离聚物在质子交换膜燃料电池膜电极中的应用进展

梁铄^{1,2}, 吴亮^{1*}, 徐铜文^{1*}

1. 中国科学技术大学化学与材料科学学院, 中国科学院软物质化学重点实验室, 能源材料化学协同创新中心, 合肥 230026

2. 淮南师范学院化学与材料工程学院, 淮南 232038

*通讯作者, E-mail: liangwu8@ustc.edu.cn; twxu@ustc.edu.cn

收稿日期: 2018-03-14; 接受日期: 2018-05-11; 网络版发表日期: 2018-08-09

摘要 离聚物是质子交换膜燃料电池(PEMFC)膜电极(MEA)中的重要组成部分之一. 它不仅作为将质子和水从阳极转移到阴极的离子交换膜, 更重要的是还在催化剂层中起黏合剂、气体输送和质子传递的作用. 本文分析了膜电极催化剂层中离聚物的特点和所起的关键作用, 重点强调了离聚物在催化剂墨水和催化剂层中的微观结构及其与催化剂层中其他组成的相互影响. 该综述对于低成本的新型无氟离聚物的设计和功能化具有重要意义, 以期最终能取代价格昂贵的全氟磺酸(PFSA)离聚物.

关键词 离聚物, 质子交换膜燃料电池, 膜电极, 催化剂层

1 引言

随着化石能源的逐渐枯竭以及人类对环境保护的日益重视, 新能源技术逐步走入人们的视野. 氢能作为新能源家族的一员, 以其零排放的特点愈发受到各国政府和学者的青睐. 燃料电池以氢气作为能源, 是当今清洁能源解决方案中的关键技术, 并且以其无与伦比的高效性和环保性被设想为未来车辆的终极动力源. 目前, 燃料电池已经作为汽车电源、固定电源等技术领域的电源转换器而受到极大关注. 近十年来, 由于材料科学的迅猛发展, 燃料电池的功率密度得到大幅度提高, 成本得到大幅度降低, 促使其得到了更多关注. 在材料科学中, 纳米技术及纳米分析技术的发展促进了具有受控纳米结构材料的理论设计, 这也使得

燃料电池技术所依赖的材料得到进一步的发展^[1].

燃料电池是一种将燃料的化学能直接转化为电能 的电化学装置. 质子交换膜燃料电池(PEMFC)是其中研究和使用的最多的燃料电池之一. 图1显示了PEMFC的装置结构. PEMFC通常由两个双极板、两块气体扩散层、两个催化剂层和一张质子交换膜组成. 两块双极板的作用是将气态反应物引入到催化剂层, 并收集产生的电流, 最终排出产物水; 两块气体扩散层(GDL)负责传输气态反应物, 传导电子并辅助水管理; 两个催化剂层(CL, 碳载铂)是发生电化学反应的场所; 质子交换膜(PEM)起到传输质子并阻止电子传导的作用. PEM、CLs和GDLs的集合体被称为膜电极(MEA). PEMFC的工作原理如下:

在PEMFC中, 来自阳极的燃料(纯氢或富氢气体

引用格式: Liang X, Wu L, Xu T. Role of ionomer in membrane electrode assembly for proton exchange membrane fuel cells. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 1040–1057, doi: 10.1360/N032018-00048

图 1 质子交换膜燃料电池的结构和工作示意图(网络版彩图)

Figure 1 Illustration of a PEMFC showing the single cell structure and operation (color online).

混合物)中的氢被氧化成质子作为电荷载体:

质子通过电解质传输到达阴极, 并与阴极处的氧气反应形成水和一些废热:

电子通过双极板输送到外电路形成回路。

燃料电池最突出的优点是效率高(标准状态下理论热力学效率为83%, 实际堆叠效率为50%~60%, 远高于热机效率(20%~40%))、环保(水是唯一的副产品, 对环境没有任何负面影响)、操作温度低于100℃、启动能耗小且易于操作、使用寿命长^[2]。如今, 燃料电池技术已经商业化, 且即将有大规模商业化的趋势, 如丰田、奥迪等汽车品牌已经逐步推出燃料电池汽车。但是一些汽车厂商认为目前的设备还不够耐用、成本仍旧较高, 不具备全面推广的竞争力。燃料电池技术如果想与现今的燃气机技术竞争, 就必须进一步降低成本。根据美国能源部的推算, 汽车燃料电池系统必须达到30美元/千瓦的成本目标、具有5000 h的使用寿命、并以60%的燃料效率运行, 才具有与传统燃气机竞争的

优势。目前, PEMFC的单电池性能基本能满足商业化应用, 文献报道的最高单电池能量密度可以达到1.5~2.0 W/cm², 但是在使用寿命方面还需提高, 燃料电池在可移动设备中的寿命仅为3000~4000 h。为了解决燃料电池成本高和寿命低的问题, 燃料电池的材料化学必须显著提高^[3]。

膜电极是燃料电池的核心部件, 优化膜电极结构是解决燃料电池现存问题的有效途径。首当其冲的是燃料电池催化剂材料的改性。由于金属Pt对氢气和氧气都具有非常好的催化活性和催化稳定性, 因此其广泛应用于燃料电池中。但是金属Pt不但价格昂贵, 而且全球储量有限, 不能满足燃料电池在汽车领域中的应用, 因此催化剂问题是制约燃料电池发展的重要因素之一。为了降低金属Pt带来的高成本, 学者们提出了两种策略: 一种是通过设计具有增强活性和高利用率的Pt基催化剂来降低Pt的使用量进而降低电池成本, 二是使用其他贵金属或非贵金属催化剂完全替代Pt^[4]。

此外, 质子交换膜也受到了广泛关注, 涉及两部分内容: 首先是对最初使用的全氟磺酸离聚物膜(PFSA)的改进; 其次是烃类离聚物膜的设计和开发。目前, PFSA离聚物膜是市场上可以买到的最稳定和最可靠的燃料电池隔膜。其中, 使用最多的PFSA离聚物膜是长侧链(LSC) PFSA离聚物膜(如Nafion®系列), 并且也已经报道了关于这些特定离聚物的结构和性质的关系^[5,6]。尽管PFSA离聚物占据现今PEMFC膜的主要市场, 但其依赖于氟化学, 大大提高了离聚物膜的制作成本, 而且PFSA离聚物膜对反应气体的高渗透性以及温度和湿度的敏感性也大大限制了其发展。为此, 也有很多研究是针对烃类离聚物膜的设计和开发^[7-9]。

虽然催化剂和质子交换膜是PEMFC膜电极中的重要组成部分和主要成本来源, 但是催化剂层中的三相结构对于催化反应同样起着至关重要的作用。通过优化膜电极结构, 可以降低催化剂的用量并提高催化剂在电池中的稳定性, 进而提高电池寿命, 最终降低电池的使用成本。为此, 众多学者针对催化剂层的结构问题进行了研究。在膜电极中, 催化剂层是电极反应的主要场所, 是燃料和氧化剂转化为产物的区域, 它不仅包括催化剂, 还包括离聚物和催化剂载体等。在催化剂层中不仅涉及质子传递, 还涉及气体输送、电子转移等一系列问题。这些问题都大大影响着催化剂的活性和利用率。如果不能解决好反应气体输送、

质子传递和电子转移的协同问题, 即使提高催化剂和质子交换膜的性能, 也无法最终提高PEMFC的性能. 因此, 本综述并不单纯讨论催化剂和离聚物膜, 而是重点关注催化剂、载体和离聚物间的相互作用以及这种相互作用对催化剂层性能的影响. 主要讨论了以下问题: 影响催化剂墨水中离聚物聚集的因素有哪些? 离聚物在催化剂墨水中的聚集如何影响催化剂层结构? 离聚物的非均匀分布对催化剂层的影响? 催化剂和载体如何与离聚物相互作用以影响催化剂层的结构和性能? 离聚物对燃料电池的传质性能有多重要? 如何衡量催化剂层中离聚物的相关性质?

2 催化剂层在燃料电池膜电极中的重要作用

催化剂层是燃料电池膜电极的重要组成部分之一, 是发生电极反应的重要场所. 要想在催化剂层中保持良好、稳定的电极反应, 必须同时满足以下条件: 反应气体在催化剂层中能快速到达催化位点; 质子能从催化剂层与质子交换膜的界面快速到达催化位点; 电子能通过导电介质迅速进入外电路; 产物水能及时从催化剂层中排出. 如果其中一点不能满足, 就会影响到其他几点, 从而导致电极反应的中断或者降低电极反应速率. 例如, 在高电流密度下, 阴极会生成大量水, 如果不及时排出则会发生水淹, 使得反应气体的传输路径被水堵塞, 导致气体无法准确输送到催化位点, 反应中断^[10]. 因此, 制备性能优异的催化剂层对提高催化剂的利用率和电池能量密度至关重要.

2.1 燃料电池膜电极中催化剂层结构的发展历程

催化剂层介于质子交换膜和气体扩散层之间, 一般厚度为5~10 μm , 这种厚度的不均匀性经常会导致气体和质子在催化剂层中的传递不均匀性, 从而造成催化剂层上不同位置的反应速率不均匀, 最终降低催化剂的利用率. 为了解决催化剂层中遇到的各种传递问题, 在过去的100多年间, 催化剂层的结构被不断改进(图2)^[2]. 从纯铂电极到具有较高比表面积的铂黑, 再到利用高比表面积的碳载铂代替铂黑, 使得铂在催化剂层中的用量被不断降低. 自20世纪中叶, 研究者通

过将离聚物(杜邦公司的Nafion®聚合物)加入到催化剂层来提高质子传导率, 更进一步地加快了电极反应速率, 使得Pt负载量逐渐降低至几毫克/立方厘米. 随后, 研究者又通过逐步改进离聚物的结构并控制离聚物在催化剂层中的形态, 使得Pt负载量从几毫克/平方厘米降低到0.2 mg/cm^2 以下, 与此同时电池能量密度也得到了改善^[11]. 这种将离聚物加入到催化剂墨水中的方法会使得离聚物扩展到催化剂层中的3-D反应区, 加大质子传导率, 提高催化剂利用率, 进而增强电池性能^[12,13].

离聚物对催化剂材料的包裹代表了质子交换膜燃料电池催化剂层发展的里程碑. 离聚物通常在溶液中与负载型催化剂结合形成催化剂墨水分散体, 并沉积在膜或气体扩散层上形成催化剂层^[14]. 催化剂层中, 离聚物起到黏合剂的作用, 促进了氧还原反应(ORR)和氢氧化反应(HOR)所必需的质子运输, 大大提高了催化剂的利用率. 离聚物暴露于进入催化剂层的反应气体、水、催化剂和载体中, 并与膜接触, 能在催化剂层和膜之间的质子传递中起关键作用.

现在, 最先进的膜电极组件大都利用全氟磺酸(PFSA)离聚物. 然而, 使用PFSA离聚物会使得催化层中的铂回收再循环变得复杂. 此外, 还有人认为PFSA离聚物由于形成降解产物HF会在燃料电池操作期间促使Pt从碳载体上脱离. 因此, 为了避免这类问题的出现, 烃类离聚物(如基于磺化型的聚酰亚胺、聚醚砜、聚醚酮、聚亚芳基醚、聚苯、聚苯乙烯和聚苯并咪唑等)在燃料电池中的应用得到了重点研究. 这种非氟离聚物能够提高催化剂层与非氟离聚物膜的相容性并减少来自阳极和阴极的气体交叉. 然而, 烃类离聚物与PFSA离聚物有着显著不同. 虽然对于烃类离聚物来说诸如离子交换容量、吸水性、质子传导性和气体渗透性等特性可以很容易地进行微调, 但是在大多数情况下, 磺基直接连接到聚合物骨架上, 会限制亲水和疏水结构域的相分离^[15]. 而且连接到烃类离聚物上的酸基团通常比相应的PFSA ($\text{pK}_a \sim 6$)弱得多($\text{pK}_a \sim 2$ – 1), 这意味着烃类离聚物需要比PFSA离聚物高得多的离子交换容量(IEC)以实现类似的质子传导率. 这会导致烃类离聚物在脱水时太脆而在充分吸水时太过胶凝^[16]. 近些年, 已经有很多作为燃料电池膜的烃类离聚物被报道, 但是针对催化剂层中的烃类离聚物的报道要少得多^[17].

图 2 燃料电池技术在19和20世纪的历史发展概况^[2] (网络版彩图)

Figure 2 Historical development of fuel cell technology in 19th and 20th centuries [2] (color online).

2.2 催化剂墨水对催化剂层结构和性能的影响

通常离聚物溶液与负载型催化剂可以混合形成催化剂油墨分散体, 并通过喷涂等方式沉积在离子交换膜或气体扩散层上。离聚物除了在催化剂层和膜之间的质子交换中起着重要作用, 还需具备不可忽略的电子导电性、高的气体/水渗透性, 并可用作催化剂/载体颗粒的物理黏合剂。此外, 它必须与使用的膜具有较好的物理相容性, 从而降低质子电阻。在燃料电池极化曲线中观察到的低电压和低功率密度便是由于电动力学限制和膜电极中的不良质量传递造成的。类似地, 在中等电流密度状态下观察到的欧姆损失也通常归因于膜和催化剂层中离聚物的质子电阻。所有这些损失都可能造成电池性能下降。因此, 催化剂层的结构对于燃料电池电极中的能量转换和传递速率非常重要。对于其结构的控制通常依赖于基于溶液的催化剂墨水的制备, 因为所有活性材料都分散在墨水中。催化剂墨水包含负载在载体上的催化剂(如Pt/C)、离聚物和分散溶剂。催化剂墨水的非均相微观结构对

形成的催化剂层的结构和性能意义重大。首当其冲的是分散溶剂, 分散溶剂对催化剂和离聚物在催化剂墨水中的微观形态及在催化剂层中的微观结构都起着至关重要的作用, 如催化剂/离聚物颗粒的聚集体大小、溶液黏度、固化速率以及催化剂层的基本物理属性和质量传递性质等。对于不同的墨水沉积方法, 所选择的分散介质也有所不同。例如, 丝网印刷或卷对卷涂布需要具有高固含量(>5 wt%)和高沸点添加剂的黏性墨水, 其目的是使得墨水能够均匀地分布在载体或涂布上; 如果使用喷涂的方式制备催化剂层, 则需要较低的固含量(<2 wt%)和能够较快蒸发的醇或水基溶剂, 这样才能保证催化剂层快速、均匀地成型^[1]。

尽管负载型催化剂(如Pt/C)不溶于分散剂并会在分散剂中形成不均匀的聚集体, 但是也有相当多的证据证明离聚物在溶液中也会发生聚集^[4]。通过对Nafion N117水溶液和乙醇溶液结构的研究, 确定了PFSA离聚物在溶液中包括面心立方晶格、平行和立方相棒阵列的结构^[18]。在稀溶液中, 圆柱形颗粒的半径据报道是20 Å。最近研究表明, 在溶胀的Nafion膜离聚物链中会

形成一系列直径约为40 Å、长度大于1000 Å的细长束,且电解液环绕其四周^[19]。有研究者提出,棒状结构在极性溶剂中更稳定^[20]。Yamaguchi等^[21]研究了Nafion棒状颗粒在无盐水/正丙醇和水/乙醇溶液中的分散。研究表明,正丙醇比乙醇可更有效地诱导棒状颗粒特征长度的变化。通过添加正丙醇会使得棒状颗粒选择性溶剂化。这可能会减小它们的半径并引起它们的伸长,最终使得有序区域的范围发生扩展。Weber等^[22]研究了4种非水介质下即甲醇、乙醇、异丙醇和乙酸乙酯中碳黑/Nafion分散体的墨水稳定性和粒径。从图3可以看到,异丙醇是分散墨水的最佳介质。为了验证这一结果,研究者开发了基于扩散限制聚集的半经验模型来评估颗粒聚集速率并预测每种分散介质的墨水稳定时间。模型显示分散介质的介电常数和颗粒电位是墨水稳定性的主要原因。

为此,有研究者具体研究了介电常数对离聚物在油墨中分散性的影响。PFSA离聚物可以溶解在介电常数 $\epsilon > 10$ 的有机溶剂中,而对于介电常数为3~10的溶剂则形成胶体溶液,当 $\epsilon < 3$ 时,PFSA离聚物会在分散介质中沉淀。有研究者认为,使用乙酸正丁酯($\epsilon = 5.0$)制备的电极比溶液法制备的电极效率更高,这是因为胶体法改善了离聚物网络的连续性和催化剂层的孔隙率。通过进一步研究得出结论,由较小极性的分散介质制备的催化剂层电极性能较好,这是因为离子电导率得到增加且二级孔结构得到改善。所有这些结论都肯定了分散介质影响离聚物在催化剂层中的分布以及对燃料电池性能的影响^[23,24]。

为了更好地研究催化剂墨水对催化剂层性能的影响,我们考察了离聚物在催化剂墨水中的聚集现象,提出了离聚物在催化剂墨水中存在两种聚集过程:一种为主要聚集过程,由于碳氟化合物主链的相互作用,导致小的棒状束在特定条件下解离成单个分子链,从而发生聚集;另一种是次要聚集过程,由于一些可以分解成初级聚集颗粒的侧链离子对具有静电吸引效应,从而导致较大粒子的聚集^[25]。为了揭示自团聚过程的更多细节,利用流苏棒模型解释了溶液中胶束结构和溶胀膜结构之间过渡的机理。假设在高聚合物浓度下,一小部分链可以聚集并合并到少数棒状束中。随着溶剂的流失以及离聚物溶液的浓缩,独立的棒状束和胶束中便会被插入链,从而赋予胶束的连接性并为固体膜提供机械强度^[26]。所以,离聚物分散体是包含

了离聚物链的胶体聚集体。图4显示了催化剂颗粒和离聚物在其混合之前如何在溶液中独立地形成非均相结构^[1]。

迄今为止,催化剂墨水的配方主要集中于宏观尺度的特定工艺(即黏度和表面/界面张力)并通过实验优化。因此,还需要了解纳米尺度和中尺度下各组分间的相互作用,以及它们如何被设计用于与电化学系统中的性能、耐久性和材料利用率有关的可控宏观性质和结构研究^[27]。为了阐明催化剂层形态的影响因素,研究人员采用分子动力学模拟,利用粗粒度模型深入了解墨水中微相分离的发生以及分散剂的介电特性如何影响固化过程中Pt/C和离聚物聚集体的大小。图5显示了Pt/C和离聚物聚集体的变化过程。从图5(a, b)可以观察到碳颗粒的快速团聚,离聚物在空隙中组装成不同的相互连接相。该结构进一步演变形成聚集的碳颗粒,并被离聚物聚集体和水簇部分包封,如图5(c)所示。该模拟支持了以下假设:离聚物聚集体与预先形成的碳团聚体相互作用,分离成亲水区域和疏水区域。亲水区域含有水、水合氢离子、溶剂和离聚物侧链以形成3-D网络,其中离聚物侧链位于离聚物区域和充水孔之间的界面处。另一个发现是离聚物不能穿透Pt/C的聚集体,但能够形成明显的质子传导相^[28]。

以上是对催化剂层结构形成的初步讨论,以下内

图3 不同分散介质对催化剂墨水的影响^[22] (网络版彩图)
Figure 3 Effect of dispersion medium on carbon ink stability ^[22] (color online).

图4 催化剂/载体和离聚物在其各自分散剂中的预聚集及其对催化剂墨水非均相结构的影响^[1] (网络版彩图)
Figure 4 Illustration of pre-aggregation of catalyst/support and ionomer in their respective dispersants and their influence on the heterogeneous structure of catalyst inks ^[1] (color online).

图 5 基于粗粒度模型的分子动力学模拟自发微结构的形成。(a) 碳颗粒和离子均等地分散于介质中; (b) 碳颗粒快速团聚, 离子在空隙中组装成不同的相互连接相; (c) 聚集的碳颗粒被离子聚集体和簇部分包封。碳颗粒(灰色颗粒), Nafion主链(红色, (c)中除去), 侧链(绿色), 水合氢离子(蓝色)^[28] (网络版彩图)

Figure 5 Spontaneous microstructure formation: snapshots along the trajectory and during microstructure formation. (a) Carbon particles and ionomers are evenly dispersed in the medium. (b) Carbon particles quickly agglomerate while the ionomers assemble into different interconnecting phases in the voids. (c) Aggregated carbon particles partially encapsulated by ionomer aggregates and water clusters. The gray spheres show the carbon particles. Nafion backbones correspond to red beads, while green beads show the side chains. Small blue beads represent hydronium ions inside the pore network [28] (color online).

容具体考察了催化剂墨水中离聚物的聚集现象如何转化为离聚物在催化剂层中的分布; 分析技术、光谱技术和显微镜技术如何被直接应用到催化剂层结构的表征; 催化剂层形态如何影响电极的电化学活性和气体、质子的质量传递。其中, 催化剂层的非原位分析涉及以下内容: 孔隙率分析以确定孔径和孔径分布、扫描电子显微镜(SEM)分析评估团聚物的尺寸和分布以及透射电子显微镜(TEM)分析离聚物分布。催化剂层的原位分析通常包括: 确定催化剂的电化学面积的循环伏安法(CV)、确定质子传导性的电化学阻抗谱(EIS)、在高氧化学计量比下的 I - V 极化曲线分析确定ORR动力学以及在较低相对湿度和负载下的 I - V 性能和EIS来评估质量传递阻力。

3 离聚物对燃料电池催化剂层的影响

催化剂层中, 随着电极反应的发生, 质子传递、电子传导和水传输过程同时进行。为此, 催化剂层中的离聚物应该同时具备气体渗透性和高质子传导率, 并且在墨水沉积期间能帮助催化剂层中的孔隙形成, 这样才有利于反应物气体进入催化剂部位, 并使得水能在反应位点间进行可控地输入和排出。这一点与质子交换膜相比是不完全相同的。因此, 催化剂层中的离

聚物应当具备以下特点: 高质子传导性、可忽略的电子传导性、高的气体/水渗透性、与质子交换膜具有较好的物理相容性且对于电化学氧化还原反应和自由基的化学侵蚀具有高稳定性。

3.1 离聚物在催化剂层中的非均匀分布

尽管离聚物会优先吸附在预先形成的Pt/C颗粒团聚物上以形成超薄涂层, 但是仍有较多证据表明离聚物在催化剂层中的分布并不是完全均匀的, 也会存在离聚物团聚区。这种离聚物的团聚一方面有助于催化剂颗粒之间的黏合, 但另一方面离聚物的非均匀分布可能会影响气体的输送以及水和质子的传输^[29,30]。

如今, 越来越先进的成像和定量技术正在加速在微观、中观和宏观尺度上对离聚物分布的认识和理解。扫描透射X射线显微镜(STXM)是一种对10 nm~100 μ m尺度成像具有洞察力的新兴技术^[31]。STXM相对于TEM (通常与分散X射线分析结合使用)的优点是不需要将样品用树脂包裹和/或用重金属离子染色以增强对比度, 这样不会改变离聚物的形态结构, 也不会对离聚物造成电子束损伤, 所以选择STXM对催化剂层进行表征具有一定的优势^[32]。图6是利用STXM分析催化剂层中的聚合物分布情况和3D构象^[33]。

此外, 也有研究者报道了使用材料敏感和有导电性的原子力显微镜(AFM)对催化剂层的结构进行定量原位研究。如图7所示, 催化剂层表面的离聚物相分布和尺寸可以从黏附力图得到。从直方图可以看出, 平均离聚物层厚度在7~13 nm。当燃料电池长期操作后, 观察到离聚物层显著变薄^[34]。在AFM尖端与离聚物接触处富含水的离子传导区域内形成局部电化学双层。大的含水离子传导区域包括许多离子域。在平衡条件下, 这些区域是球形的(在图像中呈现圆形)并具有不同的尺寸分布。从黏附力图可以看出离聚物在催化层中是不均匀分布的^[35]。这些图像都证实了催化剂层的不均匀性, 从图中可以清晰地看到, 离聚物并不是完全均匀地分布在碳载体的周围, 在部分区域还存在较大的离聚物聚集^[33]。

通过以上的可视化分析可知, 离聚物在催化剂层中的分布既有包裹Pt/C团聚体的超薄离聚物膜, 又有在整个次级孔结构中均匀分布的离聚物团聚体, 所以从催化剂层的宏观尺度上看离聚物的分布是不均匀的。因此Pt颗粒可能与超薄离聚物膜结合, 也有可能与

图 6 (a) 通过STXM测定的离聚物(绿色)和碳载体(红色)的分布^[32]; (b) 碳载体(红色)和离聚物(蓝色)的3D化学成像^[33] (网络版彩图)

Figure 6 (a) STXM image of ionomer (green) and carbon support (red) distribution in catalyst layer [32]. (b) 3D chemical image of the carbon support (red) and inomer components (blue) [33] (color online).

图 7 催化剂层中离聚物相的分布和尺寸^[33] (网络版彩图)

Figure 7 The distribution and size of ionomer phases in the catalyst layer [33] (color online).

离聚物团聚体接触, 或者根本没有与离聚物接触, 如图8所示。为此, 有研究者讨论了离聚物的不均匀分布, 以试图开发在实际燃料电池操作条件下Pt的有效评估方法^[36]。研究者使用由不同体积比的离聚物/(Pt/C)制备的催化剂层创建Pt/C与离聚物间不同类别的接触方式, 并且用于解释基于不同界面运输情况的氧还原反应动力学。由于在非常薄的离聚物膜中离子传导受阻, 对于低离聚物/(Pt/C)比率, 电化学衍生的塔菲尔斜率大于理想值。对于高离聚物/(Pt/C)比率, 当离子电导率高时, 电流密度受到O₂质量传输的限制。最终得出结论, 当Pt/C与离聚物团聚体(较厚的离聚物层)接触时, 界面处的质子传导是顺畅的, 但反应气体的扩散受到了阻碍。假如催化剂不与离聚物接触, 质子传导受到阻碍, 而气体传输则变得迅速。因此, 离聚物的薄涂层提供了质子和气态反应物的最佳输送。

为了更好地研究离聚物在催化剂层中的分布对燃料电池性能的影响, 研究人员对催化剂层内离聚物与Pt/C的配比进行了模拟和建模。模型采用0.5~1.5的离聚物/碳(i/C)比对PEMFC中的催化剂层3D结构进行了

图 8 催化剂层内离聚物膜厚度变化的示意图^[36] (网络版彩图)

Figure 8 The thickness change of ionomer film in catalyst layer [36] (color online).

模拟, 并通过数值模拟评估结构特性。这些模型通过模拟实际催化剂层中的离聚物黏附情况来构建。具有不同组成的催化剂层的特征在于Pt的结构性质, 如Pt粒子间距离、离聚物涂层厚度、孔径分布、曲折度和离聚物覆盖率。如图9所示, i/C比率为0时, Pt/C催化剂间没有连接, 无法为质子传递提供通道; 随着i/C比率的增加, 较小的毛孔消失, 离聚物的连接性增加; 当i/C约为1.0时, Pt上的离聚物连接及覆盖率显著增强, 既给质子提供了良好的传递通道, 又给气体的输送留下了足够的空间。随着i/C比率的过分增加, 质子传导性仍在逐渐加强, 但Pt粒子由于离聚物覆盖率的增大降低了其催化效能。随着i/C比率的变化, 催化剂层中的离聚物体积、孔隙和离聚物的曲折性都表现出折中关系^[37]。

3.2 碳载体对催化剂层中离聚物分布的影响

碳, 特别是碳黑和石墨化碳, 是PEMFC中最常用的载体, 其成本低、比表面积高(101~103 m²/g)、对Pt (或其合金)纳米颗粒具有化学稳定性和亲和力, 所以通常用碳载体负载燃料电池催化剂。由于碳载体结构引起的亲疏水性对离聚物在催化剂层的分布以及与铂的相互作用都具有较大影响, 现如今越来越受关注。因此, 我们重点讨论了碳黑的孔结构和它们形成的聚集体, 以便理解离聚物和碳载体混合后在控制催化剂层电化学和质量传递性能方面的协同效应。

单一的碳黑颗粒由几层厚的准石墨微晶的假球形排列组成, 宽度为20~30 Å, 从而生成了复杂的高比表面积多孔材料。初级碳黑颗粒倾向于聚集形成呈现双峰孔尺寸分布的碳颗粒团聚物。如图10所示, 这些孔包括在初级颗粒间形成的介孔(2~20 nm, 次级孔)和内

图 9 离聚物/碳比对催化剂层3D结构的影响^[37] (网络版彩图)

Figure 9 Effect of ionomer/carbon ratio on the 3D structure of catalyst layer ^[37] (color online).

聚造成的大孔(>20 nm), 形成的团聚颗粒尺寸约为200 nm. 另外, 有<2 nm的孔结构存在于初级碳颗粒内, 称之为微孔^[1,10,38].

Ketjen Black和Vulcan XC-72是PEMFC中常用的两种碳载体. 他们存在显著不同的有效表面积、孔体积和微孔比例: 其中Ketjen Black具有较大的比表面积(约890 m²/g), 主要是因为其具有较大比例的微孔(<2 nm); 相比之下, Vulcan XC-72具有较小的比表面积(约220 m²/g). 碳载体的多孔结构对离聚物和Pt颗粒

分布、吸水性及ORR活性都具有重要影响. 例如, 基于离聚物和高比表面积Ketjen Black的催化剂层, 在相同离聚物载量下, 次级孔径范围(2~20 nm)内具有比低比表面积碳更大的孔体积^[39,40].

假设离聚物均匀地分布在介孔表面上, 离聚物厚度可以通过离聚物体积与介孔表面积之比来估算. 对于高比表面积的Ketjen Black和低比表面积的Vulcan XC-72, 当含30 wt%离聚物时, 离聚物薄膜分别计算为1~2和3 nm厚. 这些数值与TEM图像和粗颗粒模型一致. 此外, 为了在低比表面积碳上获得类似于在高比表面积碳上观察到的离聚物厚度, 离聚物的质量分数应当显著降低. 还有一种观点是, 低比表面积的碳比高比表面积的碳需要少得多的离聚物以形成连续的质子传导网络. 这一点很重要, 因为离聚物含量应尽可能低以允许催化剂层中有足够的空隙用于无阻碍的气体传质. 高离聚物含量下, 可以观察到离聚物堵塞气体孔道. 所以, 30 wt%的离聚物载量(PFSA离聚物)对于所有碳载体来说并不都是最佳的, 必须针对每种催化剂载体进行离聚物载量的调整. 图11显示了离聚物载量为5 wt%、30 wt%和50 wt%时, 催化层中Ketjen Black (高表面积)和Vulcan XC-72 (低表面积)吸附的水、离聚物、质子传导性和气体传输之间的微妙平衡. 在低离聚物含量下, 即使低比表面积碳载体允许更均匀的分布, 但是离聚物含量太低会导致催化剂层不能提供最佳质子电导率. 但是低离聚物含量有助于反应气体快速进入反应位点. 随着催化剂层离聚物含量的增加, 孔隙被充满, 质子传导性在增加, 但催化剂位点被阻断, 气体无法达到. 而在低比表面积碳颗粒中这种情况更会被加剧^[41]. 所以需要针对不同情况选择合适的碳载体, 并考察离聚物的载量, 以保证离聚物在碳载

图 10 由初级碳颗粒、凝聚颗粒和团聚物在铂碳催化剂中构成的微孔、介孔(中孔)和大孔结构^[2] (网络版彩图)

Figure 10 Primary carbon particles, agglomerates, aggregation of agglomerates with micro-, meso- and macro-pores ^[2] (color online).

图 11 离聚物含量对碳载体表面孔隙率和活性位点的影响 (活性反应位点以粉红色显示; 阻碍的反应位点以绿色显示)^[41] (网络版彩图)

Figure 11 Schematic illustrating effect of ionomer content on porosity and active site of carbon supports. The active reaction sites are shown in pink and blocked sites are shown in green ^[41] (color online).

体上形成适量的连接体和孔结构, 做好电化学和质量传递性能的协同效应。

3.3 离聚物与铂碳催化剂间的相互作用

在研究如何提高燃料电池催化剂层的电化学性能中, 离聚物与碳载铂催化剂间的相互作用是必不可少的。它直接影响铂的电化学活性、碳载铂的稳定性以及电极中的质子传导性和电子传导性。

随着离聚物在催化剂层中的影响变得愈加明显, 其在碳基催化剂(铂碳)上的分布正在吸引更密切的研究。电子显微镜技术的进步为离聚物与碳基催化剂的相互作用提供了可见的、有价值的见解。从电子显微镜照片可以得出很多结果, 这些电子显微镜照片揭示

了在碳团聚物周围存在几纳米厚的离聚物表皮, 呈现出理想化的三相界面(图12)。在图12中可以发现, 离聚物均匀地包裹在碳载铂上, 并且将各个碳载铂聚集体有效地连接在一起, 从而提供了有效的质子传递通道(红圈标注)^[42]。

催化剂上超薄离聚物表皮的形成与粗粒度分子动力学模拟是一致的。通过对碳载铂、离聚物聚集体的形成、催化剂层多孔网络的演变、不同相间界面的产生以及催化剂墨水自组装过程的研究发现, 超薄离聚物膜会部分覆盖碳团聚体, 而且在Pt/C团聚的情况下, Pt更容易在离聚物膜表面上形成有序的离子阵列^[43]。有研究认为离聚物可能对Pt纳米颗粒具有吸附优选性, 而不是对整个催化剂具有吸附性, 因此离聚物可以让Pt纳米颗粒更均匀地分布在载体表面。膜电极的电化学稳定性表明, 离聚物对于催化剂的离子吸附使得燃料电池膜电极中形成更稳定的界面结构^[40]。

与离聚物的非均匀分布相似, 这种理想化的三相界面与离聚物的含量有着很大的关系。为了探讨这种关系, Andersen等^[44]从它的界面结构, 特别是离聚物相探索了电极性能, 制备了含有相同催化剂但不同离聚物负载量(0、10 wt%、20 wt%、30 wt%、40 wt%和50 wt%)的电极。最后发现, 当离聚物含量约为30 wt%时, 观察到的电极性能、稳定性和铂溶解性都是最好的。如图13所示, 离聚物含量较低时, 无法完全包裹催化剂表面, 电化学性能较差; 随着离聚物的增加, 铂碳表面被离聚物均匀包覆, 电极的电化学性能此时也随着离聚物覆盖率线性增加; 如果离聚物含量再进一步增加, 则会引起离聚物团聚, 从而导致催化剂的较低覆盖率。

所以, 膜电极中三相界面的形成受到离聚物含量极大的制约。为了降低这种影响, 能让铂催化剂更好地分散在碳载体上并被离聚物均匀包裹, 有研究者提出一种带有均匀离聚物层碳载铂催化剂的设计。铂纳米粒子经过依次包裹聚苯并咪唑(PBI)和封端超支化磺化大分子(E-HBM)后沉积在碳纳米管上(CNT/PBI/E-HBM/Pt), 如图14所示。由于PBI和E-HBM之间的碱-酸相互作用, E-HBM和质子导电大分子能均匀地涂布在CNT上。耐久性和氧还原反应结果表明, 与不含E-HBM的电催化剂相比, CNT/PBI/E-HBM/Pt表现出更高的Pt稳定性和ORR活性。由CNT/PBI/E-HBM/Pt制备的无Nafion离聚物膜电机组件(704 mW/cm²)显示出高

图 12 催化剂层中的离聚物线和超薄离聚物膜. (a) 催化剂层的SEM图像; (b) 超薄离聚物膜的TEM图像^[42] (网络版彩图)

Figure 12 Ionomer strands and ultrathin ionomer membrane in catalyst layer. (a) SEM image of fresh MEA electrode. (b) TEM image of ultrathin ionomer membrane on Pt/C ^[42] (color online).

图 13 离聚物含量不断增加时离聚物在催化剂表面的演变过程^[44] (网络版彩图)

Figure 13 Sketch on electrode interface structure evolution with increasing content of the ionomer ^[44] (color online).

图 14 带有均匀离聚物层碳载铂催化剂的TEM图片. (a) 商业Pt/CB; (b) CNT/PBI/Pt; (c) (低倍率) CNT/PBI/E-HBM/Pt, (d) (高倍率) CNT/PBI/E-HBM/Pt^[45]

Figure 14 TEM images of commercial Pt/CB (a), CNT/PBI/Pt (b), CNT/PBI/E-HBM/Pt (c, low magnification) and (d, high magnification) ^[45].

于由CNT/PBI/Pt和Nafion离聚物(30 wt%, 603 mW/cm²)制备的膜电极性能. 这是因为独特的多层设计构建出一种比较理想的三相接触界面, 从而提高Pt利用率^[45].

还有研究者通过研究离聚物分子侧链的结构来改善离聚物在碳载铂上分布的均匀性. 例如, 研究短侧链全氟磺酸离聚物作为黏合剂对低Pt负载燃料电池阴极性能的影响. 与常规长侧链(LSC)离聚物相比, 阴极催化剂层中的短侧链(SSC)离聚物会使得Pt利用率和Pt有效性提高. 具有高离子交换容量的SSC离聚物(如SSC-1.43和SSC-1.80离聚物)在低到中等相对湿度(RH)条件下展现出显著增强的电池性能. 这一结果归因于SSC离聚物的质子传导率较高, 并且比起LSC离聚物, SSC离聚物会更有效地捕获氧还原反应期间产生的水. 此外, 在Pt和碳颗粒上分布的SSC离聚物表现出比LSC离聚物更好的连续性和均匀性, 这能够改善催化剂层中的质子传导网络并提高质量传递性能, 如图15所示^[46].

通过分子模拟揭示了带电离聚物侧链的优先取向取决于Pt/C团聚体的表面润湿性质. Pt纳米颗粒对催

图 15 短侧链离聚物(左)和长侧链离聚物(右)对铂碳催化剂结构和电池阴极性能的影响^[46] (网络版彩图)

Figure 15 Effects of short-side-chain ionomers (left) and long-side-chain ionomers (right) as binders on the performance of MEA [46] (color online).

化剂层微观结构的影响是扭曲离聚物膜, 导致离聚物侧链部分指向Pt/C表面。模拟表明, Pt颗粒会影响离聚物薄膜的厚度, 所以催化层中离聚物的形态不同于薄膜中的离聚物。相比之下, 在高度疏水的碳如Vulcan XC-72存在下, 离聚物与疏水表面相互作用并会远离催化剂团聚体。这也是长侧链(LSC)离聚物和短侧链(SSC)离聚物在碳载铂上形态差异的原因。

为了使离聚物更好地固定铂纳米颗粒, 有研究者提出直接在碳载铂纳米粒子表面接枝一个非氟化的离聚物, 这样可以同时结合前者的催化活性和后者的质量传输性质, 如图16所示。这种用于PEMFC阴极催化剂的纳米复合材料不仅在标准的三电极电池中得到了证实, 而且在单个氢/氧燃料电池中也得到了证实, 表现出比传统的Pt/C+Nafion电极更高的活性和稳定性^[47]。

3.4 催化层中离聚物的性质

从上述分析来看, 离聚物的固有性质在确定催化层层的动力学和质量传递中起着重要作用。以下具体分类介绍了离聚物的一些特定属性, 即质子传导性、ORR动力学、氧气传导性和水传输性质。此外, 还讨论了这些参数在燃料电池运行情况下的相对重要性, 为未来的离聚物设计打下良好基础。

3.4.1 质子传导性

在前期工作中, 已经有大量文献报道了关于质子交换膜的质子传导性。这些研究几乎都集中于膜的酸性和含水率以及膜的内部结构对于质子传导性的影响。了解这些因素的相互作用对于理解并提高离聚物中的质子传导性和新材料的开发同样重要。在水溶液中, 质子是通过水合质子的形式进行运输和扩散的;

图 16 (a) Pt-PSSNa/C纳米颗粒的合成路径; (b) Pt/C催化剂的TEM图像; (c) Pt-(PSSNa)/C催化剂的TEM图像^[47] (网络版彩图)

Figure 16 (a) Pt-PSSNa/C nanocomposite material synthesis process flow. (b) TEM image of Pt-NPs/C catalyst. (c) TEM image of Pt-NP (PSSNa)/C catalyst [47] (color online).

离聚物中, 反离子与聚合物链连接, 质子通过反离子的电荷效应进行输送。因此在催化层中, 质子传导既受含水率的影响, 又受离聚物内部结构的限制。由此可见, 有效的、均匀的传导路径显得非常重要, “死端”和高弯曲度会降低质子迁移率^[15,37,48]。

离聚物中酸的解离度和酸性基团的间距也起着重要作用。质子活性和流动性都取决于酸强度。酸强度决定了质子与反离子的解离难易程度。例如, 三氟甲磺酸的 pK_a 比甲苯磺酸负得多^[49], 因此从PFSA离聚物解离质子所需的水分子比磺化聚芳族化合物需要更少的

水^[50]. 通常, 用离子交换容量(IEC)表示离聚物的酸含量, 这一参数强烈地影响电导率. 然而, 为了解电导率与IEC之间的关系, 有必要研究IEC如何影响吸水率. 对于低含水率的离聚物, 由于酸的不完全解离和连接较差的亲水通道, 有效质子迁移率低. 对于中等含水率, 增加含水量对电导率具有增益效果, 因为水能与质子发生水合并为质子传导提供优化的途径. 但是, 对于较大含水率, 过度膨胀会稀释质子浓度, 尽管质子迁移率高, 但质子传递速率降低. 控制离聚物电导率的另一个重要因素是微观结构/形态, 因为它决定了亲水通道的水含量.

界面处的质子传输对燃料电池性能也很重要, 为了确定催化剂层中的质子传递行为, 研究人员通过电化学阻抗谱(EIS)研究了Nafion纳米薄膜(4~300 nm)的质子传输特性与相对湿度、温度和膜厚度的关系. 研究结果表明, 超薄膜中质子迁移的机制与膜中的不同, Nafion纳米薄膜的质子传导率是有厚度依赖性的, 其随着厚度的减小呈指数减小, 这与质子交换膜不同. 这种差异可能与聚合物在纳米薄膜和质子交换膜中的形态差异有关, 超薄膜中可能没有Nafion膜的纳米圆柱结构特征^[51,52].

此外, Nafion在Pt表面沉积的界面结构也影响着质子电导率^[53]. 最近有研究发现, 超薄膜的水合程度大于质子交换膜, 这与其亲水性较高一致. 然而, 这些数据仅代表基底上没有Pt/C时的情况. 为此, 有文献报道, 催化剂层中离聚物对水蒸气的吸收低于质子交换膜. 此外, 还发现在催化剂层中, 离聚物的吸水动力学比扩散控制过程要快得多. 这都表明, 在催化剂层中, 包裹Pt/C催化剂后的离聚物薄膜的界面特性不能忽略.

3.4.2 氧还原反应动力学

离聚物还会强烈影响Pt的ORR和HOR动力学. 尽管动力学参数可以从燃料电池极化曲线中提取, 但是还会有其他因素导致活化极化损失, 为了便于更深入的了解, 必须精心控制催化剂层的界面进行非原位测量. 目前, ORR动力学参数, 如交流电流密度、Tafel斜率和传递系数可以从适用于微电极/离子膜界面的电分析方法或旋转圆盘电极(RDE)实验获得^[54].

全氟磺酸离聚物(如Nafion)比磺化聚芳烃(如聚亚芳基醚砜^[55]和聚醚醚酮^[56])具有更快的ORR动力学. 其原因非PFSA离聚物产生固有的、较慢的ORR动力

学, 这转化为燃料电池阴极中更大的活化极化损失. 这种现象的原因尚未被理解, 但据推测, Pt/C表面上的吸附过程和离聚物的形态对此起主导作用. 有研究者更进一步地研究了化学组成对氧还原反应特性的影响, 主要研究了离聚物(聚乙烯醇(PVA)或Nafion®)的化学组成对氧还原反应(ORR)动力学的影响. 与5 wt%的PVA-Vulcan相比, 5 wt%的Nafion-Vulcan对ORR显示出更高的电化学活性^[57].

涂覆有薄催化剂层的圆盘电极可用于评估离聚物与催化剂的界面, 如使用旋转圆盘电极装置研究不同Pt负载量下膜电极的电化学和电催化性能时发现, 离聚物对ORR的Pt利用率和表观动力学电流密度都有影响^[58]. 还有研究者使用电化学阻抗谱(EIS)在旋转圆盘电极装置中的各种电势下研究酸性介质中的氧还原反应. 此外, 催化剂的动力学参数和电化学表面积都可由阻抗谱得到^[59].

3.4.3 氧气传导性

众多研究表明, 作为质子交换膜的离聚物应当尽可能不透氧气和氢气, 以减少反应气体的交叉, 因为这会降低燃料电池的工作电压, 并会造成燃料电池中离聚物的降解^[60,61]. 相反, 在催化剂层中, 为了促使反应气体顺利到达反应位点, 从理论上说催化剂层中的离聚物对于氧气或氢气而言只有高度可渗透才能提高电池的反应效率. 但是, 对于燃料电池实际操作而言, 催化剂层中离聚物的透氧性是否重要还不清楚.

之前有报道称, 在离聚物的亲水区域氧气扩散更快, 疏水区域氧气溶解度更高, 所以离聚物的结构对于氧气的输送至关重要. 总体来说, 由于氟结构域中的氧溶解度非常高, PFSA离聚物比烃类离聚物具有更高的氧气渗透性^[62]. 为了理解这种差异, 有人对全氟化和烃类离聚物膜的氧气渗透行为进行了研究, 分别采用干湿法和湿湿法评估了不同湿度条件下膜的氧气渗透率. 结果表明, 对于全氟化离聚物膜, 渗透行为显著依赖于离子水通道网络的生长. 而对于烃类离聚物膜, 渗透行为很可能取决于膜内的自由体积. 因此, 全氟化离聚物膜和烃类离聚物膜的气体渗透行为和气体扩散途径基本不同^[63].

也有研究者以IEC、温度、气体压力和湿度作为实验参数对各种离聚物膜进行测试, 发现磺化烃膜与Nafion相似, 气体渗透行为与气压和温度的关系都表

现出相同的依赖性: 即氧气溶解度随压力增加, 而扩散系数保持相对不变; 氧气扩散系数随着温度的升高而增加, 而溶解度减小; 并且由于扩散系数增加比溶解度下降更快, 膜渗透性随着温度增加而增加。尽管磺化烃膜的氧气渗透率随着IEC的增加而增加, 但由于氧溶解度相当低, 因此与Nafion相比仍较低。为了解决磺化烃类离聚物存在的问题, 研究者又开发了基于聚苯的亲水-疏水二嵌段共聚物并将其用作催化层中的离聚物。由于将脂肪族侧链引入到聚合物主链中, 从而获得了催化层的高氧输送性质和燃料电池较高的整体性能^[64]。

鉴于离聚物的氧气扩散受到渗透路径的限制, 渗透路径不仅由离聚物的结构和形态决定, 而且由离聚物膜的吸水率确定。因此难以比较不同结构离聚物之间的扩散行为。但是, 有些趋势是有律可循的^[65]。例如, BAM膜中的氧扩散比EFTE-g-PSSA和DAIS膜更依赖于含水量。对于Nafion N117来说, 虽然含水量较低, 但扩散系数更高。在低含水量下, Nafion和BAM离聚物膜由于含氟量高, 比DAIS和ETFE-g-PSSA膜具有更高的氧溶解度。而高含水量下, 氧溶解度受膜的化学结构影响较小, 这是因为氧溶解度似乎接近恒定值。为了更深入地探讨催化层中离聚物的氧渗透性质, 研究者利用分子动力学模拟分析了离聚物的结构性质与氧渗透性质对含水量的依赖性。根据离聚物的密度分布定义离聚物/气体界面, 离聚物本体区域和离聚物/Pt界面。在离聚物/Pt界面可以清楚地观察到氧通路, 而且发现透氧性随着含水量的增加而降低, 这与在Nafion膜中发生的情况相反。进而分析每个区域的氧扩散性、溶解度和渗透性, 发现离聚物/Pt界面中的透氧性在离聚物的透氧性中占主导地位。此外, 与离聚物膜不同, 离聚物在催化层中氧气溶解度的降低对氧气渗透率的水分依赖性有更大的影响。而且在更高的含水率下由于离聚物中的空隙被阻塞, 离聚物/Pt界面中的氧溶解度下降^[66]。

虽然氧传质参数因离聚物而异, 且对温度和相对湿度高度敏感, 但问题是这些因素是否影响燃料电池动力学的速率确定过程。通过测量膜电极的极限电流密度可以研究气体在离聚物中和通过离聚物时的传输阻力^[67]。为了研究降低Pt载量对输送性质和*I-V*性能的影响, 研究者已经开发了用于阴极催化层的简单一维模型, 如图17所示^[68]。分析表明, 随着Pt含量降低,

由于催化剂层的厚度减小, 质子传递阻力和克努森(孔隙)扩散阻力也相应减小, 因此极化曲线中观察到的损耗归因于离聚物中氧气的运输阻力。这表明, 离聚物中的氧输送可影响燃料电池的功率密度, 并随着Pt含量的降低而扩大这种影响。

由上述内容可见, 阴极催化层中的氧扩散对于PEMFC电池的高性能起着至关重要的影响, 尤其是在高电流密度或浓度损失区域中。最近, 通过毛细管水平衡降低扩散阻力, PEMFC的性能可通过增加阴极催化层孔径和孔体积得到增强。在此, 考虑到阴极催化层中积聚的水膜对氧扩散的影响, 利用一种新的一维PEMFC模型来模拟这些实验结果。根据团聚模型数值生成两个阴极催化层微观结构, 以检验具有不同阴极催化层孔隙度的两个膜电极样品获得的实验结果。阴极催化层中氧气的有效扩散系数是通过液态水膜覆盖的阴极催化层微结构中的氧浓度进行辅助模拟来评估的。通过本模型预测的极化曲线与实验结果非常吻合。与Yim等^[69]的结果一致, 本模型预测具有较小孔隙阴极催化层(其更容易被液态水填充)的MEA在高电流密度下应该表现出较大的浓度损失。

为了进行最佳的气体输送、水输送和质子传导, 研究得到包含了电子、质子和氧气传输的三相边界、阴极催化剂层模型, 如图18所示。据计算, Pt/C团聚体上离聚物涂层的氧气输送阻力是控制燃料电池正常操作条件下阴极催化层活性的主要因素^[70]。此外, 可以通过降低离聚物薄膜的厚度和增加催化剂层厚度来抵消氧气通过离聚物的限制。然而, 增加催化剂层的孔隙率, 减小离聚物厚度会降低催化剂层的有效质子传导率, 并导致催化层中的质子传导率不足和不均匀的过电位, 最终使得电池性能下降。在这种情况下, 提高离聚物中氧气的渗透性将成为在低Pt载量下保持令人满

图17 阴极催化层的稳态一维传输模型^[68] (网络版彩图)
Figure 17 Steady-state 1-dimensional model of cathode catalyst layer [68] (color online).

图 18 电子、质子和氧气传输的三相边界, 阴极催化剂层模型^[69] (网络版彩图)

Figure 18 Three-phase boundary of electron, proton and oxygen transport ^[69] (color online).

意的*I-V*极化性能的有效策略. 在后续工作中, 使用离聚物包裹的Pt电极, 研究人员发现从气相到Nafion的氧气溶解阻力占整个氧气输送损失的很大一部分^[71,72]. 据认为, 从气相进入离聚物而不是在团聚体内的氧气溶解速率是导致这种氧气运输损失的原因.

3.4.4 水传输

催化剂层中的水传输也是影响PEMFC运行的重要因素之一. 催化剂层中的净水通量是电渗阻力和扩散联合作用的结果. 前者是来源于质子从阳极到阴极运输的水合水; 后者是水扩散的结果, 而水的扩散又是由水在阴极积聚并在阳极脱水而形成的水梯度引起的. 由于这些过程影响膜电极的含水量, 它们也会影响膜电极的质子传导率. 就催化剂层中的离聚物而言, 无论是超薄膜还是离聚物聚集体, 目前对这些现象的理解都是有限的. 一般来说, 增加温度会增加水的输送速度, 降低含水量(通过降低相对湿度)可以降低水分. 水的自扩散系数随着含水量的增加而增加. 离聚物中存在的水形式有“自由水”、“松散结合水”和“不可冻结水”. 在没有游离水的情况下, 水传输也相对较差. 随着

游离水含量的增加, 水扩散增加, 便会加大水传输量^[73].

起初看来, 相对质子交换膜的厚度, 催化剂层中的离聚物尺寸较小, 通过催化剂层中离聚物的水输送似乎可以忽略不计. 但是, 催化剂层内的燃料电池反应取决于界面处的水输送. AFM显示离子传导随着湿度的变化在界面部分的面积减小, 如图19所示. 这与观察到的界面水运输阻力增加密切相关^[74]. 因此, 通过超薄离聚物薄膜的水传输阻力可能更大.

在100 nm厚的PFSA离聚物膜上的原位掠入射小角X射线散射(GISAXS)证实了薄膜的润湿特性以及膜的内部形态如何控制水吸收(并且可能是水输运)以及底物/离聚物怎样相互作用影响超薄膜中的离聚物结构域取向^[75]. 有研究者研究了宏观和微观PFSA离聚物薄膜的纳米结构/溶胀关系. 先以PFSA离聚物(Nafion和3M)作为厚膜(>10 μm)和超薄膜(<100 nm)研究其纳米形态和溶胀情况, 在薄膜状态下探索其与湿度有关的结构变化. 发现水合过程中宏观与纳米级的膨胀比例在薄膜中约为1:1, 随着厚度增加, 比例也在增加, 这揭示了中尺度下存在PFSA离聚物薄膜的多尺度肿胀^[76]. 超薄膜中观察到的各向异性可以解释PFSA离聚

图 19 不同相对湿度下Nafion NE212的AFM图像^[74] (网络版彩图)

Figure 19 AFM images of Nafion NE212 under different relative humidity [74] (color online).

物膜上的界面耐水性。尽管已经有部分文献提供了催化剂层/膜界面的一些表征, 但是其分子水平描述还远未完成。

4 结论

以上对催化剂墨水中离聚物的性质、离聚物与Pt/C的相互作用、碳载体的影响、离聚物在催化剂层中的模糊分布以及离聚物特定性质的研究, 有助于理解现有离聚物的功能和结构以及烃类离聚物的理论设计。与PFSA离聚物一样, 烃类离聚物必须具有高质子传导性、低电子传导性、足够的气体渗透性、机械黏结性和合理的化学稳定性。

在质子传导性方面, 给定IEC时, 烃类离聚物的质子传导率通常低于PFSA离聚物, 这可以通过增加催化剂层中离聚物含量来克服, 但是这又会使催化剂层致密化, 从而减少介孔率, 导致气体透过性下降。此外, 增加IEC来提高质子传导性的同时也会使催化剂层过于亲水, 而发生过度膨胀, 影响膜电极的稳定性。用于

制备催化剂墨水的分散介质也影响催化剂层的性能, 因为它控制离聚物-离聚物、离聚物-Pt/C和Pt/C-Pt/C间的相互作用。为了控制离聚物在催化剂墨水中的聚集程度, 需要在分子水平上对这些相互作用进行更仔细的研究。

关于氧还原反应动力学, 有充分证据表明, 在烃类离聚物存在下交换电流密度较低。燃料电池的活化极化是由固有的电化学电子转移速率和催化剂的活性表面积直接影响的。研究显示, 氧扩散系数在很大程度上取决于离聚物的含水量, 特别是取决于“游离”水的存在量。烃类离聚物的扩散系数可与PFSA离聚物相当, 但由于含氟量较低或完全不存在, 氧溶解度降低几倍。结果透氧性通常较低, 导致氧还原动力学较差。

在水传递方面, 即使含水量较大, 烃类离聚物的传递速率通常低于Nafion膜的传递速率。这是因为没有高度有序的亲水通道, 而PFSA离聚物即具有这样的特征。最近的研究还显示, 尽管烃类离聚物的表面更亲水, 但是某些典型的烃类离聚物的界面水传递阻力要大于Nafion。所以说, 离聚物的类型与表面离子结构域可能在界面传输性质中起主要作用, 这个研究方向值得后续更详细的研究。

考虑到大部分烃类离聚物的固有性质不如PFSA离聚物, 在未来专门开发用于催化剂层的烃类离聚物时, 必须注意PFSA离聚物提供优越功能的原因。为此, 除了保持高质子传导性、水输送性和氧气渗透性之外, Pt/烃类离聚物界面的电化学活性必须增强或超过Pt/PFSA离聚物界面显示的水平。

总而言之, 下一代PEMFC用烃类离聚物应具有以下特征: 质子传递性质对温度和湿度的不敏感性; 较高的氧气/氢气渗透性; 能分散于水/醇混合物中; 不易受化学降解影响。为了保证烃类离聚物具有这些特征, 在以后的工作中还需要解决以下问题: 更深入地理解离聚物与催化剂载体间的相互作用; 解决Pt/C催化剂和离聚物的聚集现象; 催化剂墨水的配制和固化对催化剂层形态的影响; 质子、水和气体在通过催化剂层中离聚物薄膜时的传质速率研究; 以及如何使离聚物均匀分布在催化剂层中。

参考文献

- 1 Holdcroft S. *Chem Mater*, 2013, 26: 381–393

- 2 Huang J, Li Z, Zhang J. *Front Energy*, 2017, 11: 334–364
- 3 Hickner MA, Ghassemi H, Kim YS, Einsla BR, McGrath JE. *Chem Rev*, 2004, 104: 4587–4612
- 4 Debe MK. *Nature*, 2012, 486: 43–51
- 5 Mauritz KA, Moore RB. *Chem Rev*, 2004, 104: 4535–4586
- 6 Kusoglu A, Weber AZ. *Chem Rev*, 2017, 117: 987–1104
- 7 Peckham TJ, Holdcroft S. *Adv Mater*, 2010, 22: 4667–4690
- 8 Elabd YA, Hickner MA. *Macromolecules*, 2011, 44: 1–11
- 9 Park CH, Lee CH, Guiver MD, Lee YM. *Prog Polym Sci*, 2011, 36: 1443–1498
- 10 Eikerling M, Kornyshev AA, Kucernak AR. *Phys Today*, 2006, 59: 38–44
- 11 Ticianelli EA, Derouin CR, Redondo A, Srinivasan S. *J Electrochem Soc*, 1988, 135: 2209–2214
- 12 Wilson MS. *J Electrochem Soc*, 1992, 139: L28
- 13 Antolini E. *J Appl Electrochem*, 2004, 34: 563–576
- 14 Srinivasan S, Ticianelli EA, Derouin CR, Redondo A. *J Power Sources*, 1988, 22: 359–375
- 15 Kreuer KD. *J Membrane Sci*, 2001, 185: 29–39
- 16 Kopitzke RW, Linkous CA, Anderson HR, Nelson GL. *J Electrochem Soc*, 2000, 147: 1677–1681
- 17 Peron J, Shi Z, Holdcroft S. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 1575–1591
- 18 Aldebert P, Dreyfus B, Pineri M. *Macromolecules*, 1986, 19: 2651–2653
- 19 Rubatat L, Rollet AL, Gebel G, Diat O. *Macromolecules*, 2002, 35: 4050–4055
- 20 Loppinet B, Gebel G, Williams CE. *J Phys Chem B*, 1997, 101: 1884–1892
- 21 Yamaguchi M, Matsunaga T, Amemiya K, Ohira A, Hasegawa N, Shinohara K, Ando M, Yoshida T. *J Phys Chem B*, 2014, 118: 14922–14928
- 22 Shukla S, Bhattacharjee S, Weber AZ, Secanell M. *J Electrochem Soc*, 2017, 164: F600–F609
- 23 Uchida M, Aoyama Y, Eda N, Ohta A. *J Electrochem Soc*, 1995, 142: 4143–4149
- 24 Uchida M, Aoyama Y, Eda N, Ohta A. *J Electrochem Soc*, 1995, 142: 463–468
- 25 Lee SJ, Yu TL, Lin HL, Liu WH, Lai CL. *Polymer*, 2004, 45: 2853–2862
- 26 Szajdzinska-Pietek E, Schlick S, Plonka A. *Langmuir*, 1994, 10: 2188–2196
- 27 Hatzell KB, Dixit MB, Berlinger SA, Weber AZ. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 20527–20533
- 28 Malek K, Eikerling M, Wang Q, Navessin T, Liu Z. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 13627–13634
- 29 Sun CN, More KL, Zawodzinski TA. *ECS Trans*, 2010, 33: 1207–1215
- 30 Xie J, Xu F, Wood III DL, More KL, Zawodzinski TA, Smith WH. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 7404–7412
- 31 Berejnov V, Susac D, Stumper J, Hitchcock AP. *ECS Trans*, 2011, 41: 395–402
- 32 Susac D, Berejnov V, Hitchcock AP, Stumper J. *ECS Trans*, 2011, 41: 629–635
- 33 Berejnov V, Susac D, Stumper J, Hitchcock AP. *ECS Trans*, 2012, 50: 361–368
- 34 Morawietz T, Handl M, Oldani C, Friedrich KA, Hiesgen R. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 27044–27054
- 35 Hiesgen R, Morawietz T, Handl M, Corasaniti M, Friedrich KA. *Electrochim Acta*, 2015, 162: 86–99
- 36 Lee M, Uchida M, Yano H, Tryk DA, Uchida H, Watanabe M. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 8504–8512
- 37 Ishikawa H, Sugawara Y, Inoue G, Kawase M. *J Power Sources*, 2018, 374: 196–204
- 38 Zamel N. *J Power Sources*, 2016, 309: 141–159
- 39 Eikerling M. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: E58
- 40 Andersen SM. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 181: 146–155
- 41 Soboleva T, Malek K, Xie Z, Navessin T, Holdcroft S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3: 1827–1837
- 42 More K, Borup R, Reeves K. *ECS Trans*, 2006, 3: 717–733
- 43 Malek K, Mashio T, Eikerling M. *Electrocatalysis*, 2011, 2: 141–157
- 44 Andersen SM, Grahl-Madsen L. *Int J Hydrogen Energy*, 2016, 41: 1892–1901
- 45 Yang Z, Li J, Ling Y, Zhang Q, Yu X, Cai W. *ChemCatChem*, 2017, 9: 3307–3313
- 46 Park YC, Kakinuma K, Uchida H, Watanabe M, Uchida M. *J Power Sources*, 2015, 275: 384–391
- 47 Dru D, Baranton S, Bigarré J, Buvat P, Coutanceau C. *ACS Catal*, 2016, 6: 6993–7001

- 48 Peckham TJ, Schmeisser J, Rodgers M, Holdcroft S. *J Mater Chem*, 2007, 17: 3255–3268
- 49 Gebel G, Atkins P. *Polymer*, 2000, 41: 5829–5838
- 50 Rollet AL, Diat O, Gebel G. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 3033–3036
- 51 Chung DY, Chung YH, Kim S, Lim JW, Lee KJ, Jung N, Shin H, Kim OH, Kim H, Yoo SJ, Sung YE. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 9169–9176
- 52 Paul DK, McCreery R, Karan K. *J Electrochem Soc*, 2014, 161: F1395–F1402
- 53 Ono Y, Nagao Y. *Langmuir*, 2016, 32: 352–358
- 54 Zhang L, Ma C, Mukerjee S. *Electrochim Acta*, 2003, 48: 1845–1859
- 55 Astill T, Xie Z, Shi Z, Navessin T, Holdcroft S. *J Electrochem Soc*, 2009, 156: B499
- 56 Easton EB, Astill TD, Holdcroft S. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: A752
- 57 Härk E, Jäger R, Tallo I, Joost U, Möller P, Romann T, Kanarbik R, Steinberg V, Kirsimäe K, Lust E. *J Solid State Electrochem*, 2017, 21: 2079–2090
- 58 Speder J, Zana A, Arenz M. *Catal Today*, 2016, 262: 82–89
- 59 Singh RK, Devivaraprasad R, Kar T, Chakraborty A, Neergat M. *J Electrochem Soc*, 2015, 162: F489–F498
- 60 Peron J, Nedellec Y, Jones D, Roziere J. *J Power Sources*, 2008, 185: 1209–1217
- 61 Ohma A, Suga S, Yamamoto S, Shinohara K. *J Electrochem Soc*, 2007, 154: B757
- 62 Shimura T, Miyatake K, Watanabe M. *Eur Polym J*, 2008, 44: 4054–4062
- 63 Ohira A, Kuroda S. *Eur Polym J*, 2015, 67: 78–87
- 64 Akizuki K, Ohma A, Miura S, Matsuura T, Yoshizawa-Fujita M, Takeoka Y, Rikukawa M. *Sustain Energy Fuels*, 2017, 1: 1299–1302
- 65 Chuy C, Basura VI, Simon E, Holdcroft S, Horsfall J, Lovell KV. *J Electrochem Soc*, 2000, 147: 4453–4458
- 66 Kurihara Y, Mabuchi T, Tokumasu T. *J Electrochem Soc*, 2017, 164: F628–F637
- 67 Sakai K, Sato K, Mashio T, Ohma A, Yamaguchi K, Shinohara K. *ECS Trans*, 2009, 25: 1193–1201
- 68 Ohma A, Mashio T, Sato K, Iden H, Ono Y, Sakai K, Akizuki K, Takaichi S, Shinohara K. *Electrochim Acta*, 2011, 56: 10832–10841
- 69 Sohn YJ, Yim SD, Park GG, Kim M, Cha SW, Kim K. *Int J Hydrogen Energy*, 2017, 42: 13226–13233
- 70 Tabe Y, Nishino M, Takamatsu H, Chikahisa T. *J Electrochem Soc*, 2011, 158: B1246
- 71 Kudo K, Suzuki T, Morimoto Y. *ECS Trans*, 2010, 33:1495–1502
- 72 Nonoyama N, Okazaki S, Weber AZ, Ikogi Y, Yoshida T. *J Electrochem Soc*, 2011, 158: B416
- 73 Kim YS, Dong L, Hickner MA, Glass TE, Webb V, McGrath JE. *Macromolecules*, 2003, 36: 6281–6285
- 74 He Q, Kusoglu A, Lucas IT, Clark K, Weber AZ, Kostecki R. *J Phys Chem B*, 2011, 115: 11650–11657
- 75 Modestino MA, Kusoglu A, Hexemer A, Weber AZ, Segalman RA. *Macromolecules*, 2012, 45: 4681–4688
- 76 Kusoglu A, Dursch TJ, Weber AZ. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 4961–4975

Role of ionomer in membrane electrode assembly for proton exchange membrane fuel cells

Xian Liang^{1,2}, Liang Wu^{1*}, Tongwen Xu^{1*}

¹ CAS Key Laboratory of Soft Matter Chemistry, Collaborative Innovation Centre of Chemistry for Energy Materials, School of Chemistry and Material Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

² School of Chemistry and Materials Engineering, Huainan Normal University, Huainan 232038, China

*Corresponding authors (email: liangwu8@ustc.edu.cn; twxu@ustc.edu.cn)

Abstract: Ionomer is one of the important components in membrane electrode assembly (MEA) of proton exchange membrane fuel cells (PEMFC). It not only acts as an ion exchange membrane for the transfer of protons and water from the anode to the cathode, but more importantly as a binder for gas transport and proton transfer in the catalyst layer. This review focuses on the characteristics and key roles of ionomers in catalyst layers, highlighting the microscopic morphology of ionomers in catalyst inks and catalyst layers. Most importantly, this review plays an important role for the design and functionalization of the lower cost, novel fluorine-free ionomers, which are expected to replace expensive PFSA ionomers.

Keywords: ionomer, proton exchange membrane fuel cell, membrane electrode assembly, catalyst layer

doi: [10.1360/N032018-00048](https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N032018-00048)