作为膜电极中水分子的传输链,在低湿度条件下,

CMC 可以锁住阳极催化层中的水分,锁住的水分子与质子结合传输到阴极,与阴极的氧气反应产生水;CMC 的添加同时可以促进阴极水反扩散到阳极并锁住水分子,使膜电极具有自增湿能力,从而提高膜电极的自增湿性能。

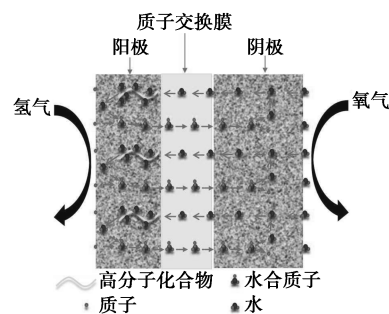


图 6 阳极催化层添加高分子化合物的自增湿膜电极机理

## 3 结论

采用高分子化合物作为亲水剂添加到阳极催化层可以构筑性能优良的自增湿膜电极。与普通膜电极相比,该电极拥有更优异的性能。其中,在催化层中引入羧甲基纤维素制备的膜电极在高温低湿度下表现出优异的电池性能:当电池温度为 60℃、20% RH 时,自增湿膜电极仍表现出良好的自增湿能力,在 0.6 V 下的电流密度高达 900 mA/cm<sup>2</sup>。因此,羧甲基纤维素具有保水作用,将其添加在阳极催化中,能够锁住阳极催化层中的水并加速阴极水的反扩散,改善膜电极的水合状态,从而提高湿膜电极的高温低湿度性能。

### 参考文献

- [1] Zhang H, Shen P K. Recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells[J]. Chemical Reviews, 2012, 112: 2780-2832.
- [2] Daud W R W, Rosli R E, Majlan E H, et al. PEM fuel cell system control: A review[J]. Renewable Energy, 2017, 113: 620-638.
- [3] Wang Y, Chen K S, Mishler J, et al. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research[J]. Applied Energy, 2011, (88): 981-1007.
- [4] Yuan X Z, Li H, Zhang S, et al. A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability test protocols[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(22): 9107-9116.
- [5] Bruijn F A D, Dam V A T, Janssen G J M. Review: Durability and degradation issues of PEM fuel cell components[J]. Fuel Cells, 2010, 8(1): 3-22.
- [6] Peighambari S J, Rowshanzamir S, Amjadi M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications[J]. Interna-

- tional Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(17): 9349–9384.
- [7] Nasef M M, Aly A A. Water and charge transport models in proton exchange membranes: An overview [J]. Desalination, 2012, 287: 238–246.
- [8] Zhang G, Jiao K. Multi-phase models for water and thermal management of proton exchange membrane fuel cell: A review [J]. Journal of Power Sources, 2018, 391: 120–133.
- [9] Li H, Tang Y, Wang Z, *et al.* A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell [J]. Journal of Power Sources, 2008, 178: 103–117.
- [10] 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.
- [11] Watanabe M, Uchida H, Emori M. Polymer electrolyte membranes incorporated with nanometer-size particles of Pt and/or metal-oxides: Experimental analysis of the self-humidification and suppression of gas-crossover in fuel cells [J]. J Phys Chem B, 1998, 102: 3129–3137.
- [12] Yang H N, Cho S H, Kim W J. The preparation of self-humidifying Nafion/ various Pt-containing SiO<sub>2</sub> composite membranes and their application in PEMFC [J]. Journal of Membrane Science, 2012, 421–422: 318–326.
- [13] Zhang Y F, Wang S J, Xiao M, *et al.* The silica-doped sulfonated poly (fluorenyl ether ketone) s membrane using hydroxypropyl methyl cellulose as dispersant for high temperature proton exchange membrane fuel cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34: 4379–4386.
- [14] Hagihara H, Uchida H, Watanabe M. Preparation of highly dispersed SiO<sub>2</sub> and Pt particles in Nafion<sup>®</sup> 112 for self-humidifying electrolyte membranes in fuel cells [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51: 3979–3985.
- [15] Lee C, Park J, Jeon Y, *et al.* Phosphate-modified TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> nanofibrous web composite membrane for enhanced performance and durability of high-temperature proton exchange membrane fuel cells [J]. Energy & Fuels, 2017, 31: 7645–7652.
- [16] Yang J, Shen P K, Varcoe J, *et al.* Nafion/polyaniline composite membranes specifically designed to allow proton exchange membrane fuel cells operation at low humidity [J]. Journal of Power Sources, 2009, 189: 1016–1019.
- [17] Senthil Velan V, Velayutha G, Hebalkar N, *et al.* Effect of SiO<sub>2</sub> additives on the PEM fuel cell electrode performance [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36: 14815–14822.
- [18] Jung U H, Park K T, Park E H, *et al.* Improvement of low-humidity performance of PEMFC by addition of hydrophilic SiO<sub>2</sub> particles to catalyst layer [J]. Journal of Power Sources, 2006, 159: 529–532.
- [19] Chao W K, Huang R H, Hhuang C J, *et al.* Effect of hygroscopic platinum/titanium dioxide particles in the anode catalyst layer on the PEMFC performance [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2010, 157: B1012.
- [20] 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  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles into the catalyst layer [J]. Journal of Power Sources, 2008, 185: 136–142.
- [21] Han M, Chan S, Jiang S. Investigation of self-humidifying anode in polymer electrolyte fuel cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32: 385–391.
- [22] Liang H, Zheng L, Liao S. Self-humidifying membrane electrode assembly prepared by adding PVA as hygroscopic agent in anode catalyst layer [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37: 12860–12867.
- [23] Jung C Y, Yi J Y, Yi S C. On the role of the silica-containing catalyst layer for proton exchange membrane fuel cells [J]. Energy, 2014, 68: 794–800.
- [24] Choi I, Lee H, Lee K G, *et al.* Characterization of self-humidifying ability of SiO<sub>2</sub>-supported Pt catalyst under low humidity in PEMFC [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 168–169: 220–227.
- [25] Yim S D, Sohn Y J, Park S H, *et al.* Fabrication of microstructure controlled cathode catalyst layers and their effect on water management in polymer electrolyte fuel cells [J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(25): 9064–9073.
- [26] Hung T F, Liao S H, Li C Y, *et al.* Effect of sulfonated carbon nanofiber-supported Pt on performance of Nafion<sup>®</sup>-based self-humidifying composite membrane for proton exchange membrane fuel cell [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196: 126–132.
- [27] Noto V D, Bettiol M, Bassetto F, *et al.* Hybrid inorganic-organic nanocomposite polymer electrolytes based on Nafion and fluorinated TiO<sub>2</sub> for PEMFCs [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(7): 6169–6181.
- [28] Zheng L, Zeng Q, Liao S, *et al.* Highly performed non-humidification membrane electrode assembly prepared with binary RuO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> oxide supported Pt catalysts as anode [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37: 13103–13109.
- [29] Inoue N, Uchida M, Watanabe M, *et al.* SiO<sub>2</sub>-containing catalyst layers for PEFCs operating under low humidity [J]. Electrochemistry Communications, 2012, 16: 100–102.
- [30] Herrero M, Martos A M, Varez A, *et al.* Synthesis and characterization of polysulfone/layered double hydroxides nanocomposite membranes for fuel cell application [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39: 4016–4022.
- [31] Xu L M, Liao S J, Yang L J, *et al.* Investigation of a novel catalyst coated membrane method to prepare low-platinum-loading membrane electrode assemblies for PEMFCs [J]. Fuel Cells, 2009, 9: 101–105.
- [32] Vengates S, Kim H, Lee S, *et al.* High temperature operation of PEMFC: A novel approach using MEA with silica in catalyst layer [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33: 171–178. ■