

2018-12-28

## Fuel cell performance curve after MEA optimization Structural Optimization of Low Pt Membrane Electrode Assembly

Yan RAO

Shang LI

*State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Progressing, Hubei Fuel Cell  
Key Laboratory, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; lishang@whut.edu.cn*

Fen ZHOU

Tian TIAN

Qing ZHONG

Zhao-hui WAN

Jin-ting TAN

*See next page for additional authors*

---

### Recommended Citation

Yan RAO, Shang LI, Fen ZHOU, Tian TIAN, Qing ZHONG, Zhao-hui WAN, Jin-ting TAN, Mu PAN. Fuel cell performance curve after MEA optimization Structural Optimization of Low Pt Membrane Electrode Assembly[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2018 , 24(6): 677-686.

DOI: 10.13208/j.electrochem.180843

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol24/iss6/9>

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.

---

# Fuel cell performance curve after MEA optimization Structural Optimization of Low Pt Membrane Electrode Assembly

## Authors

Yan RAO, Shang LI, Fen ZHOU, Tian TIAN, Qing ZHONG, Zhao-hui WAN, Jin-ting TAN, and Mu PAN

## Corresponding Author(s)

Shang LI(lishang@whut.edu.cn);

Mu PAN(panmu@whut.edu.cn)

DOI: 10.13208/j.electrochem.180843

Artical ID:1006-3471(2018)06-0677-10

Cite this: *J. Electrochem.* 2018, 24(6): 677-686

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 低铂膜电极结构优化途径

饶妍<sup>1</sup>, 李赏<sup>1\*</sup>, 周芬<sup>1</sup>, 田甜<sup>1</sup>, 钟青<sup>2</sup>,  
宛朝辉<sup>2</sup>, 谭金婷<sup>1</sup>, 潘牧<sup>1\*</sup>

(1. 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 燃料电池湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430070;  
2. 武汉理工新能源有限公司, 湖北 武汉 430223)

**摘要:** 膜电极是质子交换膜燃料电池的核心组件, 长期以来, 在衣院士的指导下, 我国高度重视膜电极技术的开发. 目前, 燃料电池的研发和产业化进入了一个新的时代, 对膜电极提出更高的要求, 特别是在降低铂载量方面, 提出了  $0.125 \text{ mg} \cdot \text{W}^{-1}$  的挑战性指标. 本文从活化极化、欧姆极化和传质极化三个方面分析了低铂载量情况下电池性能下降的原因, 提出应重点关注催化剂在燃料电池工作区间 ( $0.6 \text{ V} \sim 0.8 \text{ V}$ ) 的催化活性, 并讨论了用电荷传输阻抗作为催化剂活性指示符的合理性. 从优化潜力来说, 传质极化优化 > 活化极化优化 > 欧姆极化优化. 催化层结构优化是实现低铂目标的关键, 重点是解决离子聚合物 (ionomer) 传递质子和阻碍气体的矛盾.

**关键词:** 膜电极; Pt 载量; 极化过电位; 电荷传输阻抗; 催化层结构

**中图分类号:** O646; TM911.4

**文献标识码:** A

质子交换膜燃料电池采用铂 (Pt) 基催化剂导致的高成本是其商业化面临的关键问题之一. 每辆 80 kW 的燃料电池车的 Pt 用量降低到 10 g 以下, 才能与内燃机 Pt 用量相当. 据此, 美国能源部 (Department of Energy, DOE) 提出了 Pt 载量  $\leq 0.125 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、功率密度  $\geq 1 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  的膜电极性能指标<sup>[1]</sup>. 我国科技部在“十三五”国家重点研发计划中提出了 Pt 用量  $\leq 0.125 \text{ g} \cdot \text{kW}^{-1}$ , 功率密度  $\geq 1.4 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  的膜电极的考核指标<sup>[2]</sup>, 并组织了武汉理工大学和中国科学院大连化学物理研究所等优势单位联合攻关.

膜电极的发展经历了气体扩散电极 (gas diffusion electrode, GDE)、催化剂涂覆在质子交换膜上的 CCM 型膜电极 (catalyst coated membrane, CCM) 和有序化膜电极三代, 有序化膜电极还处在实验室研究阶段, 面临着水管理等问题需要解决, 目前有可能实现商业化的低铂膜电极是第二代 CCM 型膜电极.

CCM 型膜电极的阳极 Pt 载量可以低至  $0.05 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 要达到膜电极的总 Pt 用量  $\leq 0.125 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$

的要求, 阴极的 Pt 载量则要求低于  $0.075 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ . 不同阴极 Pt 载量的膜电极性能如图 1, 当阴极 Pt 载量降低到  $0.2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  以下时, 三种极化过电位均明显增加. 因此, 为达到阴极低铂载量的要求, 应从提高催化剂活性、降低电池内阻以及改善气体传输三个方面来优化低 Pt 载量膜电极的结构和性能.

## 1 低铂膜电极结构优化

### 1.1 提高催化剂活性

#### 1.1.1 催化剂活性的评价方法

从图 1 中可以很明显地看到, 当 Pt 载量降至  $0.1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  以下时, 活化过电势会急剧增大, 因此寻求具有更高活性的催化剂是一项重要课题. 美国 DOE 2020 年车用燃料电池催化剂的性能指标为: 催化剂的质量比活性  $\geq 0.44 \text{ A/mgPGM@900 mV}_{\text{IR-free}}$ . 2016 年的 DOE 年度工作评估报告结果 (图 2) 表明所有的 Pt 合金催化剂的活性均远高于 Pt/C 催化剂并达到甚至超过这一指标<sup>[3]</sup>. 但是, 利用 Pt 合金催化剂制成膜电极后的性能低于 Pt/C 催化剂 (图 3). PtCo、PtNi 合金催化剂远超过 DOE 催化

收稿日期: 2018-09-05, 修订日期: 2018-09-27 \* 通讯作者, Tel: (86)18986099227, E-mail: lishang@whutedu.cn; Tel: (86)13507116428, E-mail: panmu@whut.edu.cn

国家自然科学基金项目 (No. 20833005, No. 20828005, No. 20921120405) 资助

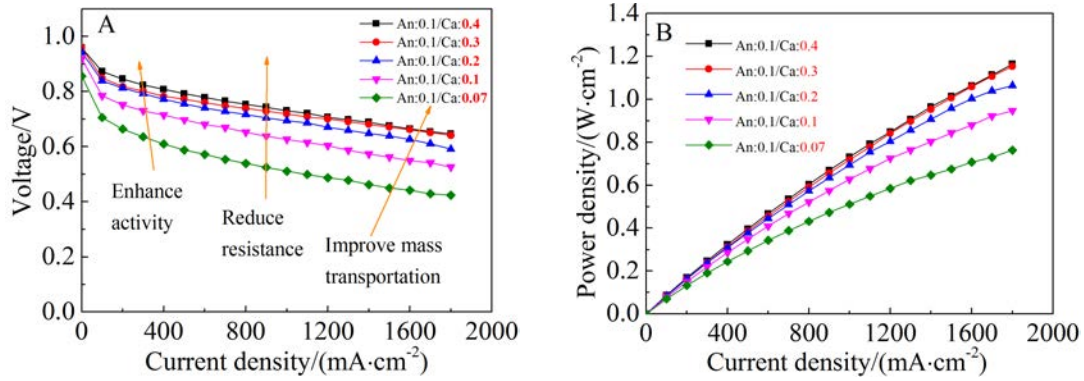


图 1 不同阴极 Pt 载量的膜电极的性能曲线  
 Fig. 1 Fuel cell performance of MEAs with different Pt loadings in PEMFC cathode

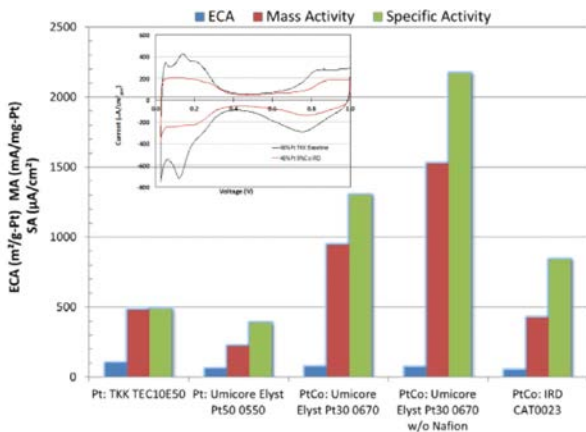


图 2 合金催化剂的质量比活性<sup>[3]</sup>  
 Fig. 2 Mass activities for Pt alloy catalysts<sup>[3]</sup>

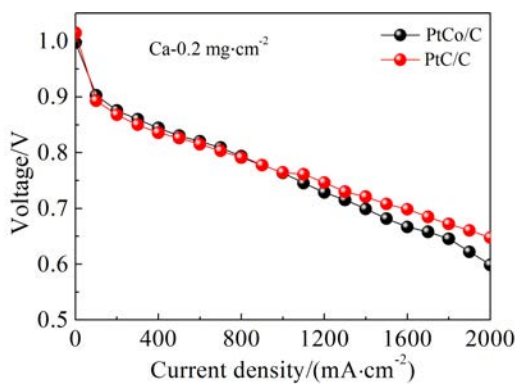


图 3 PtCo/C 和 Pt/C 催化剂的膜电极性能  
 Fig. 3 MEA performances for PtCo/C and Pt/C catalysts

0.9 V 下表征, 其活性不能代表燃料电池膜电极额定工作电压范围内(0.6 V ~ 0.8 V)催化剂的催化活性. 研究催化剂在额定电压范围内的氧还原催化活性的表征方法对筛选高性能的燃料电池膜电极用氧还原催化剂至关重要.

武汉理工大学燃料电池课题组提出采用电荷传输阻抗  $R_{ct}$  来评价膜电极中催化剂的活性.  $R_{ct}$  是指电子在电极表面和电极表面吸附物质之间传输的阻力, 反映了电化学反应发生的难易程度<sup>[5]</sup>.  $R_{ct}$  采用电化学阻抗谱 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 得到, 可在燃料电池膜电极额定工作电压区域(0.6 V ~ 0.8 V)进行测定, 用于评价催化剂在此电压范围内的氧还原催化活性. 图 4 (A) 是单电池在不同电流密度下的电化学阻抗谱, 由  $R_{ct}$  计算出对应的 Tafel 斜率如图 4(B) 所示. 从图中可以看到, 在高电势区 (> 0.8 V), 塔菲尔斜率基本是一个定值 (80 mV · dec<sup>-1</sup> 左右), 但在燃料电池工作的电势区域内 (< 0.8 V), 塔菲尔斜率会随着电势的降低逐渐增大. 与文献报道的趋势一致<sup>[6-8]</sup>. 可见, 用电荷传输阻抗来评估催化剂催化活性是合理的.

1.1.2 电荷传输阻抗评估 PtCo/C 催化剂活性

作者课题组测定了 Pt/C 和 PtCo/C 催化剂的电荷传输阻抗值, 列于图 5. 在高电势区, PtCo/C 催化剂的电荷传输阻抗小于 Pt/C 催化剂, PtCo/C 催化剂具有更高的催化活性; 而在低电势区, 即质子交换膜燃料电池额定工作电势区间, PtCo/C 催化剂的电荷传输阻抗与 Pt/C 催化剂相当, 表明 PtCo/C 合金催化剂在此区域内的催化活性与 Pt/C 接近, 因此, 虽然 PtCo/C 合金催化剂在 0.9 V 下的

剂指标, 但其膜电极性能和 Pt/C 催化剂相当, 不能满足 DOE 膜电极指标要求. DOE 对催化剂的评价方法不适于筛选膜电极用高活性的氧还原催化剂<sup>[4]</sup>. 这是由于, DOE 的 ORR 催化活性指示符均在

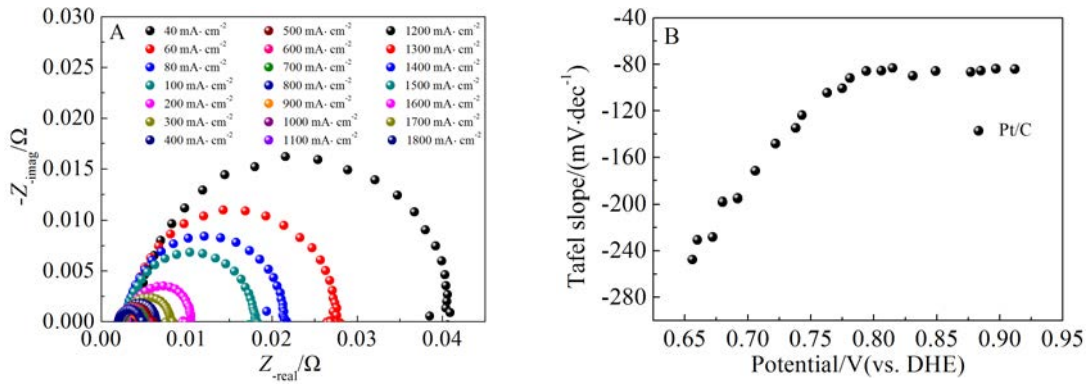


图 4 A. 不同电流密度下的电化学阻抗谱;B. 由电荷传输阻抗推算出的 Tafel 斜率随电压的变化曲线  
 Fig. 4 A. Electrochemical impedance spectra at different current densities; B. Tafel slopes derived from charge-transfer resistance at different potentials

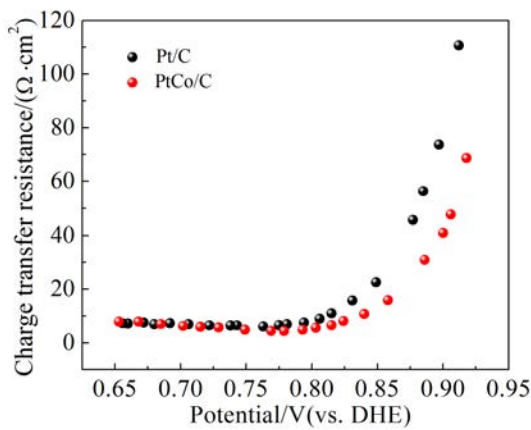


图 5 Pt/C 和 PtCo/C 催化剂在不同电势下的电荷传输阻抗  
 Fig. 5 Charge-transfer resistances of Pt/C and PtCo/C catalysts at different potentials

质量比活性远高于 Pt/C 催化剂,但不能用来提高膜电极性能. 需要进一步寻找 0.6~0.8 V 膜电极电压范围内活性更高的催化剂,  $R_{ct}$  是评价此范围内催化剂活性的有效手段.

## 1.2 降低燃料电池内阻

### 1.2.1 降低质子交换膜的内阻

降低膜厚度或提高电导率, 均可以降低质子交换膜的内阻. 图 6(A) 为电导率为 0.1、0.15 和 0.2  $S \cdot cm^{-1}$  的三种质子交换膜的电阻与膜厚度的关系图, 膜电阻与膜厚度成正比关系, 电导率越大直线斜率越小. 图 6(B) 为膜厚度小于 40  $\mu m$  部分的放大图. 要将膜内阻降至 10  $m\Omega \cdot cm^2$  以下, 电导率为 0.1、0.15 和 0.2  $S \cdot cm^{-1}$  的三种质子交换膜的厚度分

别要小于 10、15 和 20  $\mu m$ . 目前, 通过增强复合膜制备技术, 15  $\mu m$  左右的复合膜已经实现了商业化, 10  $\mu m$  左右的膜正在研发过程中. 因此, 质子交换膜的内阻可以控制在 10  $m\Omega \cdot cm^2$ .

### 1.2.2 接触电阻

对电池内阻有较大贡献的接触电阻主要是指双极板与气体扩散层之间的接触电阻, 作者课题

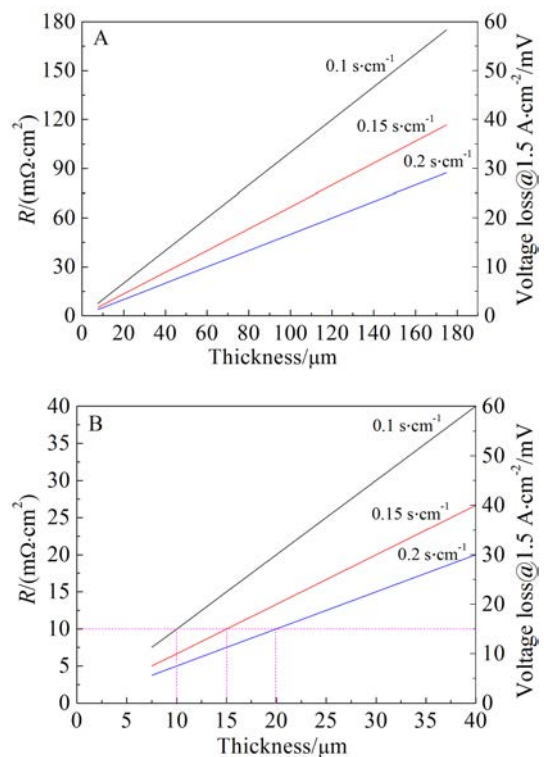


图 6 不同电导率的质子交换膜在不同厚度下的质子电阻  
 Fig. 6 Proton conduction resistance of membranes as a function of thickness for different electrolyte membranes



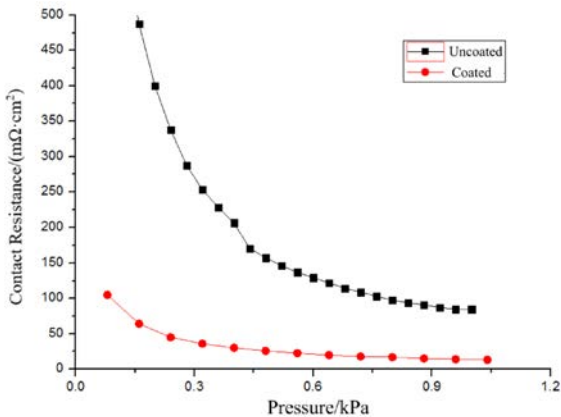


图 7 涂层前后的金属板与扩散层间的接触电阻与装配压力关系图<sup>[9]</sup>

Fig. 7 Contact resistance between GDL and metal plates before and after coating as a function of assemble pressure<sup>[9]</sup>

组研究了此接触电阻与装配压力的关系曲线<sup>[9]</sup>,如图 7 所示. 在装配压强小于 1 Mpa 的范围内,接触电阻随着压缩力的增加迅速减少. 在电堆装配压力(1 Mpa)下,无涂层的金属双极板与扩散层间的接触电阻为 85 mΩ·cm<sup>2</sup>,经过双极板表面涂层处理后,接触电阻可以降至 13.1 mΩ·cm<sup>2</sup>.

### 1.2.3 催化层的质子传导内阻

质子交换膜燃料电池内阻的另一个重要来源是催化层中的质子传输阻力. 尤其是对于低铂膜电极的催化层, Ionomer 作为粘结剂和质子传导介质,其含量和分布情况一方面会影响氧气在催化剂表面的传质阻力,另一方面会影响质子在催化层中的传导阻力. 降低质子传导阻力需要足够高的 Ionomer 含量形成质子传导网络,而高的

Ionomer 含量或者 Ionomer 分布不均匀会导致催化剂表面的 Ionomer 层较厚,增加氧在其中的传输阻力. 为优化催化层中的 Ionomer 添加量和分布,同时降低质子传导电阻和氧传输阻力,首先要准确测定催化层中的质子传导电阻. 作者课题组采用交流阻抗法在 H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 的供气模式下,测试了催化层的质子电阻,如图 8. 根据文献<sup>[10]</sup>中的计算方法,计算得质子传导电阻为 240 mΩ·cm<sup>2</sup>. R. Makharia<sup>[11]</sup>和 Y. Liu<sup>[12]</sup>等人在相似条件下测得的催化层质子传输阻抗分别为 105 和 110 mΩ·cm<sup>2</sup>. 目前,单电池总欧姆内阻的值为在 45 ~ 55 mΩ·cm<sup>2</sup>[6]. 质子交换膜部分的电阻 R<sub>PEM</sub> 约为 10 ~ 20 mΩ·cm<sup>2</sup>[13],接触电阻约为 10 mΩ·cm<sup>2</sup>[9],两侧总的接触电阻 RBP-GDL 接近 20 mΩ·cm<sup>2</sup>. 剩余不到 20 mΩ·cm<sup>2</sup> 的内阻应该来源于催化层中的质子传导. 显然,作者课题组和文献的测试结果均不准确. 为优化催化层结构,解决 ionomer 传递质子和阻碍气体的矛盾,构建高效低 Pt 膜电极,需要研究准确测定或计算催化层中质子传导电阻的方法.

## 1.3 改善质量传输

### 1.3.1 理想 Pt/C 阴极的最低铂载量

作者课题组的 Li 等人<sup>[14]</sup>通过 Pt/C 氧还原电极的动力学模型(图 9)计算,研究了 Pt/C 电极中的氧分布、生成电流以及满足实际应用的最小 Pt 载量. 结果表明,燃料电池 Pt/C 电极,阴极产生严重浓差极化的催化层厚度为 40 μm; 功率密度达到 1.4 W·cm<sup>2</sup>(2.1 A·cm<sup>2</sup>@0.67 V)的电池性能需要 3 μm 左右的 Pt/C 阴极催化层(图 10),阴极 Pt 载量为 3.05/10×0.4=0.122 mg·cm<sup>2</sup>,即膜电极总 Pt 载量

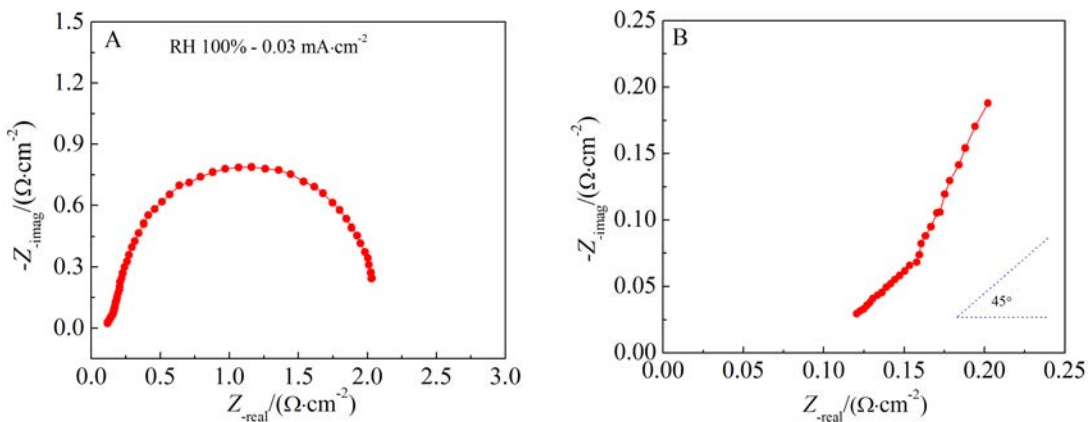


图 8 H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 条件下测试的催化层质子电导

Fig. 8 Impedance spectra showing proton conductivity of catalyst layer measured with H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>

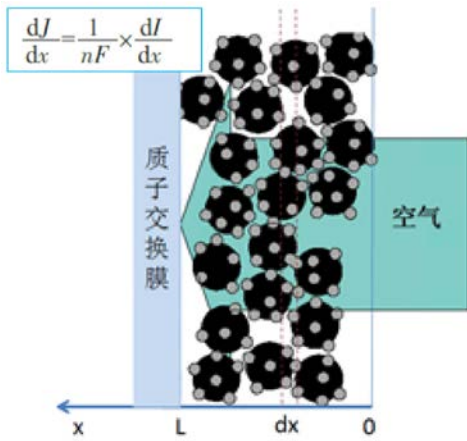


图 9 Pt/C 氧还原电极的动力学模型<sup>[14]</sup>  
Fig. 9 Kinetic model showing Pt/C oxygen reduction electrode<sup>[14]</sup>

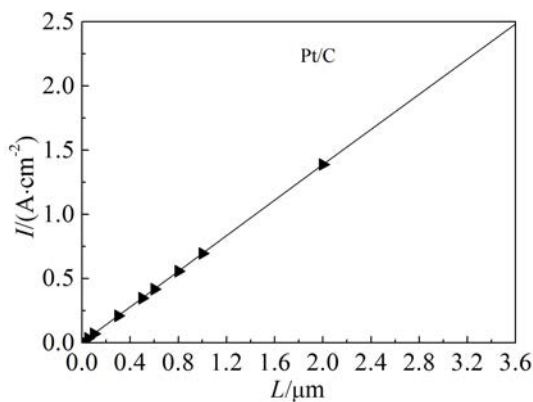


图 10 Pt/C 电极放电电流密度小于 2.1 A·cm<sup>2</sup> 时与电极厚度关系图<sup>[14]</sup>  
Fig. 10 Generated current density below 2.1 A·cm<sup>2</sup> for Pt/C electrode as a function of electrode thickness<sup>[14]</sup>

为 0.122+0.05=0.172 mg·cm<sup>-2</sup>. 铂用量可降低到 0.123 g·kW<sup>-1</sup>, 达到国家科技部“十三五”重点研发计划的研究目标——铂用量 ≤ 0.125 g·kW<sup>-1</sup>, 比功率 ≥ 1.4 W·cm<sup>-2</sup>.

以上的理论计算是在假设“反应生成的水以气相形式存在, 并且从催化层扩散出去的足够快”的基础上进行的, 即忽略掉了催化层中的传质影响. 而在膜电极的实际结构中, 传质对其性能的影响不容忽视. 尤其是在低铂载量的情况下, 催化层的传质阻力会进一步增大, 因此合理优化催化层结构、降低传质极化, 是研制低铂、高性能膜电极的关键.

质子交换膜燃料电池中的气体传输阻力  $R_{total}=R_{DM}+R_{CL,gas}+R_{CL,ion}$ ,  $R_{DM}$  是扩散层中的气体传输

阻力,  $R_{CL,gas}$  是催化层孔中的气体传输阻力,  $R_{CL,ion}$  是气体通过催化层中离子树脂层的传输阻力.

降低 Pt 载量有两种方法: 一种是保持 Pt 碳比不变, 降低催化层厚度 (如图 11(B)); 另一种是保持催化层厚度不变, 降低 Pt 碳比 (如图 11(C))<sup>[15]</sup>, 和高 Pt 载量的情况相比 (如图 11(A)), 这两种情况都会降低 Pt 的比表面积  $A_{Pt}$ . 在相同的电池工作电流密度下, 分摊在单位 Pt 表面积上的电流将会增加, 因此, 在 Pt 表面需要更高的氧气浓度才能防止传质过电位的急剧增加. 这首先要降低催化层孔中的气体传输阻力  $R_{CL,gas}$ , 使氧气更容易到达包覆 Pt 的离子树脂表面<sup>[16]</sup>. 其次, 要降低催化剂表面离子树脂层的传输阻力  $R_{CL,ion}$ .  $A_{Pt}$  降低, 有效离子树脂面积  $A_{ion}^{eff}$  (图中紫色虚线部分) 也随之降低. 根据以下方程:  $R_{CL,ion}$  随着  $A_{ion}^{eff}$  的降低而增加<sup>[15]</sup>.

$$R_{CL,ion} = \frac{\delta_{ion}^{eff}}{A_{ion}^{eff}} \frac{H_{ion,O_2}}{D_{ion,O_2} RT} \propto \frac{H_{ion,O_2}}{\psi_{ion,O_2} T} \frac{\delta_{ion}^{eff}}{A_{ion}^{eff}}$$

### 1.3.2 催化层传质的优化

作者课题组的 Shunzhong Wang 和 Zhaohui Wan 等人在催化层中加入粒径约为 110 nm 的 PTFE 纳米球 (如图 12), 以提高催化层孔的疏水性 (图 13). 纳米 PTFE 颗粒进入碳颗粒形成的一级孔和次生孔内 (如图 14), 进入平均孔径为 45 nm 的一级孔中会把其撑大, 并与碳颗粒之间产生一

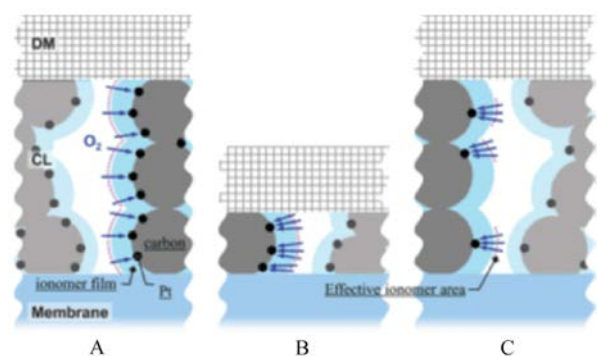


图 11 氧透过离子传导树脂的示意图, (B)和(C)的 Pt 载量比(A)低<sup>[15]</sup>

Fig. 11 (Color online) Schematic images showing oxygen permeation through ionomer film. CL (B) and CL (C) have Pt loadings lower than CL (A). CL (B) has the same Pt/C ratio as CL (A) but thinner thickness. CL (C) has the same thickness as CL (A) but lower Pt/C ratio<sup>[15]</sup>

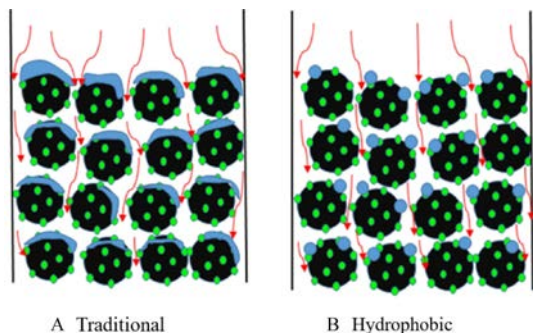


图 12 氧气在传统催化层(A)和疏水型催化层(B)中的扩散示意图<sup>[17]</sup>

Fig. 12 Schematic diagrams of oxygen diffusion pathways in traditional CL (A) and hydrophobic CL (B)<sup>[17]</sup>

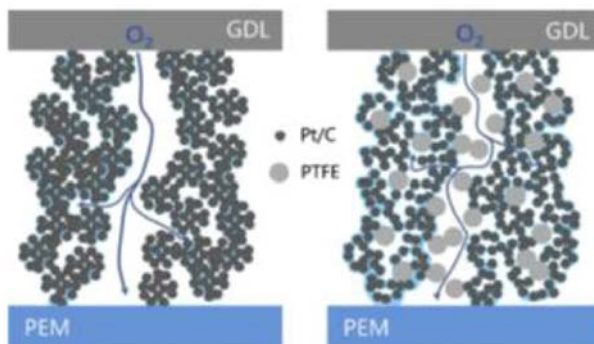


图 14 PTFE 掺杂催化层氧传输机理示意图<sup>[18]</sup>

Fig. 14 Schematic drawings of mechanism for improving oxygen transport resistance in CL<sup>[18]</sup>

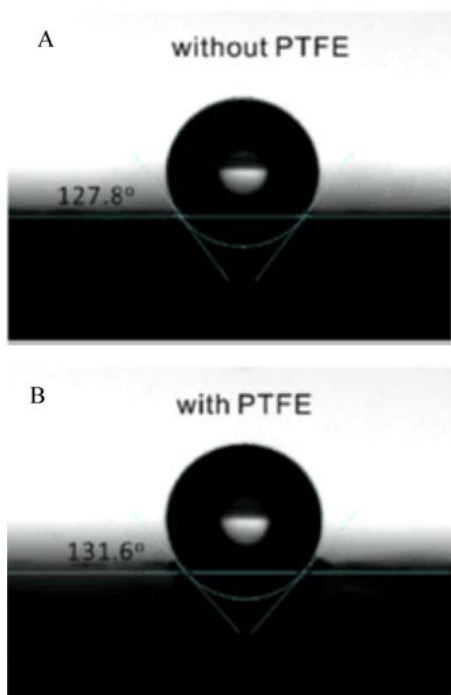


图 13 加入 PTFE 前后催化层的接触角<sup>[18]</sup>

Fig. 13 The water contact angles of CL before (A) and after (B) adding PTFE<sup>[18]</sup>

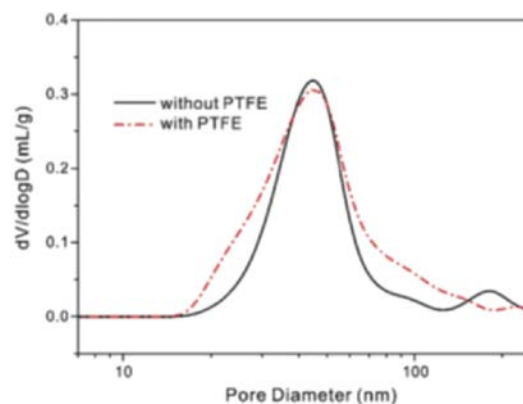


图 15 加入 PTFE 前后催化层的孔径分布<sup>[18]</sup>

Fig. 15 Pore size distributions of CCM without and with PTFE<sup>[18]</sup>

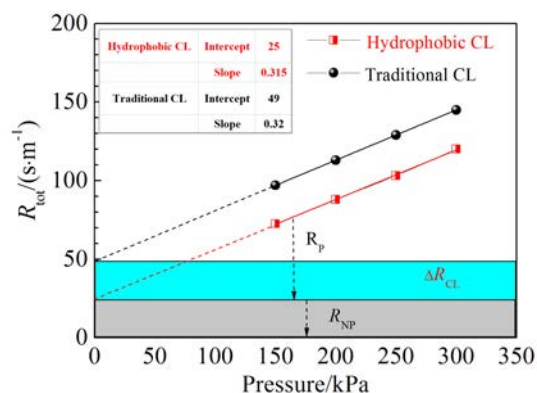


图 16 不同气体压力下的传质阻力<sup>[17]</sup>

Fig. 16  $R_{tot}$  plotted versus absolute gas pressure<sup>[17]</sup>

些更小的孔,使得一级孔分布变宽;进入平均孔径为 180 nm 的次生孔后则直接降低次生孔的孔径(图 15). 利用极限电流密度法测试氧传质阻力结果表明,加入 PTFE 降低了催化层中的氧传质阻力(图 16),降低了传质极化电压损失(图 17). 总的来说,加入 PTFE 后,干区范围扩大,且在高电流密度范围内、高背压下,氧传输阻力改善更明显(图 18)<sup>[17-18]</sup>.

### 1.3.3 Ionomer 的影响

氧气在催化剂表面的 Ionomer 薄膜中的传输阻力  $R_{CL,ion}$  有三部分来源:催化层孔和 Ionomer 的界



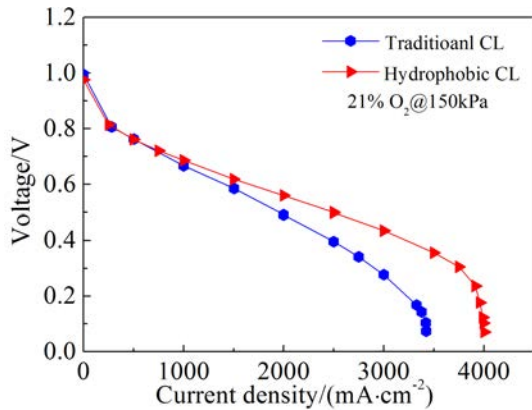


图 17 传统催化层和疏水催化层的极化曲线<sup>[17]</sup>  
Fig. 17 Polarization curves of traditional and hydrophobic CLs<sup>[17]</sup>

面的  $R_{\text{film/gas}}$ , Ionomer 薄膜体内的  $R_{\text{film}}$ , 以及 Ionomer 和 Pt 颗粒界面处的传输阻力  $R_{\text{film/Pt}}$ , 如图 19<sup>[16]</sup>. 哪种传输阻力对无主极化贡献较大还有待进一步研究.

作者课题组通过带正电荷的 PDDA 与带负电荷

的磺酸根之间的静电吸引作用将 PDDA 引入超低铂载量催化层中的离子传导树脂薄膜中(如图 20), 降低了催化层中的氧传质阻力(图 21), 从而降低了高电流密度下的传质极化电压损失, 提高了超低铂载量膜电极的性能(图 22).

另外, Ionomer 中的磺酸根吸附在 Pt 表面(如图 23), 会降低 Pt 的氧还原催化活性<sup>[19]</sup>. 作者课题组通过  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  中的磺酸根在铂电极表面的吸附实验, 扣除 Nafion 高分子链的影响, 研究了磺酸根对铂氧还原活性的影响(如图 24). 由于磺酸根的吸附作用, 随着  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  浓度的增加, Pt 电极的氧还原活性明显降低. 在  $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  溶液中,  $0.9 \text{ V vs. RHE}$  下的动力学电流密度下降了 71.3%.

## 2 优化后膜电极性能

图 25 是经过优化后的膜电极的极化曲线图. 膜电极阴极的 Pt 载量为  $0.23 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 阳极 Pt 载量  $0.05 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 膜电极总载量为  $0.28 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ . 膜电极的最高功率密度  $\geq 1.4 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $0.28 \div 1.4 = 0.2$

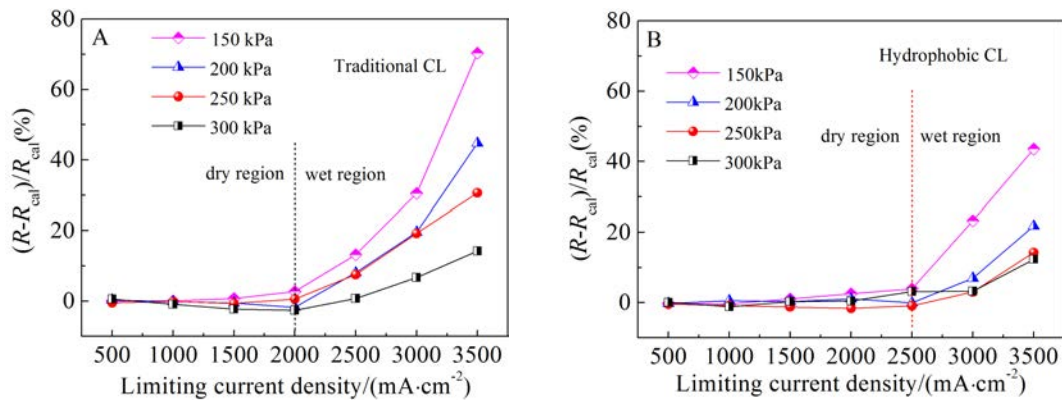


图 18 传统催化层(A)和疏水催化层(B)中  $R_{\text{tot}}$  实际值与计算值之间的偏差程度<sup>[17]</sup>  
Fig. 18 The degree of deviation between the actual and calculated values of  $R_{\text{tot}}$  at four absolute gas pressures for (A) traditional and (B) hydrophobic CLs<sup>[17]</sup>

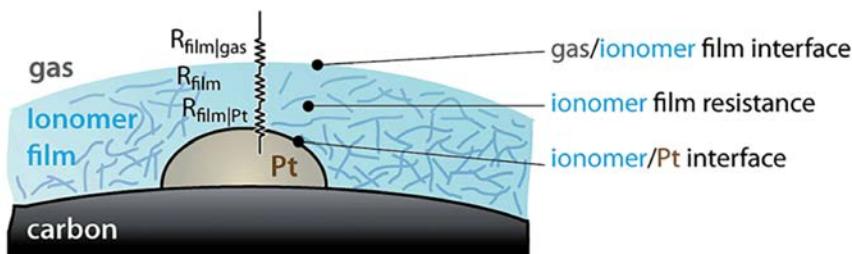


图 19 Pt 表面 ionomer 薄膜氧传输阻力示意图<sup>[16]</sup>  
Fig. 19 Local transport to a Pt site through the ionomer film<sup>[16]</sup>

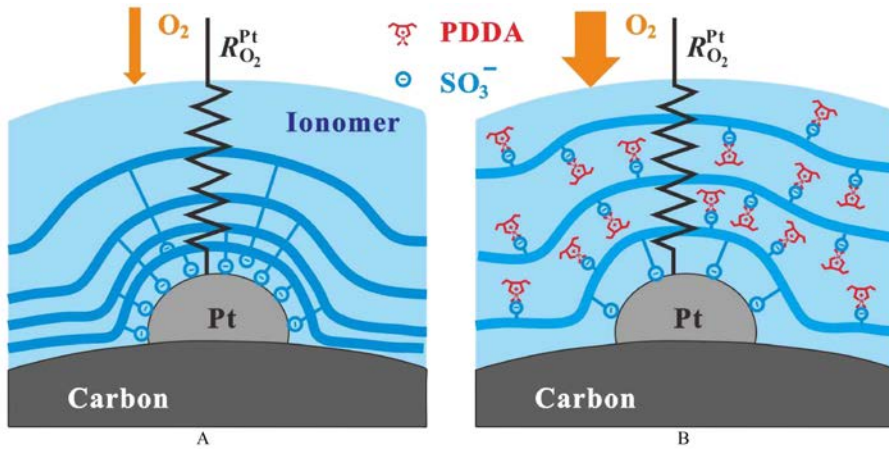


图 20 PDDA 掺杂催化层氧传输机理示意图 A. 掺杂前;B. 掺杂后

Fig. 20 Schematic drawings of mechanism for improving oxygen transport resistance in PDDA doping CLs A. Before doping; B. After doping

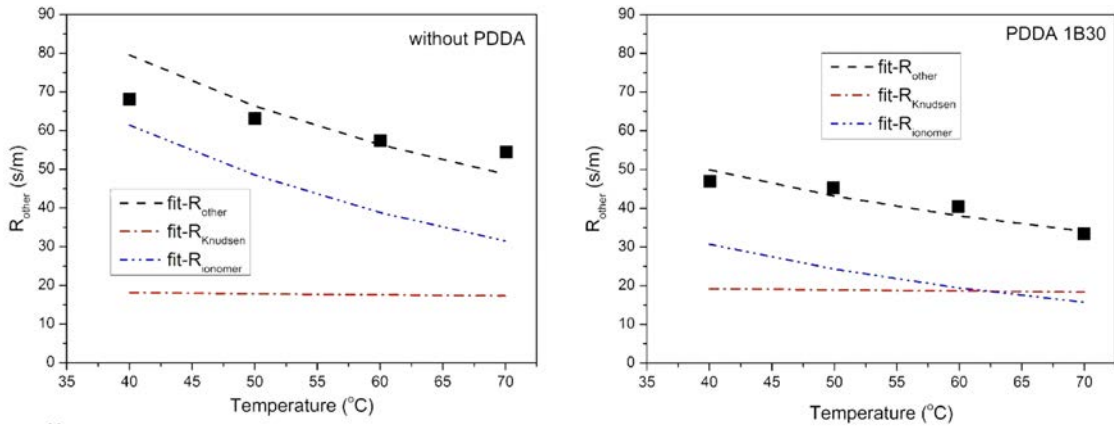


图 21 PDDA 掺杂 0.07 mg·cm<sup>-2</sup> 超低 Pt 载量催化层中的氧传输阻力

Fig. 21  $R_{other}$  and its components ( $R_{Knudsen}$  and  $R_{ionomer}$ ) of PDDA doped MEA with 0.07 mg·cm<sup>-2</sup> ultra-low Pt loading CLs

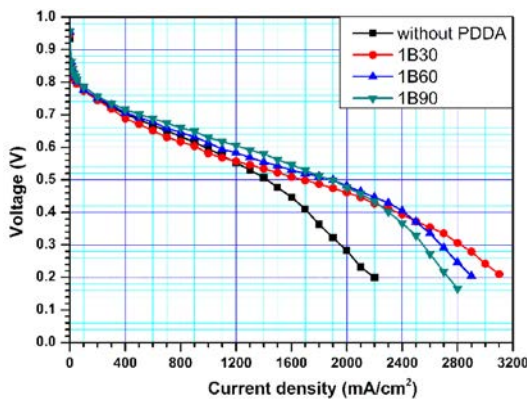


图 22 不同组成 PDDA 掺杂 0.07 mg·cm<sup>-2</sup> 超低 Pt 载量催化层的极化曲线

Fig. 22  $I$ - $V$  curves of 0.07 mg·cm<sup>-2</sup> ultra-low Pt loading CLs with different PDDA contents

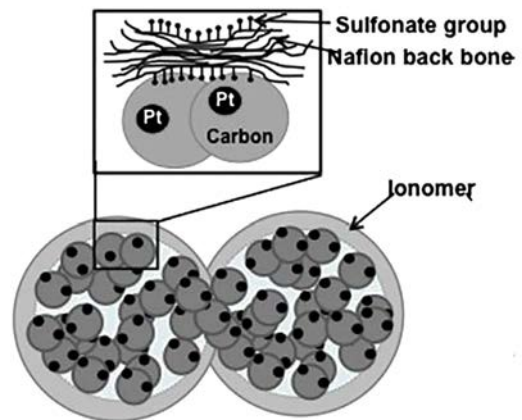


图 23 磺酸根在 Pt 表面的吸附<sup>[19]</sup>

Fig. 23 Agglomerate structure of PEMFC catalyst layer showing adsorbed Nafion<sup>[19]</sup>

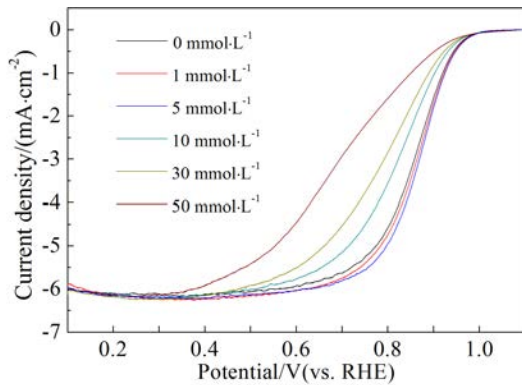


图 24 Pt 电极在不同浓度  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  溶液中的 ORR 曲线  
Fig. 24 The ORR polarization curves of Pt disk in solutions containing various contents of  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

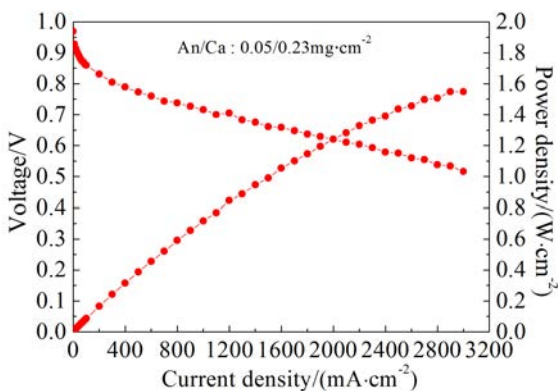


图 25 优化后膜电极性能曲线  
Fig. 25 Fuel cell performance curve after MEA optimization

$\text{g} \cdot \text{kW}^{-1}$ , 也就是铂用量  $\leq 0.2 \text{ g} \cdot \text{kW}^{-1}$ 。膜电极性能达到了国家科技部“十三五”重点研发计划 2020 年商业化膜电极的研究目标:铂用量  $\leq 0.2 \text{ g} \cdot \text{kW}^{-1}$ , 比功率  $\geq 1 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

### 3 结 论

本文全面分析了低 Pt 载量膜电极结构性能优化的途径,得到如下结论:1)实现低 Pt 载高性能的膜电极性能指标,需要针对活化极化、欧姆极化以及对膜电极结构进行全面优化。从优化潜力来说,传质极化优化 > 活化极化优化 > 欧姆极化优化。2)如何评价工作区间(0.6 V ~ 0.8 V)催化剂活性成为重要课题。3)催化层结构优化是实现低 Pt 目标的关键,重点是解决 ionomer 传递质子和阻碍气体的矛盾。

### 参考文献(References):

[1] The US Department of Energy. Energy efficiency and

renewable energy[EB/OL]. [https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/05/f34/fcto\\_myRDD\\_fuel\\_cells.pdf](https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/05/f34/fcto_myRDD_fuel_cells.pdf)

- [2] 中华人民共和国科学技术部重点研发计划专项[EB/OL]. [http://www.most.gov.cn/tztg/201511/t20151118\\_122421.htm](http://www.most.gov.cn/tztg/201511/t20151118_122421.htm)
- [3] 2016 DOE annual merit report: FC136-electrocatalysts and supports (2016-06-08)[EB/OL]. [https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review16/fc136\\_borup\\_2016\\_o.pdf](https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review16/fc136_borup_2016_o.pdf)
- [4] Debe M K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells[J]. *Nature*, 2012, 486(7401): 43-51.
- [5] Yuan X Z, Song C, Wang H, et al. Electrochemical impedance spectroscopy in PEM Fuel Cells[M]. Springer London, 2010.
- [6] Gasteiger H A, Kocha S S, Sompalli B, et al. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2005, 56(1): 9-35.
- [7] Salgado J R C, Ermete Antolini A, Gonzalez E R. Structure and activity of carbon-supported Pt-Co electrocatalysts for oxygen reduction[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(46): 17767-17774.
- [8] Shinagawa T, Garciaesparza A T, Takanabe K. Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5:13801.
- [9] Chen J(陈骏). Research on internal resistance in proton exchange membrane fuel cells with metal bipolar plates [D]. Wuhan University of Technology (武汉理工大学), 2014.
- [10] Cimenti M, Bessarabov D, Tam M, et al. Investigation of proton transport in the catalyst layer of PEM fuel cells by electrochemical impedance spectroscopy[C]// The Electrochemical Society. Symposium on Electrode Processes Relevant to Fuel Cell Technology held during the 217th Meeting of the Electrochemical-Society (ECS), April 25-30, 2010, Vancouver, Canada, 2010: 147-157.
- [11] Makharia R, Mathias M F, Baker D R. Measurement of catalyst layer electrolyte resistance in PEFCs using electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Computers & Biomedical Research An International Journal*, 2005, 152(5): A970-A977.
- [12] Liu Y, Murphy M, Baker D, et al. Determination of electrode sheet resistance in cathode catalyst layer by AC impedance[J]. *ECS Transactions*, 2007, 11(1):473-484.
- [13] Kusoglu A, Weber A Z. New insights into perfluorinated sulfonic-acid ionomers[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(3): 987-1104.
- [14] Li S(李赏), Zhou F(周芬), Chen L(陈磊), et al. Dynamic simulation of oxygen reduction reaction in Pt/C electrode

- for proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2016, 22(2): 129-134.
- [15] Nonoyama N, Okazaki S, Weber A Z, et al. Analysis of oxygen-transport diffusion resistance in proton-exchange-membrane fuel cells[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2011, 158(4): B416-B423.
- [16] Weber A Z, Kusoglu A. Unexplained transport resistances for low-loaded fuel-cell catalyst layers[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(41): 17207-17211.
- [17] Wang S Z, Li X H, Wan Z H, et al. Effect of hydrophobic additive on oxygen transport in catalyst layer of proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2018, 379: 338-343.
- [18] Wan Z H, Liu S F, Zhong Q, et al. Mechanism of improving oxygen transport resistance of polytetrafluoroethylene in catalyst layer for polymer electrolyte fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43 (15): 7456-7464.
- [19] Paul D K, Fraser A, Karan K. Towards the understanding of proton conduction mechanism in PEMFC catalyst layer: Conductivity of adsorbed Nafion films[J]. Electrochemistry Communications, 2011, 13(8): 774-777.

## Structural Optimization of Low Pt Membrane Electrode Assembly

RAO Yan<sup>1</sup>, LI Shang<sup>1\*</sup>, ZHOU Fen<sup>1</sup>, TIAN Tian<sup>1</sup>, ZHONG Qing<sup>2</sup>,  
WAN Zhao-hui<sup>2</sup>, TAN Jin-ting<sup>1</sup>, PAN Mu<sup>1\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Progressing, Hubei Fuel Cell Key Laboratory, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. Wuhan WUT New Energy Co., Ltd., Wuhan, China, 430223)

**Abstract:** Membrane electrode assemblies (MEAs) are the key component of proton exchange membrane fuel cell. For a long time, much attention has been paid to develop MEA technology. At present, the research, development and industrialization of fuel cell has entered a new era. More strict requirements for MEA, especially for the reduction of Pt loading with a challenging target of  $0.125 \text{ mg} \cdot \text{W}^{-1}$  have to be met. In this paper, the performance losses under low Pt loading are analyzed in terms of activation polarization, ohm polarization and mass-transfer polarization. It is proposed that research should be focused on the activity of the catalyst under the fuel cell operating voltage ( $0.6 \text{ V} \sim 0.8 \text{ V}$ ), and the reasonability of using charge-transfer resistance as the indicator of catalyst activity is discussed. In terms of optimization potential capacity, mass transfer polarization > activation polarization > ohm polarization. Residual performance loss associated with low cathode Pt loading can be mitigated by optimizing the catalytic layer structure, where oxygen flux through the ionomer film to the Pt surface should be minimized with high proton conduction.

**Key words:** membrane electrode assemblies; Pt loading; polarization over-potential; charge-transfer resistance; catalytic layer structure