

2002-02-28

## Nafion/PTFE Composite Membrane for PEMFC

Fu-qiang LIU

Dan-min XING

Jing-rong YU

Bao-lian YI

Hua-min ZHANG

---

### Recommended Citation

Fu-qiang LIU, Dan-min XING, Jing-rong YU, Bao-lian YI, Hua-min ZHANG. Nafion/PTFE Composite Membrane for PEMFC[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2002 , 8(1): Article 16.

DOI: 10.61558/2993-074X.3282

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol8/iss1/16>

This Article 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.

文章编号: 1006-3471(2002)01-0086-07

# 质子交换膜燃料电池 Nafion / PTFE 复合膜的研究

刘富强\*, 邢丹敏, 于景荣, 衣宝廉, 张华民

(中科院大连化学物理研究所燃料电池工程中心, 辽宁 大连 116023)

**摘要:** 在聚四氟乙烯 (PTFE) 多孔膜内浸入 Nafion 树脂, 制成 Nafion / PTFE 复合膜用于质子交换膜燃料电池 (PEMFC). 该复合膜的 Nafion 含量在 50% 左右, 在干态和湿态时的拉伸强度及水化/脱水过程中, 其尺寸稳定性比 Nafion 均有所提高. 在 80 °C, H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 压力为 0.2/0.2 MPa 条件下, 用 25 μm 厚复合膜组装的电池性能优于 Nafion 117 膜组装电池的性能. 测量了复合膜的 O<sub>2</sub> 渗透率和含水量并与 Nafion 膜的性能作了比较.

**关键词:** 质子交换膜燃料电池; Nafion 膜; 复合膜; 电池性能

**中图分类号:** TM 911.4

**文献标识码:** A

多年来, PEMFC 开发工作取得的重要进展与 Nafion 膜的使用密切相关. 目前, PEMFC 所用的膜费用约占总成本的 20% ~ 30%, 因此开发比现有全氟磺酸膜更便宜的膜材料一直是人们关注的问题. 对于 PEMFC 的非氟质子交换膜的研究较多, 但其最主要的技术困难是膜的降解.

用基于全氟磺酸树脂的复合膜代替 Nafion 膜不仅可以节省材料, 降低成本; 而且还可以提高膜的机械强度和尺寸稳定性. 而且采用复合方法还可将膜做得很薄, 从而降低电池内阻, 提高电池性能.

利用 Nafion 溶液将 Nafion 树脂浸入到 PTFE 多孔膜内制成复合膜. 文献中对 Nafion / PTFE 复合膜的报导很多<sup>[1-10]</sup>, 但是作为支撑体的多是采用 Gore-Tex (W. L. Gore and Associates) 的多孔膜. Penner and Martin<sup>[9]</sup> 首先将 Nafion 浸入到 Gore-Tex 多孔膜中, 制成复合膜. 基于 Gore-Tex 多孔膜的 Gore-Select 复合膜要比 Nafion 112 膜 (50 μm) 薄. 在 EW 值 (每摩尔磺酸根对应的干树脂的重量) 为 1 100 g 时, 干态时膜厚为 5 或 20 μm; EW 为 900 时, 膜厚是 12 μm. 虽然对于 EW 为 1 100 g 的 Gore-Select 膜来说, 室温下的电导率要比 Nafion 膜低, 对于 20 和 5 μm 厚的 Gore-Select 膜的电导率分别为 0.05 和 0.03 S/cm, 而

收稿日期: 2001-05-14, 修订日期: 2001-09-05

\* 通讯联系人

基金项目: 中国科学院“九五”重大项目 (KY95 T-05-01); 中国科学院创新工程重大项目 (KGCX1- Y-04) 资助

Nafion 112 的电导率为 0.10 S/cm;但是由于采用复合方法的 Gore-Select 膜很薄,其面电阻却比 Nafion 112 膜低<sup>[10]</sup>. 本文采用国产的 PTFE 多孔膜为底膜,制备出不同厚度的 PTFE/Nafion 复合膜. 我们测量了复合膜的含水率、O<sub>2</sub> 气体渗透率和拉伸强度,并与 Nafion 膜作了比较. 研究了基于该复合膜的燃料电池的性能.

## 1 实验部分

### 1.1 Nafion / PTFE 复合膜的制备

聚四氟乙烯(PTFE)多孔膜(产地上海)经预处理后,放在 5%Nafion 溶液(美国 Du Pont 公司)中浸泡一定时间,取出置于热台上烘干,取下,放入去离子水中保存备用. Nafion 树脂的浸入量根据膜的重量差值而定.

### 1.2 膜的水化和水化前后尺寸变化的测量

制得的 Nafion / PTFE 膜在去离子水中(25 ℃)保存 3 d 后,用滤纸吸去膜表面的水分,室温下称重( $W_1$ ). 然后将膜放在 80 ℃ 真空烘箱中,24 h 后取出称量( $W_2$ ). 膜中所含水份由两者的重量差值得. 计算式为:

$$Wt \% = (W_1 - W_2) / W_2 \times 100 \% \quad (1)$$

用直尺测量膜在水化前后尺寸变化.

### 1.3 Nafion / PTFE 复合膜的氧气的渗透率

O<sub>2</sub> 渗透率测量膜的流程、原理及渗透率计算参照文献[11]进行,有关结果如下文(2.4 节)所述.

### 1.4 扫描电镜(SEM)照片

用扫描电镜(日本 JEOL 公司 JSM-5600LV 型)观察多孔聚四氟乙烯(PTFE)膜和 Nafion / PTFE 膜的表面形态,从而确定 Nafion 浸入到 PTFE 膜的情况.

### 1.5 复合膜机械强度的测量

分别测量在 80 ℃ 下经 24 h 烘干后的干膜和在去离子水中保存 3 d 后的湿膜的拉伸强度、拉伸断裂应力和伸长率. 按 QB-13022-91 标准,将膜裁成 6 mm 宽的长方形,标线间的距离为 25 mm. 在 AG-2000A 材料实验机(Shimadzu, AUTograph 型)上拉伸,拉伸速度为 50 mm/min.

### 1.6 三合一膜电极(MEA)

为了使电极中催化剂与电解质膜尽可能有效接触,需采用热压技术,将电解质膜和电极粘在一起,从而有效地降低膜和电极之间接触电阻. 电极的面积为 5 cm<sup>2</sup>,Pt 担量为 0.3 mg/cm<sup>2</sup>. 将两张喷有 Nafion 的电极分别置于质子交换膜的两侧,催化层朝向膜,在油压机上于 140 ℃ 热压,先微施压力,将膜内的水分排出,再提高到 2 MPa 热压 1 min,迅速取出、冷却,即制得 MEA.

### 1.7 电池性能的测量

质子交换膜燃料电池的结构如图 1 所示,膜、三合一电极的两侧各放一张不锈钢网. 垫片

为橡胶垫片,两块极板为不锈钢板. 电池温度为 80 , H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>增湿温度为 85 , H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>压力各为 0.2 MPa.

## 2 结果与讨论

### 2.1 Nafion / PTFE 膜的含水率和水化前后尺寸

Nafion / PTFE 膜与 Nafion 膜的含水率比较如表 1 所示. 随着膜厚的增加,膜中浸入 Nafion 量与复合膜的含水量都增加. Nafion / PTFE 膜的含水率要比 Nafion 117 膜低,这是由于 Nafion / PTFE 膜中 Nafion 的含量较低的缘故.

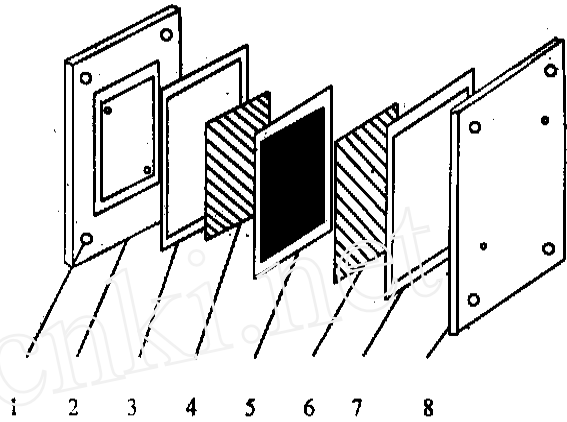


图 1 质子交换膜燃料电池结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of PEMFC structure

1) alignment hole 2, 8) stainless steel block 3, 7) gasket 4, 6) current collector 5) M & E assembly

表 1 Nafion / PTFE 膜与 Nafion 的含水量

Tab. 1 Water content of the composite membranes and Nafion 117

Membranes	Thickness/ $\mu\text{m}$	Nafion content/ %	Water content/ %
Nafion / PTFE	25	48	16
Composite membranes	40	58	19
Nafion 117	175	100	27

表 2 示出 Nafion / PTFE 膜与 Nafion 膜在水化后的尺寸变化. 从表中可以看出 Nafion / PTFE 复合膜在水化后,无论在纵向、横向、厚度方向尺寸的增加都比 Nafion 膜的小,从而使其体积增加也比 Nafion 膜小. 这样就可使 Nafion / PTFE 复合膜在水化/脱水过程中保持比较好的尺寸稳定性.

表 2 Nafion / PTFE 复合膜和 Nafion 膜水化前后尺寸变化表

Tab. 2 Dimension change upon hydration for Nafion / PTFE membranes and Nafion membranes

Membranes	Thickness/ $\mu\text{m}$	Dimensional change/ %			
		Length	Breadth	Thickness	Volume
Nafion / PTFE	25	6.9	5.3	7.7	24.2
Composite membrane	40	14.3	10.0	10.3	35.4
Nafion 112	50	14.0	3.0	25.5	47.4
Nafion 1135	88	11.5	4.2	37.7	60.0
Nafion 115	125	23.1	11.7	34.6	85.1
Nafion 117	175	21.8	10.1	14.1	53.0

## 2.2 膜的机械强度

在一定温度下,被水溶胀的膜的拉伸强度是一个很重要的参数. Nafion / PTFE 复合膜和 Nafion 膜于干态和湿态时的拉伸强度如表 3 所示. 如表所见 Nafion 膜在干态时的拉伸强度要比湿态时的大,而 Nafion / PTFE 复合膜在湿态时的拉伸强度与干态时的相差不大. 原因是 PTFE 底膜是憎水的,受水份的影响较小. 从表中还可以看出 Nafion / PTFE 复合膜的薄膜拉伸强度大于厚膜的拉伸强度,因为膜越薄,拉伸强度就越接近其 PTFE 底膜拉伸强度. 由于 Nafion / PTFE 复合膜很薄,使其在干态时拉伸强度低于 Nafion 112 膜;在湿态时的接近 Nafion 112 膜. 但如果采用合适的后处理方法还可以提高其拉伸强度.

表 3 Nafion / PTFE 复合膜与 Nafion 膜的机械强度比较

Tab. 3 Mechanical property of the composite membranes and Nafion membranes

Membranes		Thickness/ $\mu\text{m}$	Max strength / MPa	Break strength / MPa	Elongation/ %
Nafion 112	Dry	50	39.5	38.6	270
	Wet		23.1	22.8	245
Nafion 1135	Dry	88	76.5	59.2	160
	Wet		54.1	34.4	135
Nafion / PTFE composite membranes	Dry	40	21.4	20.0	50
	Wet		20.7	18.5	50
	Dry	25	26.3	24.9	60
	Wet		25.7	23.3	60

## 2.3 膜的 SEM 扫描电镜照片

图 2 是 PTFE 多孔膜和浸入 Nafion 树脂后的 Nafion / PTFE 复合膜的表面 SEM 扫描电镜照片. PTFE 多孔膜的表面是粗糙、多孔表面,而 Nafion / PTFE 复合膜的表面是一平滑

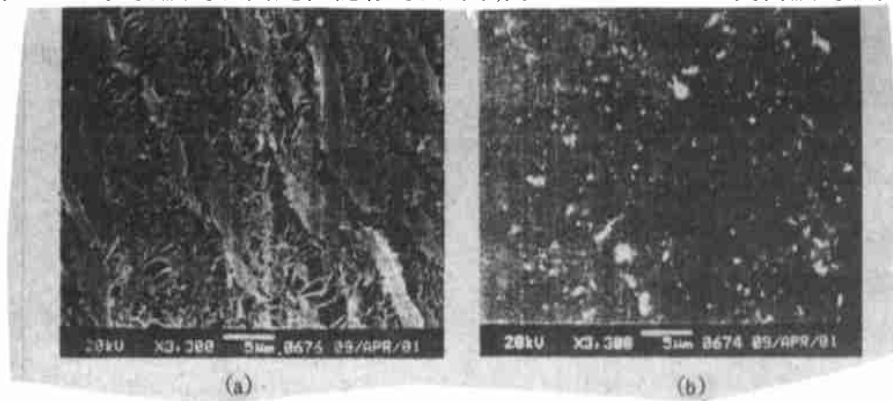


图 2 PTFE 多孔膜(a)和 Nafion / PTFE 复合膜(b)表面电镜照片

Fig. 2 SEM photomicrographs: (a) surface of porous PTFE membrane;

(b) surface of Nafion / PTFE composite membrane

表面,没有明显的孔存在.类似的结果在 Nafion 117 膜和 Gore-Select 膜表面也被发现.我们推断出,已有一层均匀的薄 Nafion 膜存在于 PTFE 多孔膜表面.因此,从照片上可以看出,PTFE 多孔膜的孔已完全被 Nafion 树脂所填充,所以使得 Nafion / PTFE 复合膜不透气,这一点可以从膜的氧气的渗透率得到证实.

### 2.4 Nafion / PTFE 复合膜的氧气渗透率

作为 PEMFC 的质子交换膜应具有低的气体(尤其是 O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>)渗透性,以起到阻隔燃料和氧化剂的作用,避免氢气和氧气在电极表面发生反应,造成电极局部过热,影响电池的寿命.图 4 示出 Nafion / PTFE 复合膜和 Nafion 膜的氧气渗透率随温度变化.可以看出,随着温度的增加,膜的 P<sub>O<sub>2</sub></sub> 增加的趋势.温度升高,由于气体中含水量增加导致膜中的水份增加,从而导致膜的 P<sub>O<sub>2</sub></sub> 的增加.在相同温度下,Nafion / PTFE 复合膜的 P<sub>O<sub>2</sub></sub> 要比 Nafion 膜的大.这可能是因为 Nafion / PTFE 复合膜较薄或者是膜在复合时存在缺陷.但是二者差别不是很大,说明 PTFE 的多孔膜的孔被 Nafion 树脂所阻住.

### 2.5 膜的 PEMFC 性能

图 4 是用 Nafion / PTFE 复合膜和 Nafion 117 膜组装电池的伏安曲线.图中表明,用 25 μm 厚 Nafion / PTFE 复合膜组装电池的性能要略好于用 45 μm 厚复合膜组装的电池性能,用 25 μm 厚 Nafion / PTFE 复合膜组装电池在 0.5 V 时的电流密度(700 mA/cm<sup>2</sup>)大于 Nafion 117 膜组装的电池(610 mA/cm<sup>2</sup>).但在低电流密度区(小于 500 mA/cm<sup>2</sup>),Nafion / PTFE 复合膜的性能略低于 Nafion

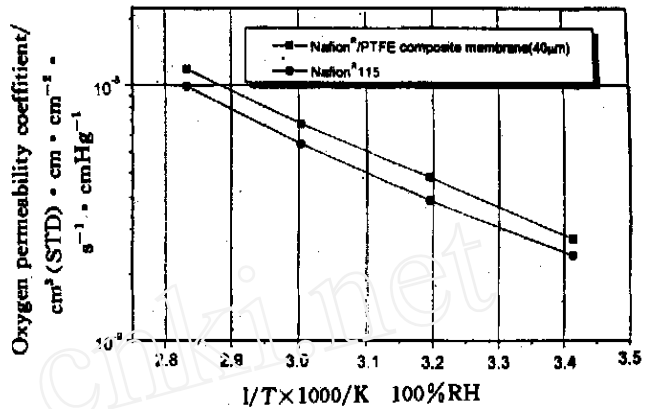


图 3 不同温度下 Nafion / PTFE 复合膜和 Nafion 膜的氧气的渗透率

Fig. 3 Temperature dependence of oxygen permeability of Nafion / PTFE composite and Nafion membrane

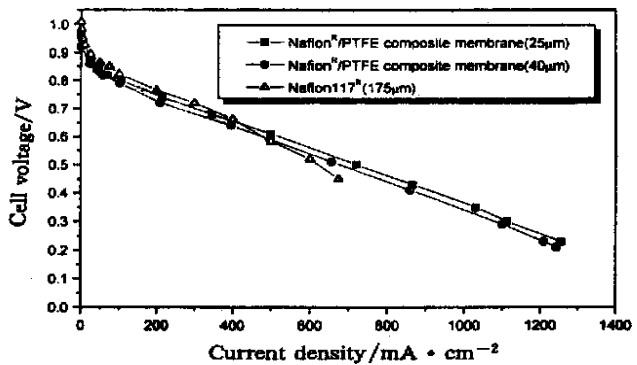


图 4 Nafion / PTFE 复合膜和 Nafion 117 膜组装电池的伏安曲线

Fig. 4 Polarization date for Nafion / PTFE membranes and Nafion 117 membrane

117 的性能,这是因为 Nafion / PTFE 复合膜比 Nafion 117 膜薄,放电过程中会有相当量的  $H_2$  由阳极透过膜向阴极扩散.在高电流密度区(大于  $500 \text{ mA/cm}^2$ ),Nafion / PTFE 复合膜的性能明显高于 Nafion 117 的性能.而且由于膜薄,所以图中不出现明显的扩散极化区域.

若忽略传质的影响,电池的电压  $E$  可以表示为<sup>[12,13]</sup>:

$$E = E_0 - b \log i - iR \quad (2)$$

$$E_0 = E_r + b \log i_0 \quad (3)$$

$E_r$  是电池可逆电动势,  $i_0$  是氧还原反应交换电流密度,  $b$  是 Tafel 斜率,  $R$  是  $V-i$  曲线上线性区的斜率,为电池动态电阻,包括膜电阻、氢氧电极电荷转移电阻以及膜与电极和电极与极板之间等的接触电阻.当活化过电位和欧姆过电位占电势损失的主要部分时,极化曲线可以用方程(2)、(3)描述.依据图 3 电池极化曲线,用非线性最小二乘法计算出式(2)、(3)中的参数  $E_0$ 、 $b$ 、 $R$  列于表 4.从动力学拟合的数据结果看出,用 Nafion 117 膜组装电池的动态电阻要大于用 Nafion / PTFE 复合膜组装电池的动态电阻.

表 4 Nafion / PTFE 复合膜和 Nafion 117 膜燃料电池 ( $H_2/O_2$ ) 电极动力学参数

Tab. 4 Electrode kinetic parameters for Nafion / PTFE membranes and Nafion 117 membrane

Membranes	Thickness / $\mu\text{m}$	$H_2/O_2$ pressure / MPa	Cell temperature /	Tafel parameters		
				$E_0$ / V	$b$ / mV	$R$ / $\text{cm}^2$
Nafion / PTFE Composite membranes	25	0.2/0.2	80	0.925	35.13	0.45
	45	0.2/0.2	80	0.932	40.44	0.46
Nafion 117	175	0.2/0.2	80	0.980	47.56	0.52

### 3 结 论

制得的 Nafion / PTFE 复合膜,其 Nafion 含量约 50% 左右,厚度小于商品化的 Nafion 膜.从 SEM 照片上看,Nafion 树脂已均匀地分布在 PTFE 多孔膜中,而且有一层均匀的薄 Nafion 膜存在于 PTFE 多孔膜表面.虽然该膜的含水率没有 Nafion 117 (27%) 的高,但其 Nafion 含量远低于 Nafion 117 膜,而且所组装的电池性能优于 Nafion 117.尽管 Nafion / PTFE 复合膜的  $O_2$  的渗透率稍大于 Nafion 膜,并导致反应气体的双向扩散,使得电池的开路电压低.但是 Nafion / PTFE 复合膜是 Nafion 膜的一个很好的替代品,它可以降低 PEMFC 的成本.而且经过添加改性可以大幅度提高其性能.

## Nafion / PTFE Composite Membrane for PEMFC

LIU Fu-qiang, XING Dan-min, YU Jing-rong, YI Bao-lian, ZHANG Hua-min

(Fuel Cell R & D Center, Dalian Institute of Chemical Physics, CAS, Dalian 116023, China)

**Abstract:** In this work, Nafion / PTFE composite membrane was obtained by impregnating

Nafion resin into the porous PTFE substrate membrane. For the obtained composite membrane, the Nafion content is about 50%. Mechanical properties such as the tensile strengths of dry and wet composite membranes and shrinkage upon dehydration were improved compared with Nafion membranes. The fuel cell performance of the 25- $\mu\text{m}$ -thick composite membrane was superior to that of Nafion 117 membrane. The oxygen permeability and water content of the composite membranes were also measured and compared with Nafion membranes.

**Key words:** Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), Nafion membranes, Composite membrane, Cell performance

## References:

- [1] Stek Alfred E, Stone Charles. Substituted a, b, b-trifluorostyrene-based composite membranes [P]. Ballard Power Systems Inc: United States Patent: 5834523, 1998.
- [2] Spethmann Jeffrey E, Keating James T. Composite ion exchange membranes containing highly crystalline porous fluorinated polymer supports and electrochemical cell therefor [P]. USA: PCT Int. Appl. WO 9850457 A1, 1998-11-12.
- [3] Bahar Bamdad, Hobson Alex R, Kolde Jeffrey, et al. Ultra-thin integral composite membrane [P]. USA: United States Patent: 5547551, 1996.
- [4] Banerjee Shoibal, Summers John Donald. Process for making composite ion exchange membranes [P]. USA: PCT Int. Appl. WO 9851733 A1, 1998-11-19.
- [5] Penner R M, Martin C R. Ion-transporting composite membranes, I. Nafion-impregnated Gore-Tex [J]. J. Electrochem. Soc., 1985, 132: 514.
- [6] Chao Liu, Charles R Martin. Ion-transporting composite membranes, II. Ion transport mechanism in Nafion-impregnated Gore-Tex membranes [J]. J. Electrochem. Soc., 1990, 137(2): 510.
- [7] Chao Liu, Charles R Martin. Ion-transporting composite membranes, III. Selectivity and rate of ion transport in Nafion-impregnated Gore-Tex membranes prepared by a high temperature solution-casting method [J]. J. Electrochem. Soc., 1990, 137(10): 3 114.
- [8] Karine M Nouel, Peter S Fedkiw. Nafion based composite polymer electrolyte membranes [J]. Electrochimica Acta, 43(16-17): 2 381.
- [9] Verbrugge Mark W, Hill Robert F, Schneider Eric W. Composite membranes for Fuel Cell applications [J]. AIChE Journal, 1992, 38(1): 93.
- [10] Savadogo O. Emerging membranes for electrochemical systems: (I) solid polymer electrolyte membranes for fuel cell systems [J]. J. New Mat. Electrochem., 1998, 1: 47.
- [11] Masaru Yoshitake, Masayuki Tamura, Naoki Yoshida, et al. DENKI KAGAKU, 1996, 64(6): 727 ~ 736.
- [12] Murphy O J, Hitchens G D, Manko D J. High power density proton exchange membrane fuel cells [J]. J. Power Sources, 1994, 47: 353.
- [13] Ticianelli E A, Derouin C R, Redono A, et al. Methods to advance technology of proton exchange membrane fuel cells [J]. J. Electrochem Soc., 1998; 135: 2 209.