

## 静电纺丝技术在低温燃料电池中的应用

张 潇 何大平 木士春\*

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室 武汉 430070)

**摘 要** 静电纺丝是一种简单、实用的制造纳米纤维的技术,所需设备少,易于大规模生产。本文主要从催化剂、固体聚电解质膜及膜电极三方面阐述了静电纺丝技术在低温燃料电池中的应用。静电纺丝制得的一维纳米线电催化剂具有稳定的循环性能、优异的传质能力及较低的成本;制备的固体聚电解质膜主要包括 Nafion 复合膜、阻醇膜及耐温膜,其性能相对于传统的 Nafion 膜得到了进一步提升,而且,通过采用静电纺丝技术,使膜电极结构得到了优化。最后,对静电纺丝技术在低温燃料电池应用过程中可能存在的问题及其未来的发展趋势进行了展望。

**关键词** 静电纺丝 低温燃料电池 催化剂 固体聚电解质膜 膜电极

### Application of Electrospinning Technique in Low Temperature Fuel Cells

Zhang Xiao, He Daping, Mu Shichun\*

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

**Abstract** Electrospinning is a facile technique to fabricate nanofibers without complex set-up, which offers a promising route for large-scale production of nanofibers. In this paper, the application of electrospinning technique (ECT) on catalysts, solid polyelectrolyte membranes and membrane electrode assemblies (MEAs) in low temperature fuel cells was introduced in detail. The one-dimensional nanostructure catalysts prepared by ECT exhibit stable cyclic performance and excellent mass transfer ability. The solid polyelectrolyte membranes with further improved performance compared with the traditional Nafion membranes including Nafion composite membranes, methanol-blocking membranes as well as elevated temperature membranes had been prepared. Also, the membrane electrode structure had been optimized using ECT. At last, some possible existing problems and the development trend of ECT applied in fuel cells were put forward.

**Keywords** Electrospinning, Low temperature fuel cell, Catalyst, Solid polyelectrolyte membrane, Membrane electrode assembly

燃料电池高效、环保,可直接将燃料的化学能转化为电能,且转化过程不存在热机做功,没有卡诺循环的限制,因此能量转化效率高(40%~60%)<sup>[1]</sup>;此外,燃料电池在工作过程中几乎不排放氮类或硫类有害物质,对环境十分友善;在能源紧张、环境污染严重的当代社会,其作为一种新型的发电装置,正受到人们的广泛关注。通常,燃料电池按其工作温度可分为低温燃料电池和高温燃料电池,其中低温燃料电池由于具有比能量高、无

污染、可快速低温启动等优点而更受重视。低温燃料电池主要包括质子交换膜燃料电池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)、直接甲醇燃料电池(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)和碱性燃料电池(Alkaline Fuel Cell, AFC)等,其工作温度一般在 200℃或 100℃以下。但是,受所使用贵金属催化剂、电解质隔膜及膜电极性能成本和寿命的限制,至今低温燃料电池还未能实现商业化。因此,如何提高贵金属催化剂利用率,改善

张潇 女,24岁,硕士生,从事燃料电池关键材料研究。\* 联系人,木士春 男,41岁,博士,教授,从事燃料电池关键材料研究。  
E-mail: msc@whut.edu.cn

国家重点基础研究发展计划(973计划)课题(2012CB215504)和国家自然科学基金项目(51372186)资助  
2013-07-28 收稿 2014-01-21 接受

电解质隔膜性能,以及优化膜电极结构已成为当前研究的热点。

静电纺丝技术 (electrospinning technique, ECT) 在制备不同材料的纳米纤维方面具有明显的优势。其设备投入少、产出率高,生产出的纳米纤维膜具有多孔网状结构,具有较高的比表面积。几乎任何可溶且分子量足够高的有机物均能通过 ECT 制成所需的纤维结构<sup>[2]</sup>。例如, Ramakrishna 等<sup>[3]</sup>已经成功制备出了串珠状、丝带状、多孔及核壳等各种形态的纳米纤维。近年研究表明,电纺纳米纤维及纳米纤维膜可作为低温燃料电池催化剂、电解质膜及膜电极的关键材料,提高了燃料电池的性能<sup>[4,5]</sup>。

## 1 静电纺丝技术(ECT)简介

静电纺丝的工艺和设备比较简单,主要包括高压电源、液体供给装置(包括注射器、注射泵等)和纤维收集装置,如图1所示。将电纺溶液注入到前端带有针头的注射器中,聚合物溶液或熔体的液滴在高压作用下带电,从而使液滴相互之间产生了一个排斥力。当处于合适电压时,液滴间的排斥力最终克服了其自身的表面张力,在针头尖端聚集成液滴,以纤维状喷射在带电的接收板上。待溶剂挥发后,即得到固体纳米纤维<sup>[6-9]</sup>。

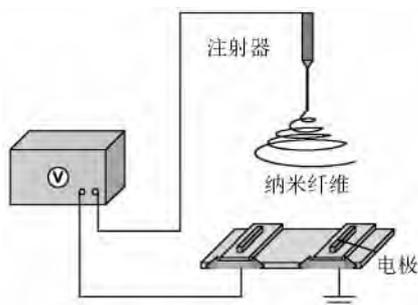


图1 静电纺丝装置

Fig. 1 Electrospinning set-up

为了得到形貌可控、高质量的纳米纤维材料,电纺一般包括以下几个步骤<sup>[10]</sup>: (1) 制备主要包括金属盐前驱体、高分子有机物、易挥发的溶剂等组成的均匀的可纺溶液。一些无机物的前驱体溶液,例如  $\text{SiO}_2$ <sup>[11]</sup>,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ <sup>[12]</sup>,  $\text{NiO}$ <sup>[13]</sup>,  $\text{LiCoO}$ <sup>[14]</sup>,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ <sup>[15]</sup> 等,能够直接通过静电纺丝得到纳米纤维物质。但由于其金属醇盐的流变学性质和快的热分解反应<sup>[16]</sup>使得电纺过程难以控制。为了解决这些问题,常常在电纺液中加入

一种有机高分子物质作为基质。常用的有机高分子有聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇(PVA)、聚醋酸乙烯(PVAc)、聚丙烯腈(PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚丙烯酸(PAA)等。常用的溶剂有水、乙醇、二甲基甲酰胺(DMF)、异丙醇(IPA)、氯仿等。特殊情况下,也可混入一定量的添加剂用以克服电纺过程中出现的问题。例如,氯化钠的加入能提高喷射器中液体的电荷密度,防止串珠状纳米纤维的产生<sup>[17]</sup>。(2) 确定合适的条件,包括电源电压、针头和接收板间的距离、电纺溶液的供给速率、实验温度和湿度等,完成静电纺丝过程。(3) 选择合适温度煅烧,除去高分子有机物,以得到纯的多孔纳米纤维(膜)。

## 2 ECT在低温燃料电池催化剂中的应用

目前,低温燃料电池所使用的电催化剂一般为Pt、Au、Ag等贵金属或其合金,其催化活性十分优异,但仍存在分布稀少、价格昂贵、利用率低、易中毒、寿命短等问题,严重限制了燃料电池的大规模应用。例如,PEMFC通常使用Pt基催化剂<sup>[18,19]</sup>,为了提高Pt的利用率,通常需要将Pt纳米颗粒均匀分散在炭黑载体上。在PEMFC高温、高氧化、高含水量等苛刻的工作条件下,碳载体极易氧化,导致纳米Pt颗粒发生脱落和团聚,使得催化剂失活<sup>[20-22]</sup>,从而严重影响了PEMFC的性能。因此,迫切需要寻求其他更耐腐蚀、更高活性的催化剂。近年研究表明,无载体催化剂,例如一维纳米纤维[纳米线(NWs)、纳米管(NTs)、纳米棒]活性金属催化剂具有较低的曲率半径,较高的比活性和稳定性,而且还有利于传质<sup>[23]</sup>。

### 2.1 阳极催化剂

低温燃料电池中,传统的阳极催化剂以Pt催化剂为主,其对氢催化活性高,但易中毒,循环稳定性较差。通过改变阳极催化剂的形貌,可使其稳定性发生较大改变。Shui等<sup>[24]</sup>首先研究了聚合物PVP的溶度、溶剂中的水/乙醇比、电场强度和溶液供给速度等对电纺过程的影响,成功避免了串珠状Pt NWs的产生,不过他们并没有将此Pt NWs制成无支撑的燃料电池电极。在此基础上,他们<sup>[25]</sup>又将静电纺丝制备的PtNi<sub>5</sub>合金NWs通过酸处理和热处理,得到了具有核壳结构的Pt壳Pt<sub>30</sub>Ni<sub>70</sub>NWs;但由于Ni在酸性介质中不稳定,所以该合金NWs的耐久性不佳。随后,他们<sup>[26]</sup>将

静电纺丝法合成的  $\text{PtFe}_5$  纳米纤维用不同浓度的硫酸处理, 脱去 Fe 原子, 得到 Pt 合金 NWs, 并作为 PEMFC 的阳极催化剂。该催化剂在酸性介质中的循环稳定性得到了很大的提升。循环伏安 (CV) 耐久性测试显示, 5000 圈后, 其电化学活性面积为原来的 92%, 9000 圈后, 其电化学活性面积仍保持为起始的 76%。

除了稳定性优异外, 与传统的颗粒催化剂相比, 一维纳米结构催化剂还有许多优点<sup>[23, 27~30]</sup>: 1) NWs 的各向异性提供了有效的电荷传输路径; 2) 减少了电催化剂的包埋, 增加了反应位点; 3) 形成的网状结构促进了传质; 4) 具有较低的曲率半径, 有利于提高催化剂的电化学稳定性。但是, 由于 NWs 的比表面积较低, 其催化活性尚不如纳米颗粒 (NPs)。Kim 等<sup>[31]</sup> 结合了 NWs 与 NPs 各自的优点, 将纺出的 Pt 和 PtRu NWs 与 Pt NPs 和 PtRu NPs 混合制成三种纤维/颗粒杂化阳极催化剂并用于 DMFC 中。杂化催化剂均比纯 NWs 和 NPs 具有更好的甲醇氧化性能, 且当 PtRu NWs: PtRu NPs = 1: 1 时, 峰电流强度最高, 达到 130 mA/cm。峰电流的提高伴随着各自阳极起始电位的负向移动, 这可能是由于快的动力学反应与相对慢的扩散过程的协同效应所致。纯 Pt NWs 的活性面积只有  $3\text{m}^2/\text{g}$  (Pt), 随着 Pt NPs 含量的增加, 电化学活性面积呈线性增长趋势。不过, 由于此制备方法只是将两种形态的催化剂进行了物理混合, 并没有在很大程度上改变催化剂的微观结构。

催化剂的活性和稳定性也在很大程度上影响着单电池的性能。Kim 等<sup>[32]</sup> 随后制备出了  $\text{Pt}_1\text{Rh}_1$  NWs, 并作为以环己烷为燃料的低温聚合物电解质膜燃料电池的阳极催化剂。电池的开路电压  $\geq 0.93\text{V}$ , 在 Pt 载量高于  $1\text{mg}/\text{cm}^2$  条件下, Pt NWs 的功率密度比 Pt/C 增加得更快。当 Pt 载量为  $1.5\text{mg}/\text{cm}^2$  时,  $\text{Pt}_1\text{Rh}_1$  NWs 表现出优异的性能, 其功率密度能达到  $23\text{mW}/\text{cm}^2$ , 远远高于 Pt/C、Pt 黑催化剂。该 NWs 的最大优点是在催化环己烷脱氢氧化成苯的过程中不产生任何其他有害的中间产物, 使催化剂不会发生中毒现象。

## 2.2 阴极催化剂

低温燃料电池的阴极催化剂主要以 Pt/C 为主。虽然阴极催化剂的 Pt 用量要大于阳极, 但由于  $\text{O}_2$  与 Pt 的四电子反应速度较慢, 其交换电流密度比阳极相比低几个数量级, 严重影响了反应

的传质<sup>[33]</sup>。因此, 催化速率低、成本高、甲醇中毒等问题也阻碍了阴极催化剂的发展。

近年来, 一些非贵金属电催化剂, 例如合金催化剂<sup>[34, 35]</sup>、过渡金属硫化物<sup>[36]</sup>、Co-Fe-大环化合物<sup>[37]</sup>、掺氮碳材料<sup>[38]</sup>、金纳米团簇<sup>[39]</sup>、钴-聚吡咯-碳化合物<sup>[40]</sup>等在氧还原反应中也得到了应用。

目前, ECT 主要用在制备碳化物或掺氮碳纳米纤维等方面。Zhou 等<sup>[41]</sup> 纺出了碳化钨 (WC) 纳米纤维, 有较高的氧还原活性。这主要是因为 WC 的电子结构与 Pt 相似。被氨气腐蚀后, WC 的氧还原活性进一步得到提高。Abdelkareem 等<sup>[42]</sup> 证明, 碳化的聚苯胺纤维有良好的氧化还原反应 (ORR) 活性。并且, ORR 活性随着碳化温度的升高而逐渐增加, 这可能是因为高温碳化条件下形成的吡啶氮较多, 增加了反应活性。Qiu 等<sup>[43]</sup> 制备了超薄掺氮碳纳米纤维, 氮主要来源于聚苯胺和氨气。合成的纳米纤维在具有高的氧还原活性的同时, 也具有较高的电化学活性面积及较好的稳定性。这主要归功于纳米纤维的直径很小 ( $\sim 20\text{nm}$ ), 并且掺氮后在纤维表面边缘形成了一些石墨化片层, 促进了催化反应的进行。Yin 等<sup>[44]</sup> 在掺氮碳纳米纤维中进一步掺入 Fe, 酸性介质中的 ORR 活性又得到一定的提高。

研究证明, 在碱性环境下, 非贵金属催化剂有较低的阴极过电势和较好的稳定性, 所以大部分非贵金属催化剂在碱性条件下比在酸性条件下具有更好的性能<sup>[45~48]</sup>。Uhm 等<sup>[49]</sup> 通过静电纺丝和热解法制备了 FeCo/C 纳米纤维非贵金属催化剂并作为 AFC 的阴极。FeCo/C 纳米纤维的 ORR 性能的提高主要是因为 Fe、Co 原子嵌入碳纤维内, 使得氮、氧的结合更加稳定, 而不是直接参与了 ORR 过程<sup>[50~52]</sup>。他们还提出, 未来可选择合适的氮、碳前驱体来制备最优的氮、氧功能化的电极材料。来庆学等<sup>[53]</sup> 利用 PAN(核) 和金属离子络合的 PVP(壳) 为前驱体溶液, 通过共轴纺丝方法合成了一维核/壳结构中间体, 高温热解为 Fe-N/C 纳米复合材料。此一维核壳结构的 Fe-N/C 作为非贵金属氧还原催化剂, 具有良好的氧还原电催化活性。将此 Fe-N/C 纳米材料的壳结构用石墨化程度较高的碳层修饰包覆, 其催化活性和循环稳定性得到进一步提高。

虽然这些非 Pt 纳米碳基复合催化剂成本较

低,制备工艺简单,掺氮后性能有所改善,但与商业 Pt 催化剂相比,还有较大的差距。而且,其催化性能、稳定性也与碳介质本身的结构特征及性质相关。

### 3 ECT 在低温燃料电池固体聚电解质膜中的应用

聚电解质膜在电池运行过程中有离子传导、反应物隔离及防短路<sup>[55]</sup>、催化剂支撑等作用。全氟磺酸质子交换膜(简称 Nafion 系列膜)是目前使用最广泛的固体聚合物电解质膜之一,但 Nafion 系列膜制作成本高,且膜越薄越有利于面电导率的提高,但对电池结构与组装工艺要求越高,操作也越复杂。

#### 3.1 电纺 Nafion 复合多孔纳米纤维膜

从化学结构上来讲,Nafion 是由一条碳氟化合物主链及带有若干磺酸基团的全氟乙醚侧链组成的。在充电状态下, $\text{SO}_3^-$  与水合氢离子相互作用发生水解或与溶液中的阳离子发生中和反应。由于离子对间的相互作用,这些离子会团聚在一起形成紧密排列的离子簇<sup>[56,57]</sup>。碳氟化合物主链与离子簇相互作用导致了相隔离区的存在。此种独特的分子结构决定了 Nafion 溶液的性质和电纺特点与其他高分子电解质不同。Chen 等<sup>[58]</sup>研究了纯 Nafion 静电纺丝的情况。当纯 Nafion 溶液的质量分数为 5%~35% 时,无论何种溶剂、何种中和条件或纺丝条件均只能得到颗粒状的 Nafion,而不能得到纤维状物质。向 5(wt)% 的 Nafion 溶液中加入 8(wt)% 的 PAA 时能形成串珠状的纤维,提高 PAA 的质量分数至 12(wt)%,即可得到表面光滑的纤维层。电纺纤维的形成很大程度上依赖于电纺溶液的溶液粘度、表面张力、净电荷密度等性质<sup>[59]</sup>。溶液粘度太高会阻碍液体流动,从而造成液滴的凝聚;而溶液粘度过低,由于缺少分子链间的缠绕,只能形成颗粒状物质。在不同的溶剂中,Nafion 分子呈现不同的聚集状态,而其他聚合物的加入可改变 Nafion 分子的聚集状态,提高链缠绕,从而大大增加溶液的粘度。此外,高分子载体性质的不同也会影响到 Nafion 的电纺状况。例如,Bajon 等<sup>[60]</sup>研究了聚氧乙烯(PEO)、PVA、PVP 等不同高分子与 Nafion 混合膜的电纺条件及纺出纤维的性质,结果发现,PVP/Nafion 膜电纺最易进行,电纺效果最佳。Lin 等<sup>[61]</sup>利用 ECT 制备了 PVA/Nafion 复合多孔纳米

纤维膜。当 PVA 质量比为 10(wt)% 时,复合膜的性能最佳。复合膜和 Nafion117 膜的甲醇渗透率分别为  $5.98 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$  和  $2.78 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ ,阻抗分别为  $0.467 \Omega \text{ cm}^2$  和  $0.911 \Omega \text{ cm}^2$ 。但在 DMFC 单电池测试中,复合膜的开路电压比 Nafion117 膜低,这主要是因为复合膜的厚度薄,甲醇渗透率较高;但由于复合膜的阻抗小,两因素综合作用结果,使得复合膜的性能比 Nafion117 膜好。

#### 3.2 电纺阻醇膜

Nafion 膜的甲醇渗透率、吸水率、阻抗、机械性能等都会影响到燃料电池的工作情况。在 DMFC 中,甲醇会通过扩散及电渗透的方式穿透 Nafion 膜,造成电池性能的下降<sup>[62,63]</sup>。在 Nafion 膜中混入无机 NPs 或低甲醇相容性的高分子物质都能减少甲醇渗透<sup>[64]</sup>。Choi 等<sup>[65]</sup>分别将不同量 Nafion 溶液植入电纺多孔聚偏氟乙烯(PVDF)膜中制成复合膜。实验测得,当加入 0.4g Nafion 溶液时,复合膜的甲醇渗透率低于 Nafion 115 膜。但该复合膜在降低甲醇渗透率的同时也降低了膜的质子电导率。Iman 等<sup>[66]</sup>制备了两种新型的聚合物电解质隔膜。他们首先将 Nafion 溶液注入到电纺部分磺化的聚醚砜[Sulfonated poly(ether sulfone),SPES]纤维膜孔隙中,待孔隙填充好后,再将 Nafion 溶液涂在纤维膜表面,形成均质层。又在 Nafion112 膜表面直接电纺 SPES 纤维,然后将 Nafion 溶液注入到纤维孔中,得到双层膜。经测试,两种膜的质子传导率和甲醇渗透率均优于 Nafion112 和 Nafion117 膜。但由于聚醚砜是疏水性的物质,需要对其进行磺化改性,因此使得整个制备过程较复杂,并有可能影响复合膜的吸水性能。

#### 3.3 电纺耐温膜

Nafion 膜在室温、饱和水环境条件下具有较好的质子传导能力及高稳定性。但提高工作温度(如 100℃ 以上)时,膜失水严重,质子传导能力急剧下降,对电池性能有较大的影响。为了增加 Nafion 膜的吸水性,Zhao 等<sup>[67]</sup>在 Nafion 中掺入  $\text{SiO}_2$  和 PVDF 制成  $\text{SiO}_2/\text{PVDF}/\text{Nafion}$  复合膜。由 SEM 可观察到  $\text{SiO}_2/\text{PVDF}/\text{Nafion}$  膜表面平滑、致密,但膜内部存在较多空隙,有利于质子传输。复合膜的质子传导率随着  $\text{SiO}_2$  含量的增加而增高,最高可达  $0.23 \text{ S/cm}$ 。

Nafion 膜具有良好的化学稳定性和高质子传导率,但存在玻璃化温度较低、高温保水能力和热

稳定性较差及气体透过率高等缺点<sup>[68, 69]</sup>。近年来人们正在致力于开发以磺化芳香类聚合物为基础的新型高分子电解质隔膜。这类隔膜虽具有良好的热稳定性和好的机械强度,但其包含了过多的磺酸基团,从而导致了膜的异常膨胀和不必要的机械性能损失<sup>[70-75]</sup>。由于纳米纤维的各向异性和高的传质效率,Tamura 等<sup>[76]</sup>制备出了有序化聚酰亚胺纳米纤维/聚酰亚胺复合膜。制备过程主要包括两步:(1)利用萘四甲酸二酐(NTDA)、二氨基联苯二磺酸单体(BDSA)及2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]-六氟丙烷(APPF)单体合成出磺化、单体随机排列的共聚型聚酰亚胺<sup>[77]</sup>;(2)静电纺丝制备有序排列的磺化聚酰亚胺纳米纤维(直径约为199+37nm),并通过溶液浇铸法制成聚酰亚胺纳米纤维/聚酰亚胺复合膜。研究结果显示,含有有序纳米纤维的复合膜比不含纳米纤维的薄膜具有更高的质子传导能力、更低的透气率和更好的化学及热稳定性。

#### 4 ECT 在低温燃料电池膜电极中的应用

膜电极(Membrane Electrode Assembly, MEA)是低温燃料电池(包括PEMFC, DMFC等)的心脏。传统的MEA主要包括5层:电解质隔膜<sup>[78]</sup>、两层催化层<sup>[55]</sup>、两层气体扩散层<sup>[79]</sup>。催化层位于固体聚电解质膜和气体扩散层之间,直接与膜和扩散层接触。催化层厚度通常随催化剂担载量、制备工艺的不同而不同,一般小于20 $\mu\text{m}$ 。近年来,出现了一些新的电极结构,例如,电喷雾微米级催化剂液滴<sup>[80, 81]</sup>、Pt NTs 电极<sup>[82]</sup>、定向生长的Pt晶须阵列电极<sup>[83]</sup>等。虽然这些新的电极组装方式得到了一些应用,但在降低阴极Pt载量的同时并没有保持较高的电量输出,而且电极稳定性也有待进一步提高。Zhang 等<sup>[84]</sup>在碳纸上电纺出了Pt/C/Nafion 混合纳米纤维。在0.8V下,样品ES04和ES02的电流密度分别为1080和932 mA/cm<sup>2</sup>,最大功率密度分别达到705和610 mW/cm<sup>2</sup>。此电纺纤维电极在降低Pt载量的同时又保证了较高的电池性能输出。Brodt 等<sup>[85]</sup>利用ECT制备了Pt/C/Nafion/PVA 纳米纤维电极,同时作为氢氧燃料电池(Hydrogen Oxygen Fuel Cell)的阴阳极。当电纺阳极的Pt载量固定为0.1 mg/cm<sup>2</sup>并调节阴极Pt载量为0.110和0.064 mg/cm<sup>2</sup>时,电池的功率密度比传统

的转印法<sup>[55]</sup>制备的阳极Pt载量为0.4 mg/cm<sup>2</sup>、阴极Pt载量为0.1 mg/cm<sup>2</sup>的电极高。当电纺MEA阴、阳极Pt载量分别为0.055和0.059 g/cm<sup>2</sup>时,在80 $^{\circ}\text{C}$ 、2个大气压下工作,电池的功率密度达到906 mW/cm<sup>2</sup>。虽然这种膜电极具有高的电性能输出,但由于Pt/C颗粒的耐久性较差,循环次数的增加会导致催化剂失活,影响电池性能。

聚电解质膜、电极材料要能承受住燃料电池苛刻、多变的工作环境。燃料电池的低温(0 $^{\circ}\text{C}$ 以下)启动<sup>[86]</sup>、低湿度燃料供给<sup>[87]</sup>、高温运行<sup>[88]</sup>等问题已有文献报道。在低湿度工作时,PEMFC虽然阴极会产生少量的水,但低湿度的燃料供给会使部分催化剂/交联层变干,使交联剂的离子阻抗变大。MEA中Nafion膜和电极结构的严重脱水,也会导致质子传导率的下降,影响电池的能量输出。对于传统转印法获得的MEA,在电极中增加传导质子的聚合物的量<sup>[89]</sup>、向催化剂墨水中掺入亲水性高分子物质与否<sup>[87, 90]</sup>、在气体扩散层和催化层间加入亲水高分子薄膜<sup>[91]</sup>都能提高低湿度条件下电池的性能。为此,Zhang 等<sup>[92]</sup>通过静电纺丝制备出了Pt/C/Nafion/PVA 纳米纤维电极,在100%增湿、0.6V时,纳米纤维MEA的功率密度为485 mW/cm<sup>2</sup>;40%湿度时,功率密度为132 mW/cm<sup>2</sup>。无论高湿度或低湿度,电纺电极均比传统MEA具有更好的性能。这主要是因为,Pt/C颗粒在Nafion、聚合物交联形成的网状结构中分布更均匀,同时纤维与气体界面的接触面积更大,并且纤维中有亲水型高分子物质的存在。

#### 5 结语

静电纺丝作为一种重要的工业技术,在储能、医疗健康、生物工程、环境工程、国防安全等许多方面都有应用。在低温燃料电池中,主要用于制作一维纳米结构的催化剂、复合电解质膜基体及膜电极制备等方面。由静电纺丝所制得一维纳米结构电催化剂具有良好的循环稳定性及传质能力,但由于其比表面积低,所以催化活性不如传统的纳米颗粒催化剂。而且,贵金属催化剂的成本较高,因此在以后的研究中需通过优化催化剂的形貌与组成来提高贵金属催化剂的催化效率。另外,若能提高非贵金属电催化剂的催化活性,降低成本,增强稳定性,则有望成为燃料电池阴极Pt催化剂的替代材料。静电纺丝技术制备的复合纤维电解质隔膜与常用的纯Nafion系列膜相比造

价较低,但大多只是在甲醇渗透率、阻抗、机械性能等某一方面优于传统 Nafion 膜,因此仍需研究和探索新的添加物及不同的膜复合方式和后期处理工艺,使复合膜的综合性能得到较大的提升。在电纺膜电极方面,需要进一步调控催化剂形貌及降低催化层厚度,提高催化层的催化效率;同时,也可以采用静电纺丝技术制备更优异的扩散层材料,优化扩散层结构,提高传质能力,使制备的膜电极在降低贵金属载量的同时能保证电极的稳定性及较高的能量输出,从而整体改善燃料电池的性能。

### 参 考 文 献

- [1] 衣宝廉. 燃料电池——原理·技术·应用. 北京: 化学工业出版社, 2003: 1~2.
- [2] S Ramakrishna, K Fujihara, W E Teo et al. An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2005: 15~17.
- [3] S Ramakrishna, K Fujihara, W E Teo et al. An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2005: 117~130.
- [4] Z G Yin, Q D Zheng. Adv. Energy Mater., 2012, 2(2): 179~218.
- [5] F S Kim, G Ren, S A Jenekhe. Chem. Mater., 2011, 23(3): 682~732.
- [6] X F Lu, W J Zhang, C Wang et al. Prog. Polym. Sci., 2011, 36(5): 671~712.
- [7] D Li, Y N Xia. Adv. Mater., 2004, 16(14): 1151~1170.
- [8] E Zussman, A Theron, A L Yarin. Appl. Phys. Lett., 2003, 82(6): 973~975.
- [9] A Theron, E Zussman, A L Yarin. Polymer, 2004, 45(6): 2017~2030.
- [10] Y Q Dai, W Y Liu, E Formo et al. Polym. Adv. Technol., 2011, 22(3): 326~338.
- [11] S S Choi, S G Lee, S S Im et al. J. Mater. Sci. Lett., 2003, 22(12): 891~893.
- [12] Y X Gu, F F Jian, X Wang. Thin Solid Films, 2008, 517(2): 652~655.
- [13] Y Li, S Zhan. J. Dispers. Sci. Technol., 2009, 30(2): 246~249.
- [14] Y X Gu, D R Chen, X L Jiao. J. Phys. Chem. B, 2005, 109(38): 17901~17906.
- [15] A F Lotus, Y C Kang, J I Walker et al. Mater. Sci. Eng. B, 2010, 166(1): 61~66.
- [16] D Li, J T McCann, Y N Xia et al. J. Am. Ceram. Soc., 2006, 89(6): 1861~1869.
- [17] D Li, Y N Xia. Adv. Mater., 2004, 16(14): 1151~1170.
- [18] J J Wang, G P Yin, Y Y Shao et al. J. Power Sources, 2008, 176(1): 128~131.
- [19] K P Gong, F Du, Z H Xia et al. Science, 2009, 323(5195): 760~764.
- [20] L Li, Y Ch Xing. J. Power Sources, 2008, 178(1): 75~79.
- [21] L Li, Y C Xing. J. Electrochem. Soc., 2006, 153(10): 1823~1828.
- [22] Y Y Shao, G P Yin, J Zhang et al. Electrochim. Acta, 2006, 51(26): 5853~5857.
- [23] M K Debe. Nature, 2012, 486(7401): 43~51.
- [24] J L Shui, J C M Li. Nano Lett., 2009, 9(4): 1307~1314.
- [25] J L Shui, J W Zhang, J C M Li. J. Mater. Chem., 2011, 21(17): 6225~6629.
- [26] J L Shui, C Chen, J C M Li. Adv. Funct. Mater., 2011, 21(17): 3357~3362.
- [27] E Formo, E Lee, D Campbell et al. Nano Lett., 2008, 8(2): 668~672.
- [28] Y S Kim, S H Nam, H S Shim et al. Electrochem. Commun., 2008, 10(7): 1016~1019.
- [29] H J Kim, Y S Kim, M H Seo. Electrochem. Commun., 2009, 11(2): 446~449.
- [30] C W Xu, H Wang, P K Shen et al. Adv. Mater., 2007, 19(23): 4256~5259.
- [31] Y S Kim, H J Kim, W B Kim. Electrochem. Commun., 2009, 11(5): 1026~1029.
- [32] H J Kim, Y S Kim, M H Seo et al. Electrochem. Commun., 2009, 11(2): 446~449.
- [33] T R Ralph, M P Hogarth. Platinum Metals Rev., 2002, 46(3): 3~14.
- [34] B Li, J Prakash. Electrochem. Commun., 2009, 11(6): 1162~1165.
- [35] M M Ma, V S Donepudi, G Sandi et al. Electrochim. Acta, 2004, 49(25): 4411~4416.
- [36] K Ch Lee, L Zhang, J J Zhang. Electrochem. Commun., 2007, 9(7): 1704~1708.
- [37] Y J Feng, A V Nicolas. Phys. Status Solidi (b), 2008, 245(9): 1792~1806.
- [38] K P Gong, F Du, Z H Xia et al. Science, 2009, 323(5915): 760~764.
- [39] W Chen, S W Chen. Chem. Int. Ed., 2009, 48(24): 4386~4389.
- [40] R Bashyam, P A Zelenay. Nature, 2006, 443: 63~66.
- [41] X S Zhou, Y J Qiu, J Yu et al. Int. J. Hydrogen Energy, 2011, 36(13): 7398~7404.
- [42] M A Abdelkareem, T Daiki, T Ishikawa et al. Key Eng. Mater., 2012, 497: 73~79.
- [43] Y J Qiu, J Yu, T N Shi et al. J. Power Sources, 2011, 196(23): 9862~9867.
- [44] J Yin, Y J Qiu, J Yu. ECS Solid State Lett., 2013, 2(5): M37~M39.
- [45] J S Spendelow, A Wieckowski. Phys. Chem. Chem. Phys., 2007, 21(9): 2654~2675.
- [46] B Jeong, S Uhm, J Lee. ECS Trans., 2010, 33(1): 1757~1767.
- [47] M Piana, S Catanorchi, H A Gasteiger. ECS Trans., 2008,

- 16(2): 2045~2055.
- [48] S Gupta, D Tryk, I Bae et al. *J. Appl. Electrochem.*, 1989, 19(1): 19~27.
- [49] S Uhm, B Jeong, J Lee. *Electrochim. Acta*, 2011, 56(25): 9186~9190.
- [50] P Gouerec, M Savy, J Riga. *Electrochim. Acta*, 1997, 43(7): 743~753.
- [51] P Gouerec, M Savy. *Electrochim. Acta*, 1999, 44(15): 2653~2661.
- [52] N P Subramanian, S P Kumaraguru, H Colon-Mercado. *J. Power Sources*, 2006, 157(1): 56~63.
- [53] 来庆学 张校刚 梁彦瑜. 中国化学会第 28 届学术年会第 10 分会场摘要集. 北京《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社, 2012: 141.
- [54] M J Zhi, S Lee, N Miller et al. *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5(1): 7066~7071.
- [55] M S Wilson, S Gottesfeld. *J. Appl. Electrochem.*, 1992, 22(1): 1~7.
- [56] H W Carla. *J. Membr. Sci.*, 1996, 120(1): 1~33.
- [57] K A Mauritz, R B Moore. *Chem. Rev.*, 2004, 104(10): 4535~4585.
- [58] H Chen, J D Snyder, Y A Elabd. *Macromolecules*, 2008, 41(1): 128~135.
- [59] H Q Liu, Y L Hsieh. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2002, 40(18): 2119~2129.
- [60] R Bajon, S Balaji, S M Guo. *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, 2009, 6: 031004.1~031004.6.
- [61] H L Lin, S Wang, C K Chiu et al. *J. Membr. Sci.*, 2010, 365(1~2): 114~122.
- [62] K Scott, W Taama, J Cruickshank. *J. Power Sources*, 1997, 65(1~2): 159~171.
- [63] G Murgia, L Pisani, A K Shukla et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, 150(9): 1231~1245.
- [64] W Xu, T Lu, C Liu et al. *Electrochim. Acta*, 2005, 50(16~17): 3280~3285.
- [65] S W Choi, Y Z Fu, Y R Ahn et al. *J. Power Sources*, 2008, 180(1): 167~171.
- [66] S Iman, M H S Mohammad, H A Vahid et al. *J. Membr. Sci.*, 2011, 368(1~2): 233~240.
- [67] 赵紫薇, 余军, 袁庆等. *电池工业*, 2011, 16(4): 230~234.
- [68] M W Verbrugge, R F Hill. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137(12): 3770~3777.
- [69] K S Rohr, Q Chen. *Nat. Mater.*, 2008, 7: 75~83.
- [70] J Fang, X Guo, S Harada et al. *Macromolecules*, 2002, 35(24): 9022~9028.
- [71] Y Chikashige, K Miyatake, M Watanabe. *Macromolecules*, 2003, 36(18): 7121~7126.
- [72] T Nakano, S Nagaoka, H Kawakami. *Polym. Adv. Technol.*, 2005, 16(10): 753~757.
- [73] J Jouanneau, R Mercier, L Gonon et al. *Macromolecules*, 2007, 40(4): 983~990.
- [74] M J Park, K H Downing, A Jackson. *Nano Lett.*, 2007, 7(11): 3547~3552.
- [75] K Goto, I Rozhanskii, Y Yamakawa. *Polym. J.*, 2008, 41: 95~104.
- [76] T Tamura, H Kawakami. *Nano Lett.*, 2010, 10(4): 1324~1328.
- [77] T Nakano, S Nagaoka, H Kawakami. *Polym. Adv. Technol.*, 2005, 16(10): 753~757.
- [78] X M Ren, M S Wilson, S Gottesfeld. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143(1): 12~15.
- [79] T R Ralph, G A Hards, J E Keating et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144(11): 3845~3857.
- [80] A M Chaparro, R Benitez, L Gubler et al. *J. Power Sources*, 2007, 169(1): 77~84.
- [81] S Martin, P L Garcia-Ybarra, J L Castillo. *J. Power Sources*, 2010, 195(9): 2443~2449.
- [82] J L Shui, J C M Li. *Nano Lett.*, 2009, 9(4): 1307~1314.
- [83] M K Debe, A K Schmoekel, G D Vernstrom et al. *J. Power Sources*, 2006, 161(2): 1002~1011.
- [84] W J Zhang. 2010 ECS Oronzio de Nora Industrial Electrochemistry Fellowship Report. The Electrochemical Society Interface, 2010: 51~51.
- [85] M Brodt, R Wycisk, P N Pintauro. *ECS Trans.*, 2012, 50(2): 1301~1308.
- [86] Q G Yan, H Toghiani, Y W Lee et al. *J. Power Sources*, 2006, 160(2): 1242~1250.
- [87] Y F Huang, A M Kannan, C S Chang et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, 36(3): 2213~2220.
- [88] Y Y Shao, G P Yin, Z B Wang et al. *J. Power Sources*, 2007, 167(2): 235~242.
- [89] S Jeon, J Lee, G M Rios et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, 35(18): 9678~9686.
- [90] Z L Miao, H M Yu, W Song et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, 35(11): 5552~5557.
- [91] S H Ge, X G Li, I M Hsing. *Electrochim. Acta*, 2005, 50(9): 1909~1916.
- [92] W J Zhang, M W Brodt, P N Pintauro. *ECS Trans.*, 2011, 41(1): 891~899.