

燃料电池热压过程中催化层的结构演变机制

岳才政^{1,2}, 郑伟波^{1,2}, 陈本虎^{1,2}, 陈思琦^{1,2}, 明平文^{1,2}, 李冰^{1,2}, 张存满^{1,2}

(1. 同济大学汽车学院, 上海 201804; 2. 同济大学新能源工程中心, 上海 201804)

摘要: 聚合物电解质燃料电池膜电极组件的制备过程, 特别是热压过程会对其发电性能产生较大的影响, 但目前现有研究对热压过程中催化层内部结构演变机制的认识还不充分。为此, 通过正交实验、表征和电学性能测试, 探究热压温度和热压时间对催化层结构变化和电池性能的影响。基于扫描电子显微镜数据可知热压处理会压缩催化层内部孔结构且热压温度和热压时间的增加会加剧这种压缩效应, 这与孔径分布分析结论保持一致; 另外还发现主要是次级孔被压缩。上述现象证实了催化层内离聚物在越过玻璃化转变温度后的软化行为。此外, 电学性能测试表明热压处理导致传质阻抗显著增加, 其中经过热压温度为 160°C, 且热压时间为 9 min 处理的催化层具备最大传质阻抗增加量, 其传质阻抗为直接喷涂法制备催化层传质阻抗的 2.77 倍, 这主要是催化层内孔结构被压缩的结果。研究结果揭示了催化层内离聚物热响应行为对催化层结构演变的影响, 并为优化热压过程的关键参数提供了理论支撑。

关键词: 聚合物电解质燃料电池; 热压过程; 催化层; 离聚物; 玻璃化转变温度

中图分类号: TM911.4

文献标志码: A

Investigation on the Structure Evolution Mechanism of the Catalyst Layer During the Hot-Pressing Process

YUE Caizheng^{1,2}, ZHEN Weibo^{1,2}, CHEN Benhu^{1,2}, CHEN Siqi^{1,2}, MING Pingwen^{1,2*}, LI Bing^{1,2}, ZHANG Cunman^{1,2}

(1. School of Automotive Studies, Tongji University, Shanghai 201804, China; 2. Clean Energy Automotive Engineering Center, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: The fabricating process of polymer electrolyte fuel cell membrane electrode assembly significantly affects its power generation performance, particularly the hot-pressing process. However, the internal structure evolution mechanism of the catalyst layer (CL) during the hot-pressing period is not fully understood. Therefore, the

effect of the hot-pressing temperature and the treatment time on the CL structure variations is investigated in this study, utilizing orthogonal experiments, characterization, and performance analysis. Based on the scanning electron microscope data, the compressed behavior of the pore structure in the CL can be observed after the hot-pressing treatment and increasing the hot-pressing temperature and the treatment time can deteriorate this compressed effect, which is consistent with the pore diameter analysis. In addition, the secondary pores are mainly compressed. These phenomena illustrate the soften behavior of the ionomer in the CL above the glass transition temperature. Furthermore, the electrical performance analysis demonstrates the mass transfer resistance significantly increments due to the hot-pressing treatment and the mass transfer resistance increment of the CL hot-pressed at 160 °C for 9min is the most significant, which is 2.77 folds more than that of the CL prepared by direct spraying method and it is the result of the compressed pore structure in the CL. This study provides more sights into comprehending the effect of the ionomer thermal response behavior in the CL on the structure evolution process of the CL, and offers theoretical support for the critical parameter optimization of the hot-pressing procedure.

Keywords: polymer electrolyte fuel cell; hot-press process; catalyst layer (CL); ionomer; glass transition temperature

聚合物电解质燃料电池作为一种以氢能为载体将化学能转化电能的发电装置, 具有运行温度低、零排放以及高效率等优点, 在交通领域和固定式发电领域具有广泛的应用前景^[1], 世界上许多国家已经推出相关政策鼓励其发展和应用^[2]。但目前聚合物

收稿日期: 2023-12-18

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB2502502); 国家自然科学基金(52276210, 52106255)

第一作者: 岳才政(1999—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为燃料电池催化层衰减机理等。E-mail: yuecaizheng@tongji.edu.cn

通信作者: 明平文(1973—), 男, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为氢能与燃料电池技术等。E-mail: pwming@tongji.edu.cn

电解质燃料电池大规模商业化应用受到成本、性能和耐久性等多方因素的制约,因此研发低成本、高性能及长寿命的燃料电池已经成为行业内的共同目标。

聚合物电解质燃料电池膜电极是由阳极气体扩散层、阳极催化层、质子交换膜、阴极催化层以及阴极气体扩散层组成的“五合一”组件,其中的阴阳极催化层是燃料电池发生氢氧电化学反应产生电能的主要场所,其性能优劣直接影响着燃料电池运行功率和使用寿命^[3]。通常,催化层的组分包括催化剂和离聚物,其中催化剂会降低氢氧电化学反应反应能垒,促进氢氧电化学反应可以高效进行,因此大量研究聚焦开发新型高性能催化剂来改善催化层性能^[4]。然而,当此种高性能催化剂实际应用到催化层中时,电池输出性能大大折扣,这主要源于实际催化层复杂多变的内部结构,并非理想的电化学反应环境^[1]。综上所述,研究催化层结构特征以及其对性能的影响规律,不仅可以实现新型高性能催化剂的高效应用,而且可以为最优催化层结构的设计提供理论支撑。

催化层的结构特征会受到其制备过程的影响。催化层的制备工艺通常可分为:①直接将催化剂浆料涂覆在质子交换膜上;②先将催化剂浆料沉积在转印基底或者气体扩散层上,再通过热压处理将催化层转移到质子交换膜上^[5]。后者更能满足大规模生产的需求。其中,热压处理的主要目的是改善催化层与质子交换膜的界面接触特性,以减小界面阻抗带来的电压损失^[6]。但不可避免的是,热压处理过程中,催化层内部结构也在发生变化,而其结构演变过程则会受到热压处理关键工艺参数(如:热压温度 T 、热压压力 P 以及热压时间 t 等)的影响^[7-8]。

大量研究人员投身于关键热压工艺参数的优化。其中,热压温度的优化目前主要通过如下两种方法实现:①控制热压温度高于质子交换膜的玻璃化转变温度($T_g=115^\circ\text{C}$),使得 Nafion 膜被软化进而在高热压压力下于催化层形成良好的界面接触;②控制热压温度不能远高于玻璃化转变温度,保证质子交换膜不会因热压处理而发生不可逆的微观结构变化,避免质子交换膜保水能力和质子电导率的降低,因此热压温度通常设置在 $120\sim 160^\circ\text{C}$ 之间^[9-10]。

此外,热压压力参数的优化目前主要有两种方法:①提高热压压力以保证质子交换膜与催化层之间形成良好的界面接触;②控制热压压力不能太高以保证催化内具有足够的孔隙率和较低小的质量传

输阻力。例如, Song 等人^[11]发现当热压压力从 45 kg/cm^2 变化到 155 kg/cm^2 时,电池性能出现下降,他们把这种影响归因为催化层内孔结构的坍塌。更重要的是,催化层内离聚物通常被认为是催化剂团聚体的粘结剂^[12],其在保持催化层结构稳定方面至关重要。然而,催化层内离聚物在超过其玻璃态转变温度时也会发生软化,这将不可避免地影响催化层在热压处理中的结构演变过程,因此催化层内结构变化不仅仅与热压压力有关,还需要考虑热压温度的影响,目前关于热压过程中催化层的结构演变机制还需要进一步研究。

本文研究了不同热压温度下催化层内部结构演变机制,主要工作如下:制备了不同热压温度与不同热压时间处理下的催化层;采用扫描电子显微镜对热压后催化层结构形貌成像;采用氮气吸附法分析了热压温度对催化层内孔相结构变化的影响;利用稳态电流测试和电化学阻抗谱研究了热压处理对电池电学性能的影响。

1 实验

1.1 材料及试样

称量一定质量的 Pt/C 催化剂(质量分数 10%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司),先后加入体积比为 1:1 的去离子水和异丙醇并搅拌均匀,然后加入一定质量的 NafionD520 全氟化树脂溶液(质量分数 5%,科穆化学),而后将其搅拌 15 min、超声分散 40 min 并剪切分散 60 min,最后得到均一的催化剂浆料。采用真空超声喷涂的方式将催化剂浆料喷涂在聚四氟乙烯薄膜上(PFTE, $70\text{ mm}\times 70\text{ mm}\times 1\text{ mm}$), 80°C 干燥,得到阴极催化层($50\text{ mm}\times 50\text{ mm}$)。此阴极催化层中的 Pt 载量为 0.4 mg/cm^2 , Nafion 树脂质量分数为 25%。

将此阴极催化层通过热压转印到质子交换膜上,控制热压压力大小为 80 kg/cm^2 ,然后分别在两种不同的热压温度(① 接近玻璃化转变温度: 120°C ; ② 超过玻璃化转变温度: 160°C)下热压 5 min、7 min 和 9 min,其中 5 min 为阴极催化层成功转印到质子交换膜上的最短热压时间,最终得到 6 种经过不同热压温度和热压时间处理的单侧催化剂涂层膜,并对单独的质子交换膜进行热压处理,热压温度设置为 160°C 以及热压时间设置为 9 min,以研究热压过程对质子交换膜质量变化的影响。此外,将阴极催化层催化剂浆料直接超声喷涂到质子交换膜上制备

出不经历热压处理的单侧催化剂涂层膜作为参考样品。样品类型如表 1 所示。

表 1 热压处理后 6 种阴极催化层以及直接喷涂样品

Tab.1 Six kinds of catalyst layers after hot-pressing treatment and the catalyst layer prepared by direct spraying

样品类型	#1	#2	#3	#4	#5	#6	直接喷涂
热压温度 $T/^\circ\text{C}$		120			160		0
热压时间 t/min	5	7	9	5	7	9	0
热压压力 $P/(\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2})$			80				0

为研究热压过程中催化层结构演变对电池性能的影响,需制备完整的膜电极组件并组装成单电池(活性面积为 $5\text{ cm}\times 5\text{ cm}$)。为此,配制阳极催化层制备所需浆料,配制程序与阴极催化层制备所需浆料相同,但 Pt/C 催化剂质量减半,而后采用真空超声喷涂的方法将阳极催化层制备所需浆料沉积在热压处理后的单侧催化剂涂层膜的另一侧上,并将制备好的催化剂涂层膜与气体扩散层(GDL, Freudenberg H23C)及密封边框组装成单电池以进行电池性能测试。

1.2 催化层结构表征

将热压处理后 6 种阴极催化层以及参考样品用导电胶粘贴于样品台架上,通过 JSM-7610FPlus 型号扫描电子显微镜(SEM)对其表面和截面结构形貌进行观测。

采用氮气吸附法分析热压处理对催化层内孔结构变化的影响。测试前利用乙醇和无尘纸将阳极催化层擦除干净,保留下阴极催化层和质子交换膜。在进行氮气吸附试验之前,将 6 种单侧催化剂涂层膜以及参考样品裁剪成长度和宽度小于 3 mm 的碎片而后在 120°C 的温度下脱气 6 h 以除去样品内残留的水,并在脱气之后立即进行吸附实验。孔径分布(PSD)使用 Barrett-Joyce-Halenda(BJH)方法进行评估,该方法基于开尔文方程,并解释了在毛细管冷凝之前吸附在孔壁上的冷凝层的形成。该方法使用以下 Harkins-Jura 方程进行解释^[13]:

$$t_{N_2} = \left(\frac{13.99}{0.034 - \log\left(\frac{p}{p_0}\right)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

式中: t_{N_2} 为孔壁上吸附层的厚度, (\AA) ; p 为 N_2 的分压; p_0 为在 77 K 时 N_2 的饱和压力。

1.3 电池性能测试

在进行电池性能测试之前,对组装好的单电池安装于 100 W 多功能燃料电池膜电极测试平台

(850 Fuel Cell Test System, Scribner)进行活化。活化程序采用电流阶梯循环变化的方式,电流变化范围为 $0\sim 40\text{ A}$,阶梯变化幅值为 2.5 A ,在电流为 20 A 和 40 A 时保持 420 s ,在其余电流值处保持 20 s ,循环圈数 3 圈以上,直到输出电压 1 h 内波动不超过 $\pm 2\text{ mV}$ 。活化工况参数:电池温度为 75°C ,空气/氢气计量比为 $3/1.5$,空气/氢气的相对湿度为 $50\%/40\%$,空气/氢气的气体压力为 $150\text{ kPa}/160\text{ kPa}$ 。

进行稳态电流测试和电化学阻抗谱测试,测试条件:电池温度 75°C ,空气/氢气计量比 $3/1.5$,空气/氢气的相对湿度为 $50\%/40\%$,空气/氢气的气体压力为 $150\text{ kPa}/160\text{ kPa}$ 。待操作参数达到设定值,采用升电流模式,每个电流密度下稳定运行 5 min ,取其输出电压平均值。将电流密度与对应的输出电压和功率密度做图,得到所测膜电极的极化曲线和功率密度曲线。当记录完各个电流密度下稳定电池输出电压后,在各个电流密度下进行电化学阻抗谱测试。电化学阻抗谱测试在电流模式下进行,采用 5% 的电流扰动,测试频率范围为 $0.1\sim 10\,000\text{ Hz}$,测试结果使用 Z-View 软件(Scribner Associates 公司,美国)进行分析和曲线拟合。

2 结果与讨论

2.1 CL 的微观结构

2.1.1 催化层表面结构

为研究不同热压处理后阴极催化层的结构变化,首先利用扫描电子显微镜对阴极催化层表面形貌进行观测。由于热压转印制备膜电极是先将催化剂浆料先喷涂沉积到转印基底聚四氟乙烯上,而后在一定温度、压力和时间作用下,将阴极催化层转印到质子交换膜上。因此,对于热压转印后阴极催化层表面形貌观察到的是沉积过程中靠近转印基底表面的阴极催化层。Jian 等人^[14]发现以聚四氟乙烯为转印基底时,采用多层超声喷涂方法制备的阴极催化层在靠近转印基底表面会形成一层全氟磺酸离聚物薄膜,这种现象也在本文中被观察到,如图 1(b)所示。他们解释这层离聚物薄膜的形成主要因为转印基底的强疏水性,在足够的时间内促使在靠近聚四氟乙烯基底表面聚集相当多的离聚物棒状物并最后形成一层离聚物薄膜。而对于直接喷涂制备的阴极催化层,如图 1(a)所示,可以看到催化层疏松的多孔结构,其中的孔隙用于传递反应气体和排出产物水,

因此催化层的孔结构特征极大地影响着传质过程。然而由于热压转印中形成离聚物薄膜的遮挡效应,无法准确识别热压转印后催化层的内部结构,因此仅仅对阴极催化层表面形貌成像是不足够的,还需要对阴极催化层截面结构补充成像,以准确观测不同热压处理对催化层结构的影响。

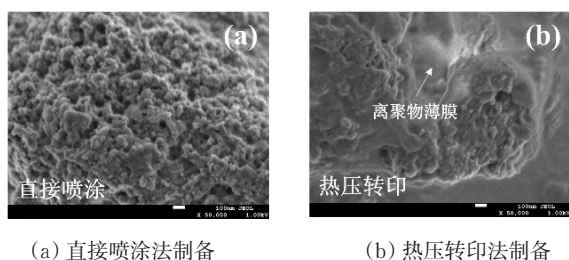
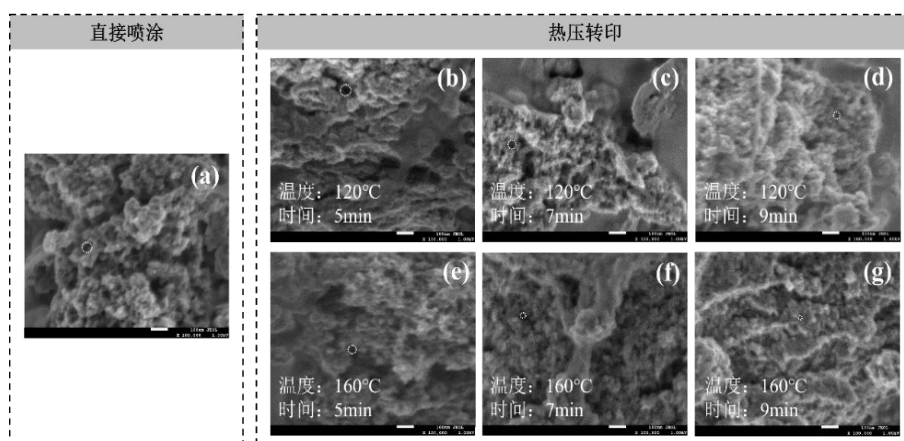


图1 靠近气体扩散层侧阴极催化层表面形貌SEM图
Fig.1 SEM images of the cathode catalyst layer's surface morphology near the gas diffusion layer

2.1.2 催化层截面结构

图2所示为直接喷涂和热压转印制备的阴极催化层的截面形貌,可以观察到直接喷涂以及热压转

印制备得到阴极催化层的固相结构(即:催化剂团聚体和离聚物)特征大致相同,催化剂团聚体尺寸大致都在50~300 nm范围内变化,这与文献中得到的结论一致^[15]。由于直接喷涂和热压转印制备的阴极催化层所需的催化剂浆料是相同的,因此表明制备方法在几十到几百纳米尺度内对催化层固相成分的影响不大。此外,从图2中可以观察到,不同的制备方法更倾向于影响催化层内孔结构:图2(a)所示为直接喷涂法制备的阴极催化层截面结构形貌,可以观察到其具有疏松的多孔结构,这与图1(a)中直接喷涂制备的阴极催化层表面形貌显示的孔结构特征是相同的;图2(b)~(g)所示为热压转印制备的阴极催化层截面结构形貌,可以看出因为热压过程的加入,催化层内孔径在减小并且其孔结构变得更加紧凑,这主要是因为热压前催化层结构是疏松多孔的,在热压压力的作用下,由于催化层内孔隙不能承力的特性,这使得催化层内固相结构之间的间隔变小,即催化层内孔结构被压缩,这也被Song等人^[11]称为热压处理后催化层内孔结构的崩塌。



(a)为直接喷涂法制备;(b)~(g)为热压转印法制备。其中:(b)热压温度为120℃、热压时间为5 min;(c)热压温度为120℃、热压时间为7 min;(d)热压温度为120℃、热压时间为9 min;(e)热压温度为160℃、热压时间为5 min;(f)热压温度为160℃、热压时间为7 min;(g)热压温度为160℃、热压时间为9 min。圆形虚线框住部分为阴极催化层中的孔。

图2 阴极催化层截面形貌SEM图

Fig.2 SEM images of the cathode catalyst layer's cross-sectional morphology

在不同热压温度和热压时间水平下,催化层内孔结构被压缩程度是不同的。如图2(b)~(g)所示,在相同的热压温度下,随着热压时间的延长,催化层孔结构被压缩效应也在增强,这种现象主要是因为随着离聚物吸收热量的增多,使在越过玻璃化转变温度后有更多的离聚物由玻璃态转变为高弹态并且离聚物被软化的程度在加剧^[16],因此,在相同的热压压力作用下,更长的热压时间会使催化层内孔结构

被压缩程度增加。此外,在相同的热压时间下,更高的热压温度处理下催化层孔结构被压缩效应也在增强,这是因为更高的热压温度会使得离聚物在相同热压时间下吸收更多的热量,因此这种现象也进一步证实了在离聚物内部温度超过玻璃化转变温度之后,热量积累会使得催化层内被软化的离聚物/离聚物本身被软化程度增加,进而导致更严重的催化层孔结构被压缩效应。

2.1.3 催化层孔径分布

鉴于扫描电子显微镜仅能观察到催化层表层结构,其纵向分辨率(约为 $10\sim 50\text{ nm}^{[17]}$)远小于催化层微米尺度量级的厚度,因此SEM仅能表征催化层表层孔结构的变化。为了研究热压处理对整体催化层孔结构的影响,采用氮气吸附法解析不同热压处理后阴极催化层内部整体孔结构变化。

图3所示为在热压温度为 120°C 和 160°C 下,不同热压时间处理下阴极催化层的孔径分布。阴极催化层的孔径分布呈现双峰特征,其中对于较小孔径处的峰,其代表的是催化剂团聚体内部碳载体之间的初级孔的孔径特征,而其中对于较大孔径处的峰,

其代表的是催化层内催化剂团聚体直接的次级孔的孔径特征^[15]。由图3(a)和(b)可见,在两种不同的热压温度水平下,随着热压时间的延长,两种类型孔的孔径都在减小,并且初级孔与次级孔的比例在增加,上述结果表明催化层内部的孔结构也同样会被压缩,因此催化层内部整体结构都会被压缩而不仅限于催化层表层结构。此外,在热压时间为 9 min 时,无论热压温度为 120°C 还是 160°C ,催化层内部初级孔和次级孔的比例大致相同,这表明较长时间的热压处理会大幅度压缩催化层内部次级孔结构,进而提高了催化层内部初级孔的比例,这极大地影响着燃料电池内部传质过程,特别是在大电流密度下。

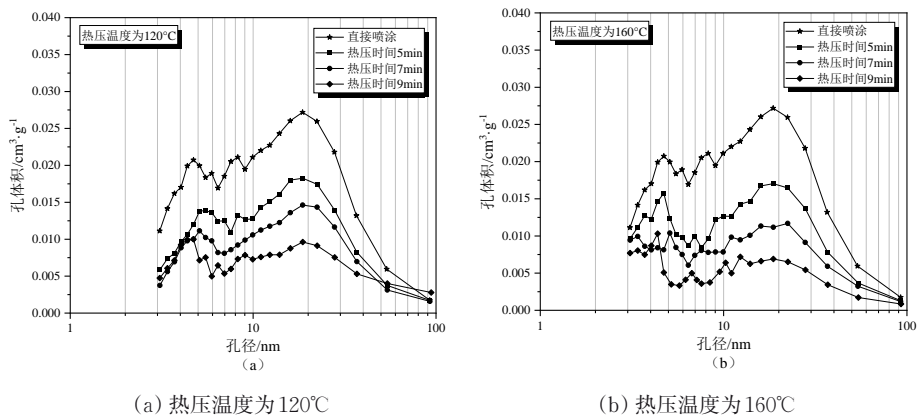


图3 相同热压温度及不同热压时间处理下阴极催化层的孔径分布

Fig.3 Pore size distributions of the cathode catalyst layers under the same hot-pressing temperature and different hot-pressing times

图4所示为相同热压时间下,不同热压温度处理下阴极催化层的孔径分布。无论热压时间为 5 min 、 7 min 还是 9 min ,热压温度越高,催化层内部孔结构被压缩程度就越严重。由图4(a)–(c)可见,随着热压时间的延长,催化层内次级孔主要被压缩且

这种压缩程度也在增加,这是离聚物内部分子链结构因为热压过程的不断进行而发生变化的结果^[16],这种结构上的变化将会导致离聚物在相同时间内吸收的热量变多,最后表现为催化层孔结构压缩效应的增强。

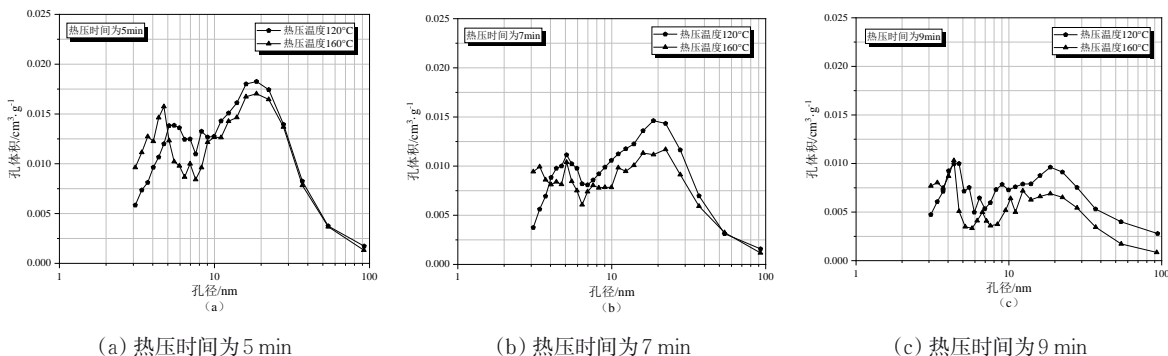


图4 相同热压时间及不同热压温度处理下阴极催化层的孔径分布

Fig.4 Pore size distributions of the cathode catalyst layers under the same hot-pressing time and different hot-pressing temperatures

2.2 电池电学性能

2.2.1 极化曲线和功率密度曲线

为了研究热压温度和热压时间对电池性能的影响,对不同热压处理后以及直接喷涂制备的燃料电池进行了稳态电流测试,利用极化曲线和功率密度曲线评估热压温度和热压时间对电池性能的影响。图5所示为在热压温度为120℃和160℃下,不同热压时间处理下电池的极化曲线和功率密度曲线。由图5(a)和(b)可见,无论热压温度是120℃还是160℃,随着热压时间的延长,电池性能都出现了下降,尤其在传质极化区,这归因于增加热压处理时间会加剧对催化层内孔结构的压缩效果,在大电流密度的情况下,催化层内逐渐缩小的孔结构会使得反应气体及时传递到催化层内反应位点变得越来越困难,导致较大的传质损失,并且产物水也无法良好的

被排出,甚至发生水淹^[18]。因此,热压处理虽然可以改善催化层和质子交换膜之间截面的接触特性,但却因为对催化层孔结构的压缩效应导致电池在大电流密度区性能变差,这种现象对于往往需要长时间运行在高电流密度水平的重载燃料电池车是不太友好的,优化热压程序步骤或催化层内添加不易软化的新成分对于减小热压过程中孔结构的被压缩效应具有积极的意义。此外,当热压温度为120℃时,热压处理对质子交换膜的影响不大。由图5(a)可见,欧姆极化区内极化曲线的斜率变化不大;而当热压温度为160℃时,由图5(b)可见,欧姆极化区内极化曲线的斜率增加较为明显,这表明此热压温度对质子交换膜内部结构已经造成了破坏^[9],且随着热压时间的延长,导致质子传输变得更加困难,质子传输阻抗增大。

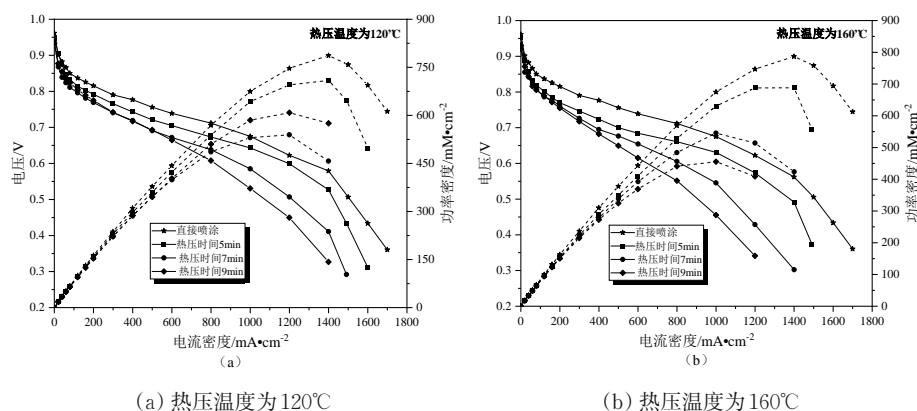


图5 相同热压温度、不同热压时间的极化曲线和功率密度曲线

Fig.5 Polarization curves and power density curves for the same hot-pressing temperature and different hot-pressing times

图6所示为热压时间为5 min、7 min及9 min时不同热压温度处理下电池的极化曲线和功率密度曲线。由图6(a)–(c)可见,在相同热压时间下,160℃的热压处理温度相较于120℃的热压处理温度会导致更严重的电池性能衰减,尤其是在大电流密度区域,因此较高的热压温度对于电池性能的影响是消极的。此外,随着热压时间的延长,不同热压温度水平下电池在传质极化区域的输出电压差在增大,这主要是由于催化层内次级孔的进一步减小。因此,在保证高的热压转印效率的前提下,缩短热压时间可以改善电池性能,这为优化高性能膜电极制备工艺提供了理论指导。

2.2.2 电化学阻抗谱

为进一步阐明热压温度和热压时间对电池性能的影响,采用电化学阻抗谱技术通过测量电荷转移

阻抗、欧姆电阻以及质量传输阻抗研究了3种类型的电压极化损失。采用Z-view软件按照图7(a)和(b)所示的等效电路对电流密度分别为120 mA/cm²和1 000 mA/cm²时的Nyquist图进行拟合^[18],得到的等效电路元件拟合值如表2和表3所示。从图7(a)及表2可知,热压处理后的电荷转移阻抗 R_{ct} 增加,这表明热压处理降低了催化层的催化活性,其中催化活性的降低可能是由于离聚物软化后受压变形覆盖在了部分Pt催化剂表面上,导致催化活性位点数量的下降。此外,当热压温度和时间的增加时, R_{ct} 也随着增加,其中经过热压温度为160℃且热压时间为9 min处理的#6电池具备最大电荷转移阻抗增加量,其 R_{ct} 为直接喷涂法制备的电池 R_{ct} 的1.44倍,这一现象表明离聚物在超越玻璃化转变温度之后的受压特性不仅会影响催化层内孔相结构,而且影响催

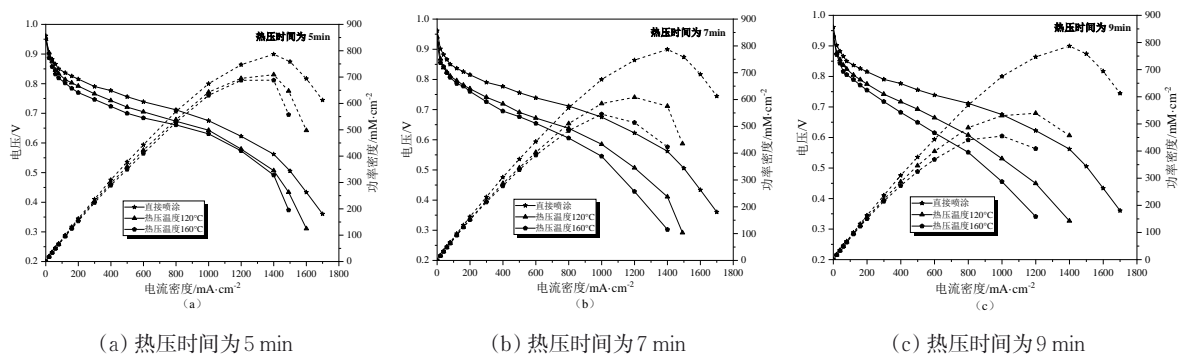


图6 相同热压时间、不同热压温度的极化曲线和功率密度曲线

Fig.6 Polarization curves and power density curves for the same hot-pressing time and different hot-pressing temperatures

化层固相成分分布情况。此外,由图7(b)和表3可知,热压处理后传质阻抗 R_{mt} 显著增加,其中经过热压温度为160°C且热压时间为9 min处理的#6电池具备最大传质阻抗增加量,其 R_{mt} 为直接喷涂法制备的电池 R_{mt} 的2.77倍,这表明热压处理显著影响了催化层内部的传质过程,这主要是由催化层内孔结构被压缩所致。并且,随着热压温度和热压时间的增加,传质阻抗也增加,这主要是因为热压温度和热压时间的提高会加剧催化层内孔结构的压缩效应,导致传质更为困难。

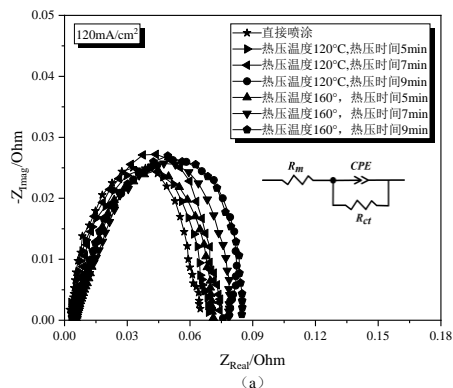
3 结论

本文通过正交实验、多维度表征技术和电化学性能测试研究了不同热压温度下催化层内部结构演变机制及其对燃料电池电学性能的影响,得到如下结论:

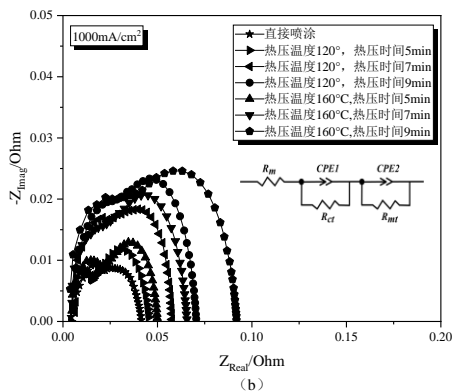
(1) 根据催化层截面SEM图像和氮气吸附法得到催化层孔径分布数据得到热压处理对催化层固相结构尺寸影响不大,但会压缩催化层内孔结构,使得催化层内孔径减小并且变紧凑。

(2) 热压温度和热压时间的增加会加剧催化层内孔结构被压缩的程度,这主要是由于随着离聚物吸收热量的增多,使在越过玻璃化转变温度后有更多的离聚物由玻璃态转变为高弹态并且离聚物被软化的程度在加剧,因此在热压压力的作用下,催化层内孔结构被压缩效应增强。

(3) 根据稳态电学性能测试以及电化学阻抗谱测试数据可知,催化层内孔结构被压缩会导致燃料电池内部传质阻抗的明显增加;并且由于离聚物在越过玻璃化转变温度后会软化,随着热压温度和热压时间的增加,离聚物软化变形可能会覆盖部分Pt



(a) 电流密度为120 mA/cm²



(b) 电流密度为1000 mA/cm²

注: R_m 为欧姆电阻, R_{ct} 为电荷转移阻抗, R_{mt} 为传质阻抗; CPE、CPE1和CPE2为恒定相位角元件。

图7 不同热压处理后燃料电池在不同电流密度下的Nyquist图

Fig.7 Nyquist plots of fuel cells under different current densities after different hot-pressing treatments

催化剂导致催化活性位点数量的减小,导致活化阻抗的增加,其中经过热压温度为160°C且热压时间为9 min处理的#6电池具备最大传质阻抗增加量和电

表 2 电流密度为 120 mA/cm² 时不同热压处理后电池的等效电路元件拟合值

Tab.2 Fitting values of equivalent circuit components for fuel cells with different hot-pressing treatments at a current density of 120 mA/cm²

样品编号	#1	#2	#3	#4	#5	#6	直接喷涂
R_m/Ω	0.0038	0.0044	0.0049	0.0044	0.0049	0.0052	0.0034
R_{ct}/Ω	0.0627	0.0671	0.0853	0.0704	0.0846	0.0859	0.0598

注: R_m 为欧姆电阻, R_{ct} 为电荷转移阻抗。

表 3 电流密度为 1 000 mA/cm² 时不同热压处理后电池的等效电路元件拟合值

Tab.3 Fitting values of equivalent circuit components for fuel cells with different hot-pressing treatments at a current density of 1000 mA/cm²

样品编号	#1	#2	#3	#4	#5	#6	直接喷涂
R_m/Ω	0.0039	0.0047	0.0051	0.0043	0.0049	0.0060	0.0033
R_{ct}/Ω	0.0273	0.0381	0.0467	0.0299	0.0434	0.0486	0.0268
R_m/Ω	0.0370	0.0683	0.0702	0.0413	0.0594	0.0752	0.0271

注: R_m 为欧姆电阻, R_{ct} 为电荷转移阻抗, R_m 为传质阻抗。

荷转移阻抗增加量,其 R_m 和 R_{ct} 分别为直接喷涂法制备的电池 R_m 和 R_{ct} 的 2.77 和 1.44 倍。

本文分析了热压温度和热压时间对催化层结构演变的影响,揭示了离聚物的热响应行为在催化层结构演变中的重要贡献,并为制备高性能膜电极提供了理论指导。

参考文献:

[1] ZHAO J, LIU H, LI X. Structure, property, and performance of catalyst layers in proton exchange membrane fuel cells [J]. *Electrochem Energy Rev*, 2023, 6(1): 13.

[2] WANG G, YU Y, LIU H, *et al.* Progress on design and development of polymer electrolyte membrane fuel cell systems for vehicle applications: a review [J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 179: 203.

[3] LI X, SABIR I. Review of bipolar plates in PEM fuel cells: flow-field designs [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2005, 30(4): 359.

[4] MU S, CHEN X, SUN R, *et al.* Nano-size boron carbide intercalated graphene as high performance catalyst supports and electrodes for PEM fuel cells[J]. *Carbon*, 2016, 103: 449.

[5] SHAHGALDI S, ALAEFOUR I, LI X. Impact of manufacturing processes on proton exchange membrane fuel cell performance[J]. *Applied Energy*, 2018, 225: 1022.

[6] LIN J C, LAI C M, TING F P, *et al.* Influence of hot-pressing temperature on the performance of PEMFC and catalytic activity [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*,

2009, 39(7): 1067.

[7] MARTEMIANOV S, RAILEANU I V A, COUTANCEAU C. Improvement of the proton exchange membrane fuel cell performances by optimization of the hot pressing process for membrane electrode assembly [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2013, 18(5): 1261.

[8] LIANG Z X, ZHAO T S, XU C, *et al.* Microscopic characterizations of membrane electrode assemblies prepared under different hot-pressing conditions [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53(2): 894.

[9] YAZDANPOUR M, ESMAEILIFAR A, ROWSHANZAMIR S. Effects of hot pressing conditions on the performance of Nafion membranes coated by ink-jet printing of Pt/MWCNTs electrocatalyst for PEMFCs[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(15): 11290.

[10] MEYER Q, MANSOR N, IACOVIELLO F, *et al.* Investigation of hot pressed polymer electrolyte fuel cell assemblies via X-ray computed tomography [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 242: 125.

[11] PICKUP C S A P G. Effect of hot pressing on the performance of direct methanol fuel cells [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2004, 34: 1065.

[12] PARK Y C, KAKINUMA K, UCHIDA H, *et al.* Effects of short-side-chain perfluorosulfonic acid ionomers as binders on the performance of low Pt loading fuel cell cathodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 275: 384.

[13] EL HANNACH M , SOBOLEVA T, MALEK K, *et al.* Characterization of pore network structure in catalyst layers of polymer electrolyte fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 247: 322.

[14] JIAN XIE F G, ZAWODZINSKI T, SMITH W. Ionomer segregation in composite MEAs and its effect on polymer electrolyte fuel cell performance [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2004, 151(7): A1084.

[15] MALEKIAN A, SALARI S, STUMPER J, *et al.* Effect of compression on pore size distribution and porosity of PEM fuel cell catalyst layers [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(41): 23396.

[16] LIU P, YIN G P, WANG E D, *et al.* Influence of hot-pressing temperature on physical and electrochemical performance of catalyst coated membranes for direct methanol fuel cells [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2008, 39 (6): 859.

[17] HIZIR F E, URAL S O, KUMBUR E C, *et al.* Characterization of interfacial morphology in polymer electrolyte fuel cells: micro-porous layer and catalyst layer surfaces[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(11): 3463.

[18] WANG K, LI N, YANG Y, *et al.* Effect of load-cycling amplitude on performance degradation for proton exchange membrane fuel cell [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32 (10): 3159.