

2018-12-28

A Review of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Catalyst Layer by Electrospinning

Yong LIU

Han DING

De-chun SI

Jie PENG

Jian-bo ZHANG

Department of Automotive Engineering, State Key Laboratory of Automotive Safety and Energy, Tsinghua University, Beijing 100084; Collaborative Innovation Center of Electric Vehicles in Beijing, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081; jbzhang@mail.tsinghua.edu.cn

Recommended Citation

Yong LIU, Han DING, De-chun SI, Jie PENG, Jian-bo ZHANG. A Review of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Catalyst Layer by Electrospinning[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2018 , 24(6): 639-654.

DOI: 10.13208/j.electrochem.180849

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol24/iss6/7>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.180849

Artical ID:1006-3471(2018)06-0639-16

Cite this: *J. Electrochem.* 2018, 24(6): 639-654

Http://electrochem.xmu.edu.cn

静电纺丝制备质子交换膜燃料电池催化剂层综述

刘勇¹, 丁涵², 司徒春³, 彭杰⁴, 张剑波^{3,5*}

(1. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100081; 2. 北京化工大学, 机电工程学院, 北京 100081;

3. 清华大学汽车工程系, 汽车安全与节能国家重点实验室, 北京 100084; 4. 清华大学工程力学系,

北京 100084; 5. 北京理工大学, 北京电动车辆协同创新中心, 北京 100081)

摘要: 质子交换膜燃料电池催化剂层在成本、耐久性以及性能上的局限是制约燃料电池汽车商业化的瓶颈。已有文献证明静电纺丝技术制备的纳米纤维催化剂层能提高催化剂利用率、增加三相界面和三相通道以及提高耐久性。作者结合所在课题组的工作综述了静电纺丝技术制备质子交换膜燃料电池催化剂层的研究进展。首先, 介绍了质子交换膜燃料电池催化剂层的发展历程, 并从制备方式和结构两个方面对其进行分类和总结; 接下来, 从静电纺丝纳米纤维催化剂层的制备、物理特性表征、电化学性能分析及耐久性表征等方面进行了总结; 最后, 从三相界面、三相通道以及量产适用性的视点比较了三种结构的催化剂层, 介绍了质子交换膜燃料电池催化剂层的发展趋势, 并梳理了静电纺丝法制备质子交换膜燃料电池催化剂层领域待研的问题。

关键词: 质子交换膜燃料电池; 催化剂层; 静电纺丝; 三相界面; 三相通道

中图分类号: O646; TM911.42

文献标识码: A

近年来, 质子交换膜燃料电池 (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) 在功率密度、耐久性和成本上均取得了显著进步, 但距离各国规定的商业化指标仍有较大距离^[1-2]。催化剂层 (catalyst layer, CL) 作为质子交换膜燃料电池的核心部件, 是提升燃料电池性能、耐久性并降低其成本的关键。目前, PEMFC 采用的催化剂主要是贵金属铂, 其成本较高, 进一步降低催化剂层中铂的使用量并提升催化剂层的性能和耐久性成为 PEMFC 研究的重点^[3-4]。通过材料研发来寻找具有更高性能及耐久性的催化剂以及通过结构优化来提高活性面积、改善催化剂层内物质传输是目前提升催化剂层性能及耐久性的两种主要方法^[5-7]。静电纺丝能够将含铂催化剂颗粒、离聚物等材料制成纳米纤维结构, 从而提高活性面积、增进有序传输, 在 PEMFC 催化剂层中的应用逐渐增加。本文结合作者课题组的工作综述静电纺丝技术制备质子交换膜燃料电池催化剂层的研究进展。

1 燃料电池催化剂层的发展历程

1.1 催化剂层制备技术演变与结构分类

过去三十年间, PEMFC 催化剂层在性能提升和铂用量降低等方面有显著进步, 其制备技术也经历了多代的发展。如图 1 所示, PEMFC 催化剂层制备方式可以分为粘结法^[8-9]、沉积法^[10-11]、柱状阵列制备法^[12-13]以及静电纺丝制备法^[14-16]等。粘结法是将催化剂、PTFE 乳液或 Nafion 溶液与醇类溶剂混合成催化剂浆料, 并将其包覆在气体扩散层上形成电极, 但该方法制备得到的催化剂层较厚, 催化剂利用率低。沉积法是将含 Pt 与碳载体的催化剂浆料直接沉积在 Nafion 膜上, 沉积方法包括化学蒸汽沉积、物理或热蒸汽沉积、喷涂、电沉积等, 为目前商业主流的制备方法。沉积法可降低催化剂层的厚度, 在降低铂载量方面有显著的进步, 但其耐久性仍有待提高。柱状阵列制备法是通过定向生长出含催化剂或载体的纳米线、纳米棒或纳米管^[7], 进而形成有序的电子通道、质子通道或气体传输

收稿日期: 2018-09-17, 修订日期: 2018-10-22 * 通讯作者, Tel: (86-10)62787815, E-mail: jbzhang@mail.tsinghua.edu.cn

教育部客车燃料电池水管理与低温启动研究项目 (No. 2016YFE0118600) 资助

通道. 其中, 由美国 3M 公司制备的纳米薄膜 (nanostructured thin film, NSTF) 催化剂层是通过柱状阵列方法制备出的第一个商业化有序催化剂层^[12]. 柱状阵列制备法制备的催化剂层的厚度一般在 1 μm 以下^[18], 能够显著降低催化剂层的铂用量. 同时, 由于一般催化剂层中的催化剂结构不是纳米颗粒, 因此能够减少铂催化剂的溶解、团聚, 以及减少碳腐蚀问题的发生^[19], 进而有效提高催化剂层的耐久性^[17]. 静电纺丝制备法是将浆料通过静电纺丝技术形成纳米纤维, 进而制成催化剂层. 纳米纤维结构能够提高催化剂层中催化剂的比表面积^[20], 进而提升催化剂层的三相界面.

如图 2 所示, 进一步从催化剂层的结构上进行分类, 可以将目前的催化剂层分为三类. 第一类为颗粒堆叠 (stacking particles, SP) 型, 其主要构成方式是通过纳米颗粒 (nanoparticles, NP) 催化剂的堆叠, 目前商用主流采用的沉积方法制备得到的催化剂层均属于该类型. Watanabe 等人使用 Pt/C 催化剂制备得到的催化剂层是目前在性能和耐久性方面具有代表性的颗粒堆叠型催化剂层, 在阴极铂载量为 0.05 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 在 0.6 V 下达到了 1.0 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (测试条件为 80 $^{\circ}\text{C}$, RH (relative humidity) 80%, 1 atm, IR-Free)^[21]. 第二类为柱状阵列型, 主要是由具有一维结构的纳米线、或纳米管、或纳米棒等构成, 美国 3M 公司的 NSTF 催化剂层^[12,22]、中国科学院大连化学物理研究所制备的阵列纳米管催化剂层^[23]均属于该类型. 其中, 3M 公司在 2012

年报道的催化剂层在铂载量为 0.10 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 在 0.7 V 下达到了 1.0 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (测试条件为 80 $^{\circ}\text{C}$, RH 60%, 150 kPa 背压, IR-Free)^[22]. 第三类为纤维排布型, 其主要是由静电纺丝法制备的纳米纤维 (nanofibers, NF) 或纳米管 (nanotubes, NT) 排布而成, 美国范德堡大学制备的催化剂层^[24-30]、清华大学制备的催化剂层^[16]以及中国科学院大连化学物理研究所制备的催化剂层^[31-33]均属于此类型, 制备得到的催化剂层均具有高电化学活性面积. 其中, 清华大学张剑波课题组在 2018 年制备得到的静电纺丝纳米纤维催化剂层在阴极铂载量为 0.10 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 在 0.6 V 下达到了 1.0 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (测试条件为 80 $^{\circ}\text{C}$, RH 100%, 1 atm, IR-Free)^[16].

1.2 纤维排布型催化剂层的研究现状

为进一步梳理静电纺丝制备纳米纤维催化剂层的研究进展, 作者课题组以已发表的学术论文作为对象, 以“Web of science 核心文集”为数据库; 检索时间范围为 1900~2018 年, 以主题词为检索条件, 表达式为 Topic=(“Nanofiber” and “PEM fuel cell or PEMFC or proton exchange membrane fuel cell or polymer membrane fuel cell or hydrogen/air fuel cell”), 共检索到有关“静电纺丝和质子交换膜燃料电池”的记录 262 条. 经过进一步调研所得的文章后发现, 现阶段文献报道的纤维排布催化剂层主要是由静电纺丝法制备. 有关静电纺丝法制备纤维排布催化剂层的文献有 66 篇. 2009 年, Park J H 课题组第一次利用静电纺丝技术制备出

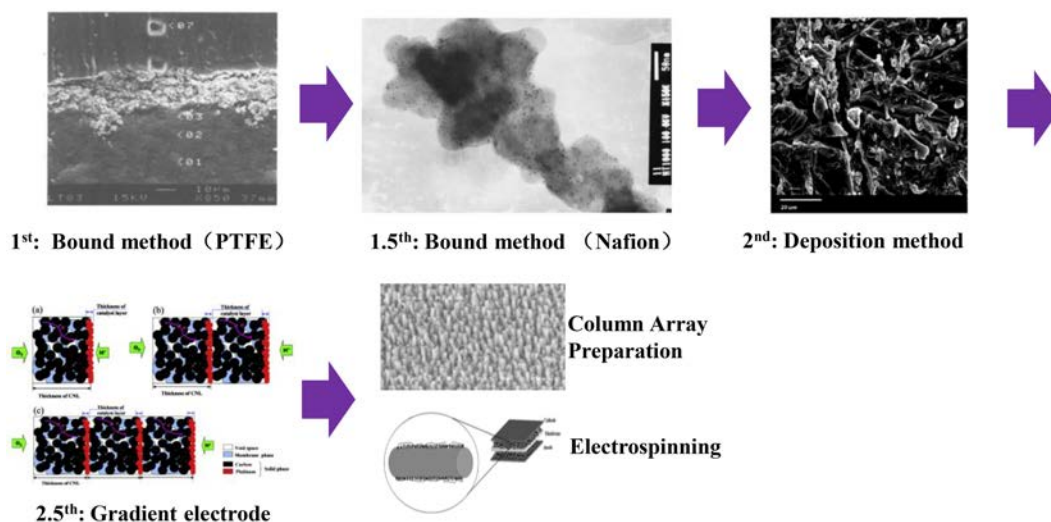


图 1 催化剂层制备技术的演变^[8-16]
Fig. 1 Evolution of catalyst layer fabrication methods^[8-16]

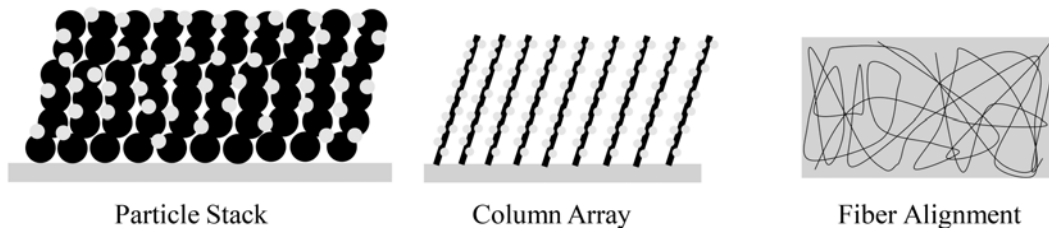


图 2 催化剂层结构的分类

Fig. 2 Types of catalyst layer structure

PEMFC 催化剂层,并报道了比喷涂方法制备的颗粒堆叠催化剂层有更高的三相界面和 Pt 的利用率^[14],自此以后有关纤维排布催化剂层的文献数量有显著增加,在 2017 年达到顶峰.同时,自 2011 年起,纤维排布催化剂层的研究得到了各国政府部门和主要车企的持续支持,其中包括美国能源部(Department of Energy, DOE)^[15,27]、欧盟欧洲研究理事会^[34-37]、日产^[25,27-30]和上汽^[16]等.

静电纺丝纳米纤维催化剂层的研究内容主要可以分为两个部分,一为制备工艺的探索,一为纳米纤维催化剂层的表征.在制备方面, Park J H 等人于 2009 年将含碳载体的浆料采用静电纺丝方法制备得到碳纳米纤维,然后将铂沉积到碳纳米纤维上,首次制备得到纳米纤维催化剂层.他们制备的催化剂层在阴极铂载量为 $0.50 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,在 0.55 V 下达到了 $1.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (测试条件为 $80 \text{ }^\circ\text{C}$, RH 100%, 1 atm)^[14]. 2011 年, Pintauro P N 采用与 Park J H 等人不同的技术路线,将含 Pt/C 的浆料直接利用静电纺丝法制备出纳米纤维催化剂层^[15]. 进一步优化配方和制备参数,制备出的静电纺丝纳米纤维催化剂层在阴极铂载量为 $0.10 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,在 0.52 V 下达到了 $1.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (测试条件为 $80 \text{ }^\circ\text{C}$, RH 100%, 1 atm)^[25].

在表征方面,已报道的文献中对纳米纤维催化剂层的研究可以分为物理特性表征、电化性能以及耐久性表征.在物理特性方面,主要是从纳米纤维催化剂层的纤维直径及其分布、催化剂层的孔隙特征等方面进行研究.静电纺丝纳米纤维催化剂层的纤维直径一般在 $100 \text{ nm} \sim 1800 \text{ nm}$ ^[16,25]. 通过 BET (Brunauer-Emmett-Teller, BET) 测试静电纺丝纳米纤维催化剂层的孔径分布,结果表明静电纺丝纳米纤维催化剂层比颗粒堆叠催化剂层具有更高的孔体积^[14,16,37]. 在电化性能方面,主要是通过测试催化剂层的极化曲线、电化活性面积

(electrochemically active surface area, ECSA) 和电化学阻抗谱来进行分析.从 2009 年到目前为止,静电纺丝纳米纤维催化剂层在降低铂载量和提升性能两个方面有了显著提升^[14,16]. 通过循环伏安法测试静电纺丝纳米纤维催化剂层的 ECSA, 结果说明静电纺丝纳米纤维催化剂层的 ECSA 普遍高于颗粒堆叠催化剂层的 ECSA^[14-16,33,37-40]. 张剑波等人^[16]测量了静电纺丝纳米纤维催化剂层活化过程中的电化学阻抗谱,分析其活化过程中的阻抗变化.在耐久性表征方面,研究表明在相同测试条件和催化剂层配方情况下,静电纺丝纳米纤维催化剂层的最大功率损失比颗粒堆叠催化剂层的最大功率损失少.

2 静电纺丝质子交换膜燃料电池催化剂层的制备与特性

2.1 静电纺丝纳米纤维催化剂层的制备

1) 静电纺丝的制备过程及相关影响参数

静电纺丝技术,主要借助于高压静电场使聚合物溶液或熔体带电并产生形变,在喷头或末端处形成悬垂的锥状液滴(泰勒锥).当液滴表面的电荷斥力超过其表面张力时,在液滴表面就会高速喷射出微小液流,简称“射流”^[41]. 这些射流在一个较短的距离内经过电场力的高速拉伸、溶剂挥发与纤维固化,最终沉积在接收装置上,形成纳米纤维.如图 3 所示,静电纺丝装置主要由高压发生器、推进泵、注射器以及接收装置组成.

溶液静电纺丝过程中的主要参数分为三类.第一类为溶液参数,静电纺丝前需要配制具有一定粘度和导电性的溶液(或悬浊液),溶液的表面张力、粘度及电导率是其中关键的三个参数.如表 1 所示,在一定范围内,若溶液粘度增加,则射流抵抗电场力拉伸的能力增加,从而会引起纤维直径的增加以及纤维中珠粒数量的减少^[42]. 表面张力是

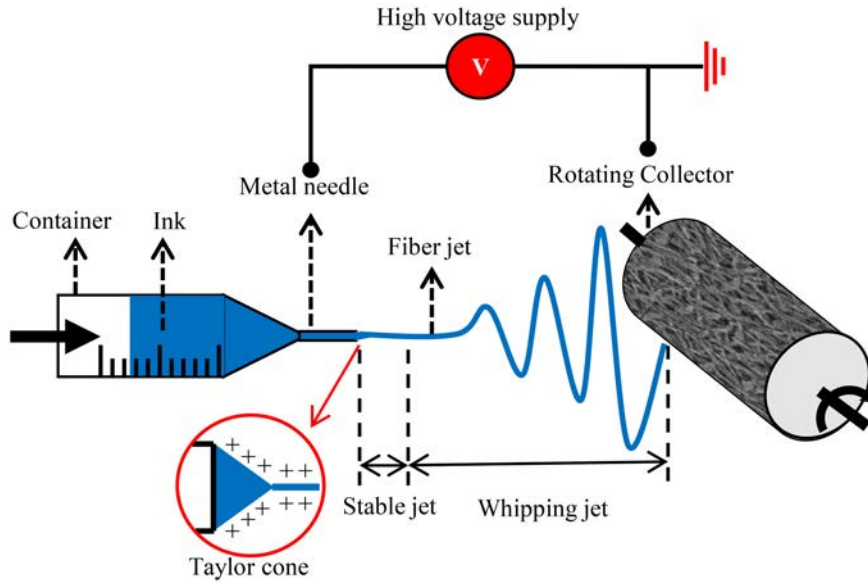


图 3 静电纺丝过程示意图

Fig. 3 Schematic of electrospinning process

表 1 静电纺丝过程参数对纤维形貌的影响

Tab. 1 The influence of electrospinning parameter on nanofiber morphology

Factor	Ink parameter			Process parameter			Environmental parameter	
	Viscosity	Surface tension	Conductivity	Voltage	Flow rate	DCI	Temperature	Humidity
Diameter	+		-	-	+	-	+	-
Uniformity	+	-		-	+			-

(Note: + positive correlation, - negative correlation)

影响射流瑞利(Rayleigh)不稳定性的主要因素,减小溶液的表面张力有利于形成均匀连续的纤维^[43]. 溶液的电导率直接影响到纤维的形貌,溶液的电导率增加,则射流受到的拉伸作用增强,有利于纤维直径的减小^[42].

第二类为工艺参数,在静电纺丝过程中需要合理地控制所施加的电压、推注速度以及纺丝距离(distance between collector and injector, DCI). 如表 1 所示,在一定范围内增加电压,射流所受到拉伸作用会随之增加,从而会导致纤维直径减小^[44],但同时会导致纤维的均匀性变差^[43]. 推注速度增加,射流时间变短,会促进纤维直径增加^[45];同时,推注速度增加会增加射流量,从而减弱射流瑞利不稳定性的影响,进而有利于形成均匀连续的纤维^[43]. 一般情况下,纺丝距离增加,会增加射流运动时间,射流可得到充分的拉伸,有利于纤维直径变小^[46].

第三类为环境参数,在静电纺丝过程中需要将环境温度和湿度控制在合理的范围内^[42]. 如表 1 所示,环境温度增加,会加速射流中的溶剂的挥发,使射流迅速固化,电场力对射流的拉伸作用减弱,从而导致纤维直径增加. 湿度增加,射流能够保持带电的流体状态,被电场力持续拉伸,从而使纤维直径减小;同时,高湿条件下,射流的瑞利不稳定性增加,会导致纤维中珠粒的产生,从而降低纤维的均匀性^[43].

2) 静电纺丝技术制备的催化剂层的分类

目前,利用静电纺丝技术制备的催化剂层基于结构的不同可分为静电纺丝纳米纤维(electrospun nanofiber, ESNF)CL 与静电纺丝纳米管(electrospun nanotube, ESNT)CL(图 4). ESNF CL 基于催化剂载体的不同又可以分为基于碳纳米颗粒(carbon nanoparticle, CNP)的静电纺丝纳米纤维催

化剂层和基于碳纳米纤维(carbon nanofiber, CNF)的静电纺丝纳米纤维催化剂层(亦称为静电纺丝碳纳米纤维催化剂层, electrospinning carbon nanofiber catalyst layer, ESCNF)。

基于碳颗粒的静电纺丝纳米纤维催化剂层是将以碳纳米颗粒作为载体的催化剂制备成浆料后,再利用静电纺丝技术制备到质子交换膜或者铝箔等接收基底上得到.文献中采用该法使用的催化剂有 Pt/C^[25]、Pt/Pd/C^[33]等,纤维形貌示于图 5A。

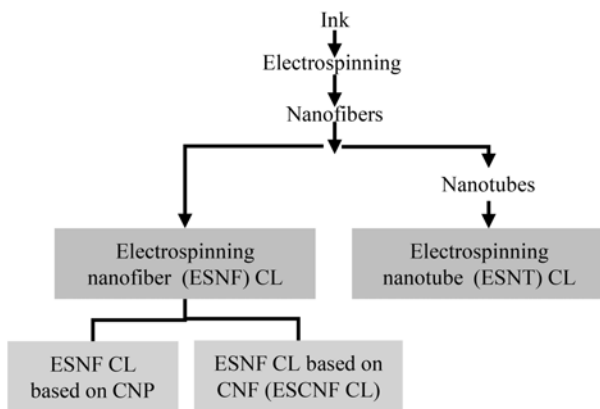


图 4 纳米纤维催化剂层的分类

Fig. 4 Classification of nanofiber catalyst layer

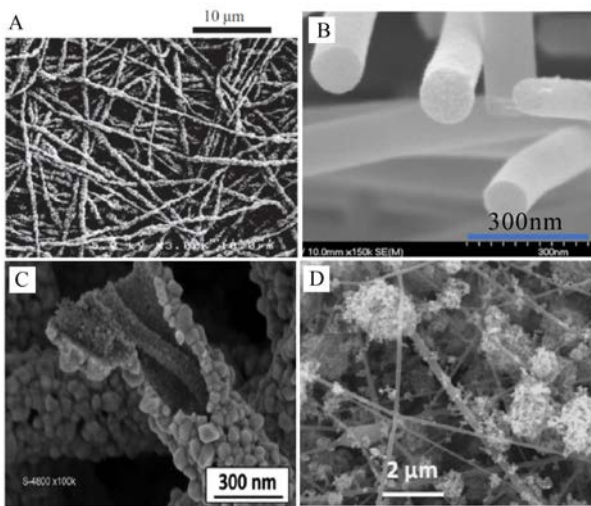


图 5 催化剂层的扫描隧道显微镜(SEM)照片 A. 基于碳颗粒的静电纺丝纳米纤维催化剂层^[25,33]; B. 静电纺丝碳纳米纤维催化剂层^[14,47-48]; C. 静电纺丝纳米管催化剂层^[34-38]; D. Pt/C 纳米纤维与颗粒混合催化剂层^[39-40]

Fig. 5 SEM images of different CLs A. ESNF CL based on CNP^[25,33]; B. ESCNF CL^[14,47-48]; C. ESNT CL^[34-38]; D. Pt/C nanofiber and nanoparticle mixed CL^[39-40]

基于碳纳米纤维的静电纺丝纳米纤维催化剂层是首先制备含高分子有机物的溶液,然后利用静电纺丝法制备出纳米纤维,再经过烧结后制备出碳纳米纤维,最后将 Pt 沉积到碳纳米纤维上,形成碳纳米纤维催化剂层^[14,47-48],纤维形貌示于图 5B。

ESNT CL 需要首先制备含高分子有机物及催化剂载体的前驱体溶液后,然后利用静电纺丝的方法制备出纳米纤维,再经过烧结后制备出纳米管,最后沉积 Pt 到纳米管上,从而得到纳米管纤维催化剂层.其中,文献中采用此法使用的催化剂载体有 FePt^[38]、Nb-SnO₂^[34-35]、Sb-SnO₂^[36]以及 NbC/C^[37]等,纤维形貌示于图 5C。

除单独使用静电纺丝法来制备催化剂层外,也有研究者将静电纺丝法和其他制备方法结合起来进行制备. Elabd Y A 课题组^[39-40]将静电纺丝方法与静电喷涂方法结合起来,制备了 Pt/C 纳米纤维与颗粒混合的催化剂层.其制备过程是将 PAA/Nafion/Pt/C 和 Nafion/Pt/C 两种浆料用静电纺丝法和静电喷涂法同时制备到气体扩散层(gas diffusion layer, GDL)上,纤维形貌如图 5D 所示。

2.2 静电纺丝纳米纤维催化剂层的物理特性

确定催化剂层的物理特性有助于揭示催化剂层的内部结构及其特性,催化剂层的物理特性主要包括材料特性和结构特性两方面.材料特性主要包括亲疏水性及其组分含量与分布等.催化剂层的亲疏水性对催化剂层内水的产生、输运及分布有重要影响,通过调控催化剂层的亲疏水性是燃料电池的水管理优化的重要方法.催化剂层内的组分一般包括催化剂、离聚物及载体,催化剂层内的组分比例及分布是影响催化剂层内三相通道及三相界面的主要因素.催化剂层的结构特性主要包括纤维直径、催化剂层厚度及催化剂层孔隙特征等.纤维直径对于催化剂层内的比表面积、物质传输有重要影响,催化剂层的厚度和孔径分布则是催化剂层内气体、液体传输的关键参数,是面向大电流、零下启动等工况可调控的重要方法。

接下来,作者对 ESNF CL 与 ESNT CL 的物理特性表征研究结果进行梳理.针对 ESNF CL 内各组分的含量, Chan S 等人^[48]利用公式(2-1)计算催化剂、Nafion 或 PAA 的占比:

$$X = \frac{V_i}{V_{total}} = \frac{m_i / \rho_i}{T \times S} \quad (2-1)$$

其中, V_{total} 是样品的体积(cm^3); m_i 为组分的质量

(g); ρ_i 为组分的密度($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$); T 为样品的厚度(cm, 如图 6 所示,显示的是催化剂层的厚度); S 是样品的面积, 为 1 cm^2 . 基于本论文作者课题组制备的 Pt/C 纳米纤维催化剂层和 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的计算结果列于表 2. 在催化剂浆料配方相同的情况, 制得的 Pt/C 纳米纤维催化剂层在活化后, 其催化剂和 Nafion 体积占比要比 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的分别要低 2% 和 6% 左右.

催化剂层的厚度一般在微米量级, 主要是通过 SEM 进行测量. 作者课题组测量得到的 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层和 Pt/C 静电纺丝纳米纤维催化剂层的厚度如图 6A 和图 6B 所示. 在铂载量均为 $0.1\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的情况下, Pt/C 静电纺丝纳米纤维催化剂层的平均厚度为 $3.23\text{ }\mu\text{m}$, Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的平均厚度为 $2.57\text{ }\mu\text{m}$, Pt/C 静电纺丝纳米纤维催化剂层的厚度要大于 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的厚度. 在零下启动工况下, Pt/C 静电纺丝纳米纤维催化剂可能会有更高的储水空间, 从而具有更优的零下启动能力; 另一方面, 在大电流工况下, Pt/C 静电纺丝纳米纤维催化剂物质传输可能成为重要的限制因素.

催化剂层的孔径通常分布在纳米尺度到微米尺度, 目前文献中一般采用 BET 来进行测量. 如表 2 所示, 在相同铂载量下, Pt/C 静电纺丝纳米纤维催化剂层的孔隙率要比 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的高 8% 左右; 如图 7 所示, Pt/C 静电纺丝纳米纤维催化剂层要比 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层存在更多的中孔. 同时, Lee J 等人^[38]测量的 FePt 静电纺丝纳米管催化剂层的孔隙率要远高于 Pt/C 静电纺丝纳

米纤维催化剂层和 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的孔隙率, 这可能归因于 FePt 静电纺丝纳米管是内部中空结构, 进而提高了 FePt 静电纺丝纳米管催化剂层的孔隙率. 如图 7 所示, Park J H^[14]等人测试的静电纺丝碳纳米纤维催化剂层的孔体积大于 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的孔体积, 且碳纳米纤维催化剂层中存在更多的中孔. Cavaliere S 等人^[7]测试的 NbC/C 静电纺丝纳米管催化剂层的孔体积大于 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的孔体积, 而且 NbC/C 静电纺丝纳米管催化剂层存在更多的中孔, 其原因在文章中解释为静电纺丝纳米管的中空结构会产生更多的孔.

2.3 静电纺丝纳米纤维催化剂层的功能特性

ESNF CL 的功能特性主要包括电化学活性面积(ECSA)、交换电流密度以及质子传导率等. ECSA 是反映催化剂层内催化剂活性的重要指标, 同时也是评价催化剂层的三相界面的重要参数, 主要由循环伏安法(cyclic voltammetry, CV)进行测量. 交换电流密度是反映催化剂层内反应快慢的重要指标, 主要通过极化曲线或电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectrum, EIS)进行测量. 质子传导率能反映催化剂层质子传导能力大小, 测量方法包括电化学阻抗谱法和直流法.

作者结合所在课题组的研究, 对文献中 ECSA 数据进行汇总, 结果如图 8 所示. 在相同的铂载量下, 静电纺丝纳米纤维(基于碳颗粒和碳纳米纤维)催化剂层的 ECSA 均高于 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层; Pt/C 纳米纤维与颗粒混合的催化剂层的 ECSA 高于 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的 ECSA; 但在

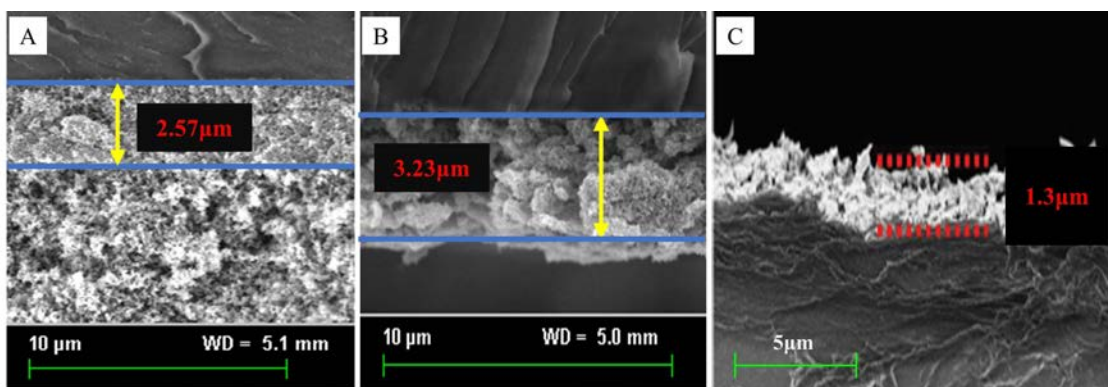


图 6 催化剂层的厚度 A. Pt/C 颗粒堆叠催化剂层, 铂载量为 $0.1\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$; B. Pt/C 静电纺丝纳米纤维催化剂层, 铂载量为 $0.1\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$; C. FePt 静电纺丝纳米管催化剂层, 铂载量 $0.2\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ^[38]

Fig. 6 The thickness of different CLs A. Pt/C SP CL, $0.1\text{ mg}_\text{Pt}\cdot\text{cm}^{-2}$; B. Pt/C ESNF CL, $0.1\text{ mg}_\text{Pt}\cdot\text{cm}^{-2}$; C. FePt ESNT CL, $0.2\text{ mg}_\text{Pt}\cdot\text{cm}^{-2}$ ^[38]

表 2 催化剂层内各组分的占比
Tab. 2 Proportion of different components in catalyst layers

	Pt/C SP CL		Pt/C ESNF CL		FePt ESNT CL ^[38]	
	Volume/cm ³	Ratio	Volume/cm ³	Ratio	Volume/cm ³	Ratio
Total volume	2.57×10 ⁻⁴	100%	3.23×10 ⁻⁴	100%	1.3×10 ⁻⁴	100%
Catalyst	2.37×10 ⁻⁵	9.3%	2.37×10 ⁻⁵	7.33%	1.36×10 ⁻⁵	12.3%
Nafion	7.9×10 ⁻⁵	30.7%	7.9×10 ⁻⁵	24.46%		
PAA			6.8×10 ⁻⁵ /0 (after pre-condition)	21.05%/0 (after pre-condition)		
Pore	1.543×10 ⁻⁴	60.1%	1.6×10 ⁻⁴ /2.28×10 ⁻⁴ (after pre-condition)	47.16%/68.21% (after pre-condition)	1.164×10 ⁻⁴	87.7%

(Note: No change in the thickness of CL after pre-condition)

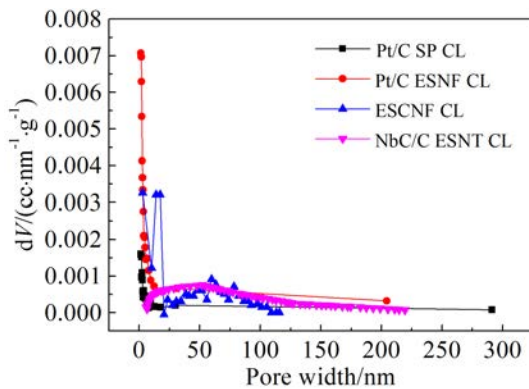


图 7 催化剂层的 BET 测试结果^[14,37]

Fig. 7 The BET test results of different catalyst layers^[14,37]

相同的铂载量下, 静电纺丝纳米管催化剂层的 ECSA 一般要低于 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的 ECSA。

电化学阻抗谱法能够原位测试电池内部的反应过程, 用于分析催化剂层的反应能力和物质传输情况。下面结合作者课题组的研究结果, 对文献中的电化学阻抗谱测试结果进行总结。如图 9A 所示, 是静电纺丝纳米纤维催化剂层在活化过程中的 EIS 测试结果。EIS 图的第一个半圆主要是反映电荷转移能力大小, 第二个半圆主要是反映燃料电池中的物质传输情况。研究发现, 随着活化时间增加, 两个半圆均有减小的趋势。进一步通过如图 9B 等效电路来进行拟合^[51], 拟合结果如图 9C 所示。可见 R_{ct} 和 R_m 均随时间增加而减小, 研究者进一步解释为静电纺丝纳米纤维催化剂层在活化过程中的添加物 PAA 会逐渐溶解, 提升催化剂层的活

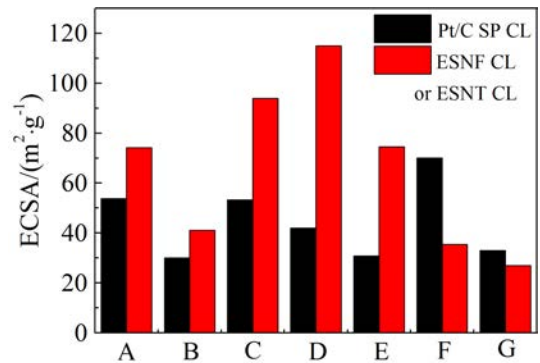


图 8 催化剂层 ECSA 统计结果 A. 张剑波等人^[16]; B. Pintauro P N 等人^[25]; C. Elabd, Yossef A 等人^[39]; D. 侯明等人^[33]; E. Park J H 等人^[16]; F. Jaehyuk Lee 等人^[38]; G. Cavaliere 等人^[35]。

Fig. 8 ECSA surveyed data of catalyst layers A. Jianbo Zhang et al^[16]; B. Pintauro P N et al^[25]; C. Elabd, Yossef A et al^[39]; D. Ming Hou et al^[33]; E. Park J H et al^[16]; F. Jaehyuk Lee et al^[38]; G. Cavaliere et al^[35]。

性面积, 并改善了电池内的物质传输^[16]。

2.4 静电纺丝纳米纤维催化剂层的发电性能

1) 极化曲线比较

极化曲线是比较催化剂层性能最主要的方法, 为比较不同纳米纤维催化剂层的性能, 本文分析比较了文献中多个结构催化剂层的极化曲线, 并与 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的性能进行对比。

如图 10A 所示, 曲线 e1 与 e2 是 Pintauro P N 等人^[25]测试的 Pt/C 静电纺丝纳米纤维催化剂层与 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的极化曲线; 曲线 f1 与 f2 是侯明等人^[33]测试的 Pt/Pd/C 静电纺丝纳米纤维催

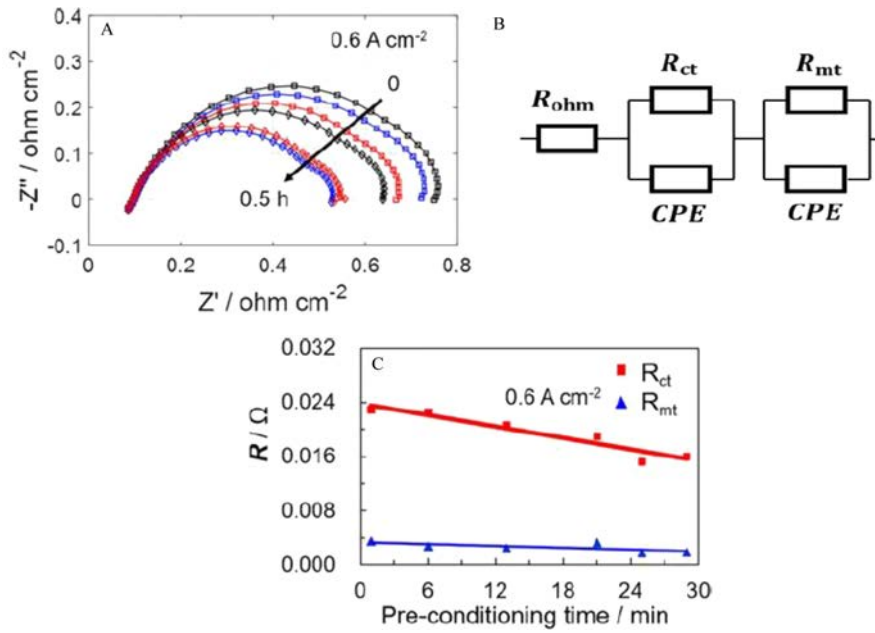


图 9 静电纺丝纳米纤维催化剂层活化过程 EIS 测试结果与分析^[16]. A. EIS 测试结果($0.6 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$); B. 等效电路图; C. 拟合结果.

Fig. 9 EIS test and analysis results and analysis in pre-condition process of electrospun nanofiber catalyst layer^[16]. A. Nyquist plots($0.6 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$); B. Equivalent circuit model; C. Fitting results.

化剂层与 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的极化曲线. 结果表明,在相同铂载量下,Pt/C 静电纺丝纳米纤维催化剂层的性能要优于 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的性能,这也与图 8 的 ECSA 数据相吻合. 当 Pt/Pd/C 静电纺丝纳米纤维催化剂层的铂载量为 $0.019 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的铂载量为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的条件下,Pt/Pd/C 静电纺丝纳米纤维催化剂层的性能在大电流密度($> 1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)时要优于 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的性能.

如图 10B 所示,在相同铂载量条件下,静电纺丝碳纳米纤维催化剂层的性能优于 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的性能^[14],这与图 8 的 ECSA 数据相吻合. 其原因可能是,静电纺丝碳纳米纤维催化剂层的孔体积要大于 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的孔体积,从而有利于水的排出、改善气体传输,有利于性能的提高.

如图 10C 所示,曲线 g1 与 g2 是 Jaehyuk Lee 等人测试^[38]的 FePt 静电纺丝纳米管催化剂层与 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的极化曲线;h1 与 h2 是 Cavaliere 等人测试的 Pt/Nb-SnO₂ 静电纺丝纳米管催化剂层与 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的极化曲线^[39]. 结果表明,在铂载量相同的条件下,FePt 纳米管催化

层的性能要优于 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的性能,这与图 8 的 ECSA 数据相吻合. 但是可以看出 Pt/Nb-SnO₂ 纳米管催化剂层的性能低于 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的性能,其主要原因可能是氧化物的电子传导率低于碳的电子传导率.

如图 10D 所示,相同铂载量下,在小电流密度($< 1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)时,Pt/C 纳米纤维与纳米颗粒混合催化剂层的性能要低于 Pt/C 静电纺丝纳米纤维催化剂层的性能,这主要与催化剂层内催化剂的反应活性相关;在大电流密度($> 1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)时,Pt/C 纳米纤维与纳米颗粒混合催化剂层的性能要优于 Pt/C 静电纺丝纳米纤维催化剂层的性能^[39],这主要与两种结构的催化剂层物质传输损失有关,可能在大电流密度下,Pt/C 纳米纤维与纳米颗粒混合催化剂层有更小的物质传输损失.

通过分析各课题组对静电纺丝纳米纤维催化剂层和其他催化剂层的比较结果,发现静电纺丝方法制备的催化剂层的性能普遍优于同铂载量下采用 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的性能.

2)极化曲线损失分离

为进一步明确 Pt/C 纳米纤维催化剂层相比 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层性能提升的机理,作者课

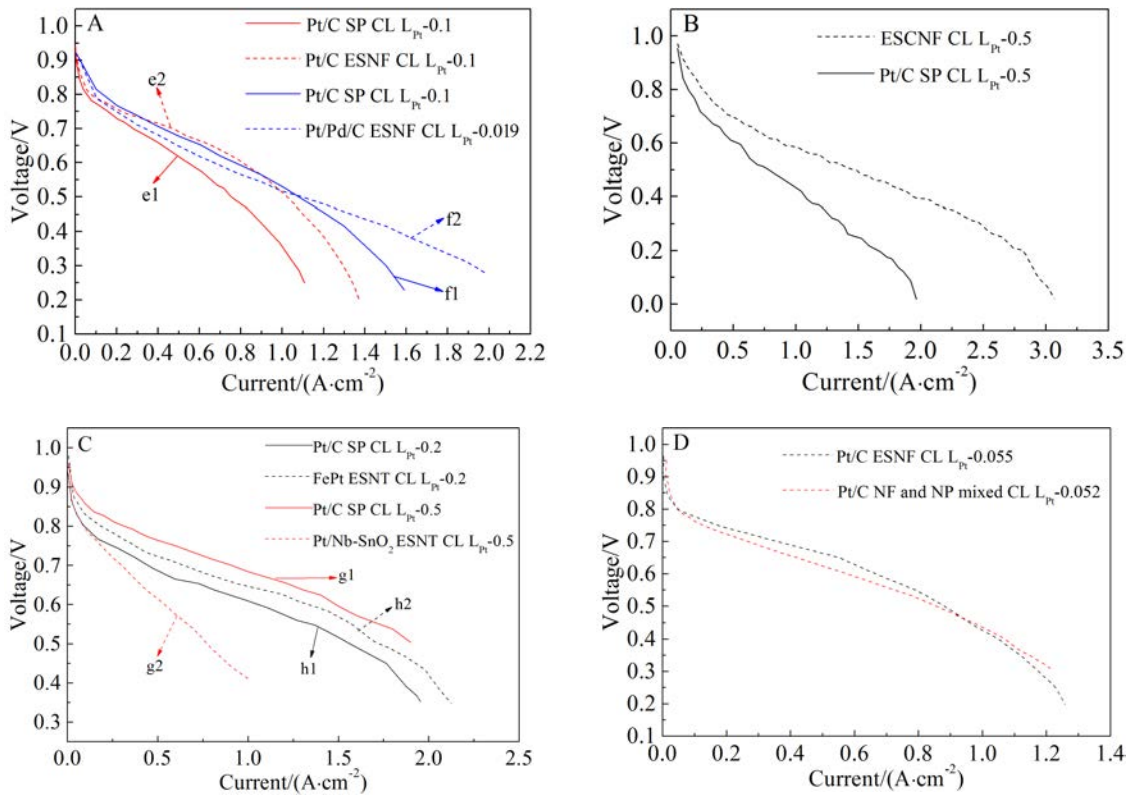


图 10 不同催化剂层之间性能表征的比较 A. Pt/C 静电纺丝纳米纤维催化剂层、Pt/Pd/C 静电纺丝纳米纤维催化剂层分别与 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的性能;B. 静电纺丝碳纳米纤维催化剂层与 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的性能对比;C. 静电纺丝纳米管催化剂层的性能与 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的性能对比;D. Pt/C 纳米纤维与颗粒混合催化剂层与 Pt/C 纳米纤维催化剂层的性能对比。

Fig. 10 Comparisons in performances of different CLs. A. Among Pt/C ESNF CL, Pt/Pd/C ESNF CL and Pt/C SP CL; B. Between ESCNF CL and Pt/C SP CL; C. Between ESNT CL and Pt/C SP CL; D. Between Pt/C NF and NP mixed CL and Pt/C SP CL.

课题组测试了多温度、湿度下的极化曲线,并采用损失分离的方法进行分析。损失分离具体的流程为:首先,通过测量极化曲线下各点的高频阻抗,在极化曲线上加上欧姆阻抗引起的电压降(V_{ohmic}),得到 IR -Free 曲线;其次,对得到的 IR -Free 曲线的低电流密度($< 0.1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)区间采用 Tafel 公式进行拟合,获得催化剂层的活化损失(V_{act})。最后,根据公式 (2-2) 计算出所在测试工况下的可逆电动势(E_{rev}),然后根据公式 (2-3) 分离出物质传输损失(V_{mass})。

$$E_{rev} = 1.23 - 0.9 \times 10^{-3} (T - 298) + \frac{2.303RT}{4F} \times \lg \left[\left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^*} \right) \left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2}^*} \right)^2 \right] \quad (2-2)$$

$$V_{mass} = E_{rev} - V_{cell} - V_{ohmic} - V_{act} \quad (2-3)$$

Pt/C 静电纺丝纳米纤维催化剂层和 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层在 $60 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$, RH 100% 下的极化曲线以及损失分离如图 11 所示,两种催化剂层的铂载量均为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的性能优于 Pt/C 静电纺丝纳米纤维催化剂层,通过损失分离的结果可以看出, Pt/C 静电纺丝纳米纤维催化剂层的活化损失小于 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的活化损失;对比物质传输阻抗,可以看出, Pt/C 静电纺丝纳米纤维催化剂层的物质传输损失要大于 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的物质传输损失,而且随着电流的增大,物质传输损失也越来越大,这也是最终导致在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 Pt/C 静电纺丝纳米纤维催化剂层性能低于 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的性能的主要因素。这可能是由于 Pt/C 纳米纤维催化剂层的厚度大于 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层,物

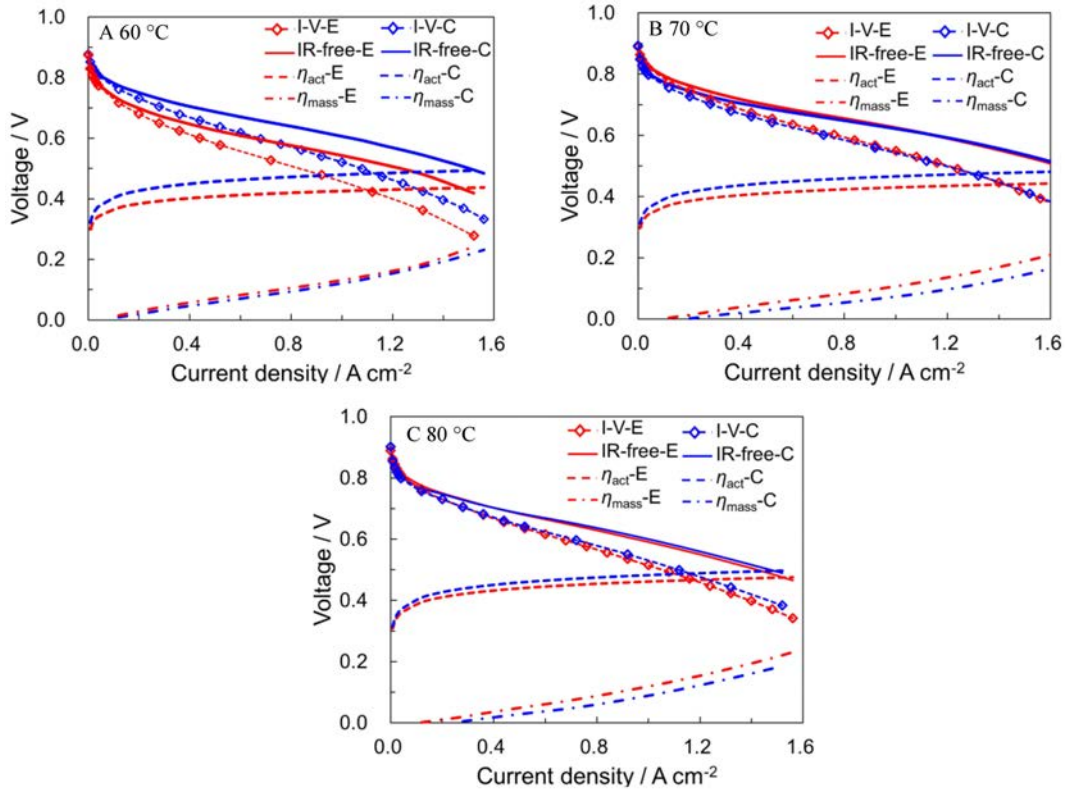


图 11 铂载量为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的两种催化剂层在不同温度 RH 100% 下的极化曲线以及损失分离结果^[16](注: 图中的 E 代表 Pt/C 静电纺丝纳米纤维催化层, C 代表 Pt/C 颗粒堆叠催化层, IR-Free 为消去膜阻的极化曲线, η_{act} 为活化损失, η_{mass} 为物质传输损失)

Fig. 11 Polarization curves and voltage losses of Pt/C ESNF CL and Pt/C SP CL at different temperatures. 100% RH, $0.1 \text{ mg}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$. (E: Pt/C ESNF CL; C: Pt/C SP CL; I-V: polarization curves; IR-Free: polarization curves eliminating ohmic resistance; η_{act} : activation losses; η_{mass} : mass transport losses).

质传输路径增加, 从而导致 Pt/C 静电纺丝纳米纤维催化层的物质传输损失大于 Pt/C 颗粒堆叠催化层的物质传输损失。

在 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, 在电流小于 $0.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, Pt/C 静电纺丝纳米纤维催化层的性能优于 Pt/C 颗粒堆叠催化层的性能; 在大电流密度下, Pt/C 静电纺丝纳米纤维催化层的性能基本和 Pt/C 颗粒堆叠催化层的性能保持一致。Pt/C 静电纺丝纳米纤维催化层的活化损失小于 Pt/C 颗粒堆叠催化层的活化损失。Pt/C 静电纺丝纳米纤维催化层的物质传输损失大于 Pt/C 颗粒堆叠催化层的物质传输损失, 这可能是由于 Pt/C 纳米纤维催化层的厚度大于 Pt/C 颗粒堆叠催化层, 导致更大的物质传输路径。

在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, Pt/C 静电纺丝纳米纤维催化层的性能优于 Pt/C 颗粒堆叠催化层的性能。Pt/C 静电纺丝纳米纤维催化层的活化损失和物质传

输损失均小于 Pt/C 颗粒堆叠催化层的活化损失和物质传输损失。

在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 以及 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 时两种催化剂层的物质传输损失的关系不同的原因在于, 在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下有更多的水以蒸汽的状态排出催化层, 同时 Pt/C 静电纺丝纳米纤维催化层有更大的孔体积和孔隙率, 有利于物质传输, 从而会比 Pt/C 颗粒堆叠催化层有更小的物质传输损失; 而在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 会有更多的水存留在催化层中, 此时催化层的厚度会起到主要作用, Pt/C 静电纺丝纳米纤维催化层会有更大的物质传输损失。

2.5 静电纺丝纳米纤维催化层的耐久性

目前燃料电池耐久性测试方法主要分为三种: 启停循环测试 (start-stop cycling protocol)^[49] 以及负载循环测试 (load cycling protocol)^[49]、加速衰减测试 (accelerated degradation test)^[38] 以及加速压力测试 (accelerated stress test)^[33,35]。

Pintauro P N 等人采用启停循环测试和负载循环测试方法来研究静电纺丝纳米纤维催化剂层的耐久性情况^[25]。其中启停循环测试结果如图 12 及表 3 所示,他们比较了 Pt/C 静电纺丝纳米纤维催化剂层与 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的耐久性,结果表明,Pt/C 静电纺丝纳米纤维催化剂层的碳损失比 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的碳损失多 1%。负载循环测试结果如图 12 及表 3 所示,Pt/C 静电纺丝纳米纤维催化剂层的 ECSA 损失比 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的 ECSA 损失多 7%,但 Pt/C 静电纺丝纳米纤维催化剂层的最大功率损失比 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的最大功率损失少 29%,文章解释为这是由于碳腐蚀之后,纳米纤维的催化剂和粘结剂的水合作用增强,降低高频阻抗(high frequency resistance, HFR),从而性能损失少。

Lee J 等人^[38]采用加速衰减测试,对 FePt 静电纺丝纳米管催化剂层与 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的耐久性进行了比较。结果如图 12 及表 3 所示,耐久性测试之后,FePt 静电纺丝纳米管催化剂层的 ECSA 的损失比 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的 ECSA 损失少 50%。同时,FePt 静电纺丝纳米管催化剂层的最大功率的损失比 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的最大功率损失少 34%。

Cavaliere S 等人^[35-37]采用加速压力测试方法,对 Pt/Nb-SnO₂ 静电纺丝纳米管催化剂层与 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层进行耐久性测试。结果如图 12 及表 3 所示,Pt/Nb-SnO₂ 静电纺丝纳米管催化剂层的 ECSA 的损失比 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的 ECSA 损失少 66%;同时,Pt/Nb-SnO₂ 静电纺丝纳米管催

化剂层的最大功率的损失比 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的最大功率损失少 38%,文中认为 Pt/Nb-SnO₂ 静电纺丝纳米管催化剂层不用碳做为催化剂载体,去除了碳腐蚀的影响,并且锡氧化物有更好的耐久性^[34]。

Ming Hou 等人^[33]采用加速压力测试方法,比较了 Pt/Pd/C 静电纺丝纳米纤维催化剂层与 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层这两种催化剂层的耐久性。结果表明,耐久性测试之后,Pt/Pd/C 静电纺丝纳米纤维催化剂层的最大功率损失比 Pt/C 颗粒堆叠催化剂层的最大功率损失少 9%。其原因除 Pintauro P N 的解释之外,还有一个重要的因素是 Pt/Pd/C 的核壳结构增加了其稳定性^[50]。

3 燃料电池催化剂层发展趋势

3.1 三种结构的催化剂层比较

前文介绍到催化剂层依据结构分类可以分为颗粒堆叠型、柱状阵列型及纤维排布型。颗粒堆叠型催化剂层是目前商业化 PEMFC 采用的主流催化剂层,且催化剂层采用的载体为纳米颗粒结构的碳。由于在制备过程中,纳米颗粒间的结构受制备条件影响较大,且催化剂的利用率较低,三相界面(triple phase boundary, TPB)较小;其次,由于颗粒堆叠型的结构,其三相传输通道(triple-phase channel, TPC)弯曲,物质传输阻力大;最后,由于采用碳载体,在高电位下极易发生碳腐蚀的问题,催化剂层的耐久性仍有待提高。

柱状阵列催化剂层通过形成有序结构的柱状阵列催化剂,能够形成有序的电子通道,或质子通道,或气体传输通道,高效三相传输、高 Pt 利用率

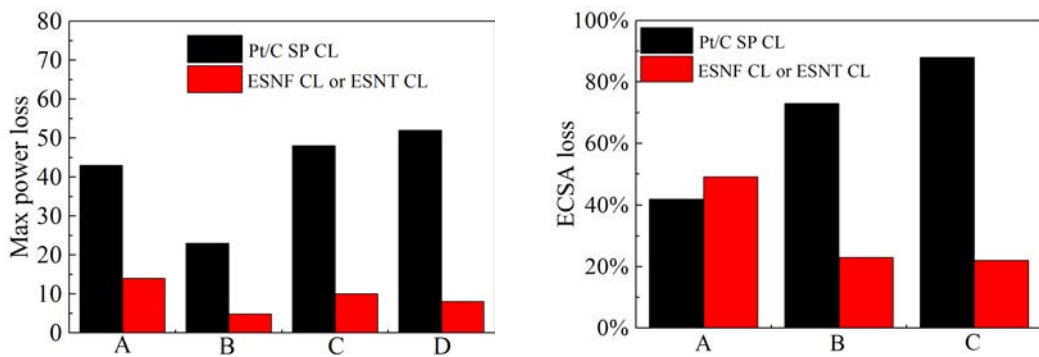


图 12 耐久性测试后最大功率与 ECSA 的损失率。A: Pintauro P N 等人^[25]; B: 侯明等人^[33]; C: Jaehyuk Lee 等人^[38]; D: Cavaliere 等人^[35]。

Fig. 12 The maximum power loss and ECSA loss after durability test. A. Pintauro P N et al^[25]; B. Ming Hou et al^[33]; C. Jaehyuk Lee et al^[38]; D. Cavaliere et al^[35].

表 3 耐久性测试结果
Tab. 3 The results of durability test

Durability test	Reference	Loss		
		C loss	ECSA loss	Max power loss
Start-stop cycling protocol	[25]	17%		14%
		18%		43%
Load cycling protocol	[25]		49%	
			42%	
Accelerated degradation test	[38]		23%	10%
	[35][36][37]		73%	48%
Accelerated stress test			22%	8%
			88%	52%
	[33]			4.8%
				23%

和耐久性得到改善是其突出优点. 但柱状阵列型催化剂层也有明显的缺点, 有序化载体合成过程困难, 且将制好的催化剂层转移到质子交换膜上这一过程可能破坏有序催化剂层的结构, 柱状阵列型催化剂层的量产仍存在挑战.

纤维排布型催化剂层相比颗粒堆叠型催化剂层, 通过结构上的纳米纤维化, 增加了催化剂的利用率. 以往的研究结果均表明, 纤维排布型催化剂层相比颗粒堆叠型催化剂层具有较高的三相界面, 而且其质子与电子通道有序. 同时, 纤维排布型催化剂层相比颗粒堆叠型催化剂层具有更高的耐久性. 纤维排布型催化剂层相比于柱状阵列型催化剂层, 具备量产化的突出特点, 随着静电纺丝行业的快速发展, 已有多种静电纺丝纤维批量化制造设备-无喷头批量化制造设备以及多喷头设备出现, 可实现规模化快速生产, 但由于目前采用静电纺丝制备的纳米纤维在面内排布一般具有无序特征, 物质传输有待进一步改善, 纤维排布型催化剂层如何调控其制备方式实现纤维有序结构是其发展需要解决的重要问题.

柱状阵列型催化剂层以及纤维排布型催化剂层蕴藏更多的可能性, 是未来质子交换膜燃料电池催化剂层领域的重要发展方向, 仍需研究人员进一步研究.

3.2 静电纺丝纳米纤维催化剂层待研问题

纳米纤维催化剂层比颗粒堆叠催化剂层有更

高的催化剂活性面积和利用率, 主要得益于其结构上的优化. 通过纳米纤维化使得催化剂层内形成快速传导的电子或质子传输通道, 进而提高反应速率, 提升性能. 但目前采用静电纺丝法制备得到的纳米纤维多为无序分布, 为进一步提升催化剂层在不同工况下的物质传输及反应活性, 需要通过优化催化剂层内纳米纤维的结构来实现, 静电纺丝纳米纤维的可控制备是亟待解决的重要问题. 静电纺丝过程中, 纳米纤维在收集前会经历纤维拉伸、固化等过程, 这个过程与静电纺丝浆料的组成及特性关联极大. 静电纺丝的浆料配制主要是通过试错的方法进行改进, 配方优化过程较长, 因此静电纺丝浆料配方的快速确定对静电纺丝的可控制备具有重要的意义, 是未来可供研究的方向之一. 纤维运动形态受环境参数和电场参数影响较大, 有效控制其运动的方法仍较为缺乏. 因此对于纤维失稳机理以及运动状态控制的探索是实现纳米纤维可控制备的基础.

催化剂层内的反应发生在能够接触反应气体、质子的催化剂表面, 一般将其称之为三相界面. 在三相界面处持续发生反应需要气体、质子的持续输运, 一般将其称之为三相通道. 三相界面与三相通道的表征目前在燃料电池催化剂层的研究中仍缺乏有效的指标和方法. 针对催化剂层制备过程, 从微观和介观层次对铂金颗粒表面三相界面和三相通道的形成过程及速控步骤进行研究, 明

表4 催化剂层的比较
Tab. 4 The comparison among catalyst layers

	Particle stack CL	Column array CL	ESNF CL or ESNT CL
TPB	Small	Better than nanoparticle CL	Better than nanoparticle CL
TPC	TPC is bent and the mass transfer resistance is larger	TPC is ordered	The channels of proton and electron are ordered. But the channel of gas is bent.
Mass production	Commercial mass production	It is difficult to synthesize the ordered carrier. The process of transferring the CL into PEM may destroy the structure of ordered CL.	With the rapid development of electrostatic spinning industry, it is feasible to prepare catalyst layer on a large scale by electrostatic spinning.

确主要影响参数及其取值范围,是实现催化剂层三相界面和三相通道表征的关键.静电纺丝纳米纤维催化剂层的催化剂存在于纳米纤维中,纳米纤维内催化剂、载体与离聚物的结构与分布是决定三相界面的关键.催化剂层内的孔隙大小和分布则与三相通道和三相界面均息息相关.基于Pt/C纳米颗粒浆料制备得到静电纺丝纳米纤维催化剂层,其孔隙主要有三种类型,第一种是纤维间的孔隙;第二种是纤维内的孔隙,第三种是载体碳内的孔隙.三种类型的孔隙决定了催化剂层内的气体传输、水的输运,是反映催化剂层的三相通道和三相界面的关键参数.但由于纤维间的孔隙大孔以及纳米纤维催化剂层的疏松性,其无法利用BET以及压汞法进行测试.因此,如何测试纳米纤维催化剂层的大孔的孔径分布,以及如何表征三相界面以及三相通道是亟需解决的问题.

以往文献中针对催化剂层的建模主要对象是颗粒堆叠型催化剂层,其结构主要由纳米颗粒构成,建模方法一般是采用体积平均或者重构的方式.而针对纳米纤维催化剂层,由于其通过纳米纤维引入一维传输通道,结构与颗粒堆叠催化剂层的建模有较大差异.从本文统计得到的文献来看,目前尚无针对纳米纤维催化剂层的建模的报道.

参考文献(References):

- [1] Ouyang M G(欧阳明高). Technology strategy and R&D progress of automotive new energy and powertrain[J]. Transactions of CSICE(内燃机学报), 2008(s1): 107-114.
- [2] Wang C(王诚), Zhao B(赵波), Zhang J B(张剑波). Progress of membrane electrode assembly technology for proton exchange membrane fuel cell[J]. Science & Technology Review(科技导报), 2016, 34(6): 62-68.
- [3] Ohma A, Mashio T, Sato K, 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.
- [4] Huang J, Li Z, Zhang J B. Review of characterization and modeling of polymer electrolyte fuel cell catalyst layer: The blessing and curse of ionomer[J]. Frontiers in Energy, 2017, 11(3): 334-364.
- [5] Jiang S F(蒋尚峰), Yi B L(衣宝廉). Progress of order-structured membrane electrode assembly[J]. Journal of electrochemistry(电化学), 2016, 22(3): 213-218.
- [6] Cho Y H, Park H S, Cho Y H, et al. Effect of platinum amount in carbon supported platinum catalyst on performance of polymer electrolyte membrane fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2007, 172(1): 89-93.
- [7] Litster S, Mclean G. PEM fuel cell electrodes[J]. Journal of Power Sources, 2004, 130(1): 61-76.
- [8] Ticianelli E A. Methods to advance technology of proton-exchange membrane fuel-cells[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1988, 135(9): 2209-2214.
- [9] Paganin V A, Ticianelli E A, Gonzalez E R. Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1996, 26(3): 297-304.
- [10] O'Hayre R, Lee S J, Cha S W, et al. A sharp peak in the performance of sputtered platinum fuel cells at ultra-low platinum loading[J]. Journal of Power Sources, 2002, 109(2): 483-493.
- [11] Fofana D, Hamelin J, Bénard P. Modelling and experimental validation of high performance low platinum multilayer cathode for polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs)[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(24): 10050-10062.
- [12] Debe M K, Schmoekkel A, Hendricks S, et al. Durability aspects of nanostructured thin film catalysts for PEM fuel

- cells[J]. ECS Transactions, 2006, 1(8): 51-66.
- [13] Tian Z Q, 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(6): 1205-1214.
- [14] Park J H, Ju Y W, Park S H, et al. Effects of electrospun polyacrylonitrile-based carbon nanofibers as catalyst support in PEMFC[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2009, 39(8): 1229-1236.
- [15] Zhang W, Brodt M W, Pintauro P N. Nanofiber cathodes for low and high humidity hydrogen fuel cell operation [J]. ECS Transactions, 2011, 41(1): 891-899.
- [16] Si D, Zhang S, Huang J, et al. Electrochemical characterization of pre-conditioning process of electrospun nanofiber electrodes in polymer electrolyte fuel cells[J]. Fuel Cells, 2018, 18(5): 576-585.
- [17] Lu Y X, Du S F, Steinberger-Wilckens R. One dimensional nanostructured electrocatalyst for polymer electrolyte membrane fuel cell—A review[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 199: 292-314.
- [18] van der Vliet D F, Wang C, Tripkovic D, et al. Mesoporous thin films as electrocatalysts with tunable composition and surface morphology[J]. Nature Materials, 2012, 11(12): 1051-1058.
- [19] Zhang S S, Yuan X Z, Hin J N C, et al. A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2009, 194(2): 588-600.
- [20] Brodt M, Wycisk R, Pintauro P N. Nanofiber electrodes with low platinum loading for high power hydrogen/air PEM fuel cells[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2013, 160(8): F744-F749.
- [21] Park Y C, Tokiwa H, Kakinuma K, et al. Effects of carbon supports on Pt distribution, ionomer coverage and cathode performance for polymer electrolyte fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2016, 315:179-191.
- [22] Debe M K. Nanostructured thin film electrocatalysts for PEM fuel cells - A tutorial on the fundamental characteristics and practical properties of NSTF catalysts[M]//Editors. Zawodzinski T, Mukerjee S, Strasser P. Tutorials on Electrocatalysis in Low Temperature Fuel Cells, ECS Transactions, 2012, 45(2): 47-68.
- [23] Zeng Y, Shao Z, Zhang H, et al. Nanostructured ultrathin catalyst layer based on open-walled PtCo bimetallic nanotube arrays for proton exchange membrane fuel cells[J]. Nano Energy, 2017, 34: 344-355.
- [24] Pintauro P N. Electrospun nanofiber cathode for hydrogen/air fuel cells[C]//ECS 220th ECS Meeting, Boston, October 9-14, 2011.
- [25] Brodt M, Han T, Dale N, et al. Fabrication, *in-situ* performance, and durability of nanofiber fuel cell electrodes[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2015, 162(1): F84-F91.
- [26] Zhang W, Pintauro P N. High-performance nanofiber fuel cell electrodes[J]. Chemsuschem, 2011, 4(12):1753-1757.
- [27] Slack J J, Wycisk R, Dale N, et al. Electrospun nanofiber fuel cell MEA cathodes with PtCo/C catalyst[J]. ECS Transactions, 2017, 80(8): 829-837.
- [28] Brodt M, Wycisk R, Dale N, et al. Power output and durability of electrospun fuel cell fiber cathodes with PVDF and Nafion/PVDF binders[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2016, 163(5): F401-F410.
- [29] Brodt M, Wycisk R, Pintauro P N, et al. Nanofiber fuel cell electrodes I. Fabrication and performance with commercial Pt/C catalysts[C]//ECS 220th ECS Meeting, San Francisco, California, October 27 - November 1, 2013.
- [30] Han T, Dale N, Adjemian K, et al. Nanofiber fuel cell electrodes II. *In-situ* performance and durability studies [C]//ECS 220th ECS Meeting, San Francisco, California, October 27-November 1, 2013: F84-F91.
- [31] Hong S J, Hou M, Xiao Y, et al. Investigation of high-performance nanofiber cathode with ultralow platinum for PEM fuel cells[J]. Energy Technology, 2017, 5(8): 1457-1463.
- [32] Hong S J, Hou M, Zeng Y C, et al. High-performance low-platinum electrode for proton exchange membrane fuel cells: Pulse electrodeposition of Pt on Pd/C nanofiber mat [J]. ChemElectroChem, 2017, 4(5): 1007-1010.
- [33] Hong S J, Hou M, Zhang H J, et al. A high-performance PEM fuel cell with ultralow platinum electrode via electrospinning and underpotential deposition[J]. Electrochimica Acta, 2017, 245: 395-401.
- [34] Cavaliere S, Subianto S, Savych I, et al. Dopant-driven nanostructured loose-tube SnO₂ architectures: Alternative electrocatalyst supports for proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(36): 18298-18307.
- [35] Savych I, Subianto S, Nabil Y, et al. Negligible degradation upon *in situ* voltage cycling of a PEMFC using an electrospun niobium-doped tin oxide supported Pt cathode[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(26): 16970-16976.
- [36] Cavaliere S, Jiménez-Morales I, Ercolano G, et al. Highly stable PEMFC electrodes based on electrospun antimony-doped SnO₂[J]. ChemElectroChem, 2016, 2(12): 1966-1973.
- [37] Nabil Y, Cavaliere S, Harkness I A, et al. Novel niobium

- carbide/carbon porous nanotube electrocatalyst supports for proton exchange membrane fuel cell cathodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 363: 20-26.
- [38] Lee J, Yoo J M, Ye Y, et al. Development of highly stable and mass transfer-enhanced cathode catalysts: Support-free electro spun intermetallic FePt nanotubes for polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(11): 1402093.
- [39] Wang X H, Richey F W, Wujcik K H, et al. Ultra-low platinum loadings in polymer electrolyte membrane fuel cell electrodes fabricated via, simultaneous electrospinning/electrospraying method[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 264: 42-48.
- [40] Wang X H, Richey F W, Wujcik K H, et al. Effect of polytetrafluoroethylene on ultra-low platinum loaded electrospun/electrosprayed electrodes in proton exchange membrane fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 139 (26): 217-224.
- [41] Reneker D H, Yarin A L, Hao F, et al. Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer, solutions in electrospinning[J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, 87 (9): 4531-4547.
- [42] Levitt A S, Vallett R, Dion G, et al. Effect of electrospinning processing variables on polyacrylonitrile nanoyarns [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(25): 46404.
- [43] Ding B(丁彬), Yu J Y(俞建勇). *Electrospinning and nanofibers*[M]. China Textile Publishing House(中国纺织出版社), 2011: 26-59.
- [44] Sener A G, Altay A S, Altay F. Effect of voltage on morphology of electrospun nanofibers[C]//International conference on electrical and electronics engineering, December 1-4, 2011, Bursa, Turkey. *IEEE*, 2011: I-324-I-328.
- [45] Zargham S, Bazgir S, Tavakoli A, et al. The effect of flow rate on morphology and deposition area of electrospun nylon 6 nanofiber[J]. *Journal of Engineered Fabrics & Fibers*, 2013, 7(4): 42-49.
- [46] Hekmati A H, Rashidi A, Ghazisaeidi R, et al. Effect of needle length, electrospinning distance, and solution concentration on morphological properties of polyamide-6 electrospun nanowebs[J]. *Textile Research Journal*, 2013, 83(14): 1452-1466.
- [47] Chan S, Jankovic J, Susac D, et al. Electrospun carbon nanofiber catalyst layers for polymer electrolyte membrane fuel cells: Structure and performance[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 392(16): 239-250.
- [48] Chan S, Jankovic J, Susac D, et al. Electrospun carbon nanofiber catalyst layers for polymer electrolyte membrane fuel cells: fabrication and optimization[J]. *Journal of Materials Science*, 53(16): 11633-11647.
- [49] Ohma A, Shinohara K, Iiyama A, et al. Membrane and catalyst performance targets for automotive fuel cells by FCCJ Membrane, Catalyst, MEA WG[C]//ECS 220th ECS meeting, Boston, October 9-14, 2011: 775-784.
- [50] Zhang G, Shao Z G, Lu W, et al. Core-shell Pt modified Pd/C as an active and durable electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in PEMFCs[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2013, 132(12): 183-194.
- [51] Huang J, Zhang J B. Theory of impedance response of porous electrodes: simplifications, inhomogeneities, non-stationarities and applications[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2016, 163(9): A1983-A2000.

A Review of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Catalyst Layer by Electrospinning

LIU Yong¹, DING Han², SI De-chun³, PENG Jie⁴, ZHANG Jian-bo^{3,5*}

(1. *College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100081*; 2. *College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100081*; 3. *Department of Automotive Engineering, State Key Laboratory of Automotive Safety and Energy, Tsinghua University, Beijing 100084*; 4. *Department of Engineering Mechanics, Tsinghua University, Beijing 100084*; 5. *Collaborative Innovation Center of Electric Vehicles in Beijing, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081*)

Abstract: The limitation of catalyst layer for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) in cost, durability and performance constitutes the bottleneck for the commercialization of fuel cell vehicles. Electrospun catalyst layer, with high catalyst utilization, increased triple phase boundary (TPB) and triple phase channel (TPC), has been developed by many researchers. This paper reviews the research progress in the electrospun catalyst layer for PEMFC, combined with the author's work. Firstly, the development progress of catalyst layer is summarized, and the catalyst layer is classified and analyzed based on its fabrication method and structure character. Next, the fabrication process, physical property characterization, electrochemical performance analysis and durability characterization of the electrospun nanofiber catalyst layer are described. Finally, further development tendency in catalyst layer for PEMFC is viewed by comparison of three kinds of catalyst layers from the viewpoints of TPB, TPC and mass production. Future research topics are discussed.

Key words: proton exchange membrane fuel cell; catalyst layer; electrospinning; triple-phase boundary; triple-phase channel