

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.05.028

质子交换膜表面图案化技术进展

王学军¹,冯建立²,杨孝虎¹

(1. 中国平煤神马集团蓝天化工股份有限公司,河南驻马店 463100; 2. 平顶山神马工程塑料有限责任公司,河南平顶山 467013)

摘要:介绍了燃料电池的种类和特点,尤其是质子交换膜燃料电池(PEMFC)的技术优势、应用领域和商业化面临的主要技术障碍。简述了膜电极组件(MEA)的结构及质子交换膜(PEM)在其中的作用,指出PEM表面图案化是提升燃料电池在高温低湿条件下综合性能的一个重要方法。总结了近年来PEM表面图案化的基本策略,包括模板铸膜法、模板压印法、辐照修饰法、表面打印和微观相分离法等,并探讨了各自的优缺点。讨论了图案化存在的问题和面临的挑战,并对未来发展方向进行了展望。

关键词: 质子交换膜;图案;全氟磺酸;膜电极组件;燃料电池

中图分类号: TQ028.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)05-0188-06

Research progress of surface-patterned proton-exchange membrane

WANG Xuejun¹, FENG Jianli², YANG Xiaohu¹

(1. China Pingmei Shenma Bluesky Chemical Engineering Co., Ltd., Zhumadian 463100, China;

2. Pingdingshan Shenma Engineering Plastics Co., Ltd, Pingdingshan 467013, China)

Abstract : The types and characteristics of fuel cells were introduced, especially the technical advantages, application fields, and main technical obstacles faced by proton exchange membrane fuel cells(PEMFC) in commercialization. The structure of membrane electrode assembly and the role of proton exchange membrane(PEM) in it were briefly described. It is pointed out that surface patterning of PEM is an important method to improve the comprehensive performance of fuel cells under high temperature and low humidity conditions. The basic strategies for surface patterning of PEM in recent years were summarized, including template casting method, template imprinting method, irradiation modification method, surface printing and micro phase separation method, along with their respective advantages and disadvantages. The existing problems and challenges of PEM surface patterning were discussed, and the future development directions were prospected.

Keywords : proton exchange membrane ; pattern ; perfluorosulfonic acid ; membrane electrode assembly ; fuel cell

燃料电池具有比内燃机更高的能量转换效率、比原电池和蓄电池更高的能量密度和零污染物排放等优点,被认为是21世纪最有前途的发电系统之一^[1],包括碱性燃料电池(AMFC)、甲醇燃料电池(DMFC)和质子交换膜燃料电池(PEMFC)等等。其中,PEMFC由于其高功率密度、快速启动、低温运行、低噪音和零温室气体排放,在便携式、运输和固定式氢能应用中具有巨大的潜力,因此越来越受到人们的重视^[2-3]。全氟磺酸(PFSA)聚合物因其出色的质子传导性、卓越的电绝缘性、优异的化学稳定性、良好的亲水性和物理力学性能等而成为使用最广泛的质子交换膜(PEM)材料^[4],广泛用于燃料电池、电解水制氢等电化学过程。但燃

料电池的进一步工程化和商业化仍需要解决一些问题,如催化剂用量大、膜与催化剂之间的界面结合强度低、工作温度不够高等^[5]。

图案化表面具有多种界面和传输相关的特性,这些特性取决于其微/纳米结构。将PEM表面进行图案化以增大比表面积、提高催化剂利用效率以提升燃料电池的综合性能是值得深入研究的一个重要方向^[6]。笔者从表面图案化的基本策略入手,对近年来PEM图案化研究的最新进展进行了综述,旨在为相关领域研究人员提供参考。

1 MEA结构与表面图案化

膜电极组件(MEA)是燃料电池中反应发生、能量转化及

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2020YFB1505501)

通信作者: 冯建立,博士,高级工程师,主要研究方向为高分子膜材料与电化学储能技术

收稿日期: 2024-03-04

引用格式: 王学军,冯建立,杨孝虎. 质子交换膜表面图案化技术进展[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(5): 188-193.

WANG Xuejun, FENG Jianli, YANG Xiaohu. Research progress of surface-patterned proton-exchange membrane[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(5): 188-193.

物质传输的关键组件(见图1),由气体扩散层(GDL)、催化层(CL)和质子交换膜(PEM)组成^[7]。GDL负责反应物的分配、电/热传导和排水^[8];CL是电化学反应位点;而PEM是MEA的核心,作为固体电解质,在质子/水传递通道、反应物隔离和电子绝缘体等方面起着至关重要的作用,对燃料电池的功率性能和寿命起着决定性作用^[9]。传统MEA制备方法根据CL支撑体的不同大致可以分为两类:一类是催化剂涂膜(CCM)法,将催化剂浆料涂布到PEM两侧得到MEA,是应用最广泛的MEA制备方法;另一类是热压法,在PEM两侧压制涂覆了CL的阴极和阳极GDL,得到MEA。

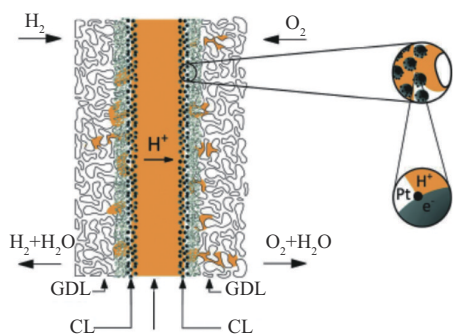


图1 MEA结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of MEA structure

MEA是种典型的三明治结构,其中PEM膜表面通常是几乎光滑的二维(2D)平面。PEM/CL界面控制质子和水的传输^[10],因此PEM/CL界面的2D表面接触会导致有限的接触面积和较差的界面结合强度,从而限制了MEA电化学性能的释放。PEM/CL界面的局部分层即机械黏附失效,会导致界面电荷转移被切断、催化剂利用率的降低,而随之而来的冷凝水在层间的驻留又会导致电池内部水管理失效,会阻碍局部气体输送,同时可能导致更高的热接触电阻。因此电解质膜的溶胀/去溶胀、润湿/黏附以及水传输失配导致的尺寸失配都被认为是改变膜-电极界面电阻和耐久性的潜在根本原因^[11-12]。为改善PEM/CL的界面情况,膜的表面图案化设计是最有效的策略之一。PEM膜表面图案化,可以有效增大界面面积以提高界面粘附力,提高催化剂利用效率,减少界面电阻及传质阻力以提高导电和传质效率^[13]。

目前,实现这一目标的主流技术解决方案有模板铸膜法、模板压印法和辐照修饰法等(见图2)。模板铸膜法是利

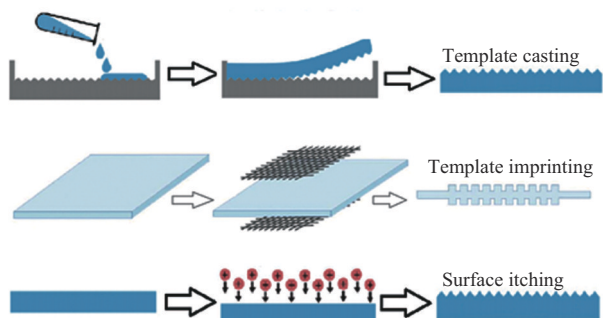


图2 表面图案化方法示意图

Fig. 2 Schematic diagram of surface patterning methods

用带有预制微观图案的模板通过铸膜液(如全氟磺酸分散液)涂布法直接形成带有表面图案的方法。其他方法是在成品PEM表面进行后加工的方法实现图案化表面。另外,表面打印修饰^[14]以及微观相分离方法也是构建表面图案化的有效方法。

2 膜表面图案化研究

2.1 模板铸膜法

在预制的模板上通过铸膜液制备质子交换膜,可以使PEM的固化与图案成型同时发生。Zhou等^[15]采用无溶剂液态前驱单体在图案化模板上经光化学固化制备PEM,化学交联保证了三维图案的高保真度和微米级特征(图3a),同时三维图案的尺寸可以通过模板调整进行定制。测试表明,图案化膜的热性能与力学性能能够满足燃料电池在120℃应用要求。与商业化平板膜相比,图案化膜在膜和催化剂层之间提供了更大的界面面积,CCM法制备的MEA显示出更高的功率密度。这意味着电池小型化和便捷应用的潜力。Koh等^[16]在室温下使用模板铸膜法制备了具有良好排列微米图案的Nafion膜。阴极侧的PEM/CL界面特性由膜的图案化结构控制。用3 μm×5 μm(宽×间隙)的微图形Nafion膜制作的MEA的电流密度为1.79 A/cm² (@0.6 V),功率密度为1.26 W/cm² (@75℃);这些值分别比无图案膜MEA的值大53%和59%。然而,图案化会降低膜性能,因为离聚物没有充分渗透到模板凹槽表面,导致膜和电极之间的机械/电接触不良。Chi等^[17]以ZnO纳米棒为模板,制备了表面图案化Nafion薄膜(图3b)。改变Zn前驱体的浓度可以在膜中产生不同直径和孔径的ZnO纳米棒,从而调节表面图案尺寸并降低膜的面电阻。膜表面积的增加意味着催化剂有效活性位点更多。最佳表面图案化Nafion膜的电流密度(1.19 A/cm² @0.6 V)和最大功率密度(0.95 W/cm²)都远高于无图案Nafion膜(厚47 μm)。Nam等^[18]使用微孔模板将均匀图案化的介孔TiO₂微孔板(PTMP)成功嵌入Nafion膜的阳极侧表面。在120℃和35%相对湿度的条件下,最大功率密度比同样25 μm厚度的Nafion膜高35.2%。该方法可以有效避免纳米填料颗粒的团聚,增强膜的保水性,提高电池使用温度。表明适当设计的PTMP嵌入膜中可有效改善PEMFC在高低湿条件下的性能。

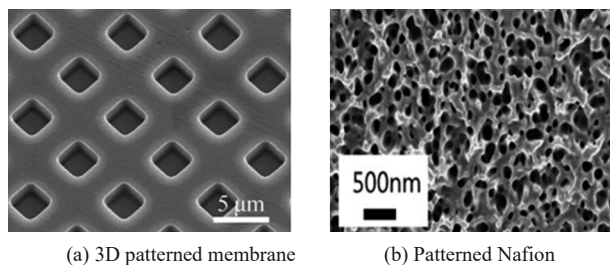


图3 模板铸膜法表面图案化

Fig. 3 Surface patterning by template casting method

质子通过质子交换膜的传输强烈依赖于膜的微观结构。PFSA聚合物的质子传输通道是通过疏水氟碳主链和带有磺

酸基团的亲水侧链之间的相分离来构建的。Nafion膜的疏水/亲水双连续相分离形态,其通过曲折和非连贯的亲水通道一定程度上限制了质子传导。Choi等^[19]利用毛细管力光刻(CFL)技术制备了具有纳米结构的图案化Nafion膜。以聚二甲基硅氧烷(PDMS)制作微米级线状模板,在浇铸Nafion溶液前用等离子体处理模板表面,以优化图案保真度。扫描电子显微镜(SEM)显示膜表面呈现线性条纹状图案,原子力显微镜表明Nafion分子的亲水和疏水部分之间的相分离呈分级排列形态。具有5 μm 线型的膜在完全水合和30%RH条件下分别表现出367.82和43.06 mS/cm的最高质子电导率,因为其高度排列的纳米结构形成了质子传输的直接和连续通道。CFL被认为是实现有机材料受控表面图案和形貌的最有用的方法之一^[20],可以控制分子排列产生高度有序的相分离形态^[21]。Lee等^[22]通过CFL技术成功地实现了全氟聚合物电解质的线性分级排列结构(见图4)。AFM和小角度X射线散射清楚地观察到Nafion分子的相分离形态和纳米结构。电化学阻抗谱分析表明排列结构增强了膜表面的质子传导性及其各向异性形态。通过增强MEA的图案化膜和阴极催化剂层之间的界面接触,有效提高了催化剂利用率,从而增强了燃料电池膜电极组件的发电能力。

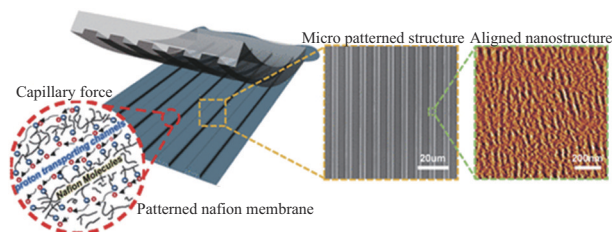


图4 线性分级排列结构

Fig. 4 Hierarchical aligned nanostructure

Zhang等^[23]以结构型PDMS模具为模板,制备了具有精细微柱的大面积(324 cm^2)超薄图案化膜。制成的MEA的输出电压比其扁平对应物高38 mV (2 000 mA/cm^2)。将五片11 μm 厚的图案化膜进一步应用于300 cm^2 的堆叠中。在0.15 mgPt/cm^2 阴极负载的情况下,在实际燃料电池车辆运行条件下,电池组在2 000 mA/cm^2 下表现出0.634 V的高性能。这不仅是图案化膜首次用于燃料电池汽车的全尺寸电池堆,也是有史以来在如此低的Pt负载下报道的图案化薄膜的最高性能。图案化膜的优异性能的原因可能是由柱形成的直接质子传输路径,从而导致更有效地利用催化剂层。

模板铸膜法可实现溶液固化与图案成型耦合进行,因此不适用于商用质子交换膜改性,同时溶剂蒸发过程中咖啡环效应会导致膜厚度不均匀,而脱模不完全可能会导致微图案的破坏。软光刻技术具有在平面及非平面表面制造纳米级图案的能力,但目前还难以大批量、高通量地制造微观结构材料。

2.2 辐照修饰法

图案化的本质实际上是提高膜表面的粗糙度,以增加膜

的比表面积。早在1990年,Nafion膜的结构化表面就已经通过等离子体工艺制造出来了。Ogumi等^[24]通过等离子体聚合技术在Nafion膜表面沉积含有固定吡啶环的超薄阴离子交换层,修饰后的膜质子透过选择性显著提高,但代价是膜电阻也升高了。为实现PEM表面结构的精细调控,Cho等^[25]利用等离子体刻蚀技术对Nafion膜表面进行修饰,通过刻蚀时间的控制构建不同的表面形貌(褶皱、坑洞等)。这些表面图案化PEM用于MEA时,与未经处理的Nafion膜相比,在0.7 V下的单电池性能提高了约19%。另外,他们^[26]发现含有纳米图案膜的单电池性能低于含有原始膜的单电池,这是由于大催化剂颗粒与小尺寸图案之间的界面接触不良。这表明催化剂颗粒大小与图案化尺寸之间需要相互匹配才能发挥更佳效果。有研究^[12]认为,对于图案化膜表面,膜表面上约1~10 μm 的特征尺寸似乎会导致最显著的功率密度改善。Seol等^[27]利用等离子体刻蚀工艺和40 μm 孔径的聚合物模板制备了具有不同孔深的空间孔阵列图案PEM,在大面积上显示出高的图案保真度和图案深度的可控性(见图5a)。将配制好的Pt/C催化剂浆料直接喷涂到PEM的正反面,室温下干燥得到MEA。其中8 μm 刻蚀深度的图案化PEM组成的MEA表现出最显著的性能增强,作者认为是缘于PEM的局部减薄效应、良好的传输特性以及PEM与催化剂层之间增加的界面接触面积。最近的研究^[28]利用一种新的电子束工艺,用于制作线宽小于125 nm的Nafion图案。这种纳米图案化Nafion器件具有良好的稳定性,在适当的条件(如干燥的氮气中)下储存几个月后仍能保持功能,有望用作生物电子学中复杂纳米级器件。

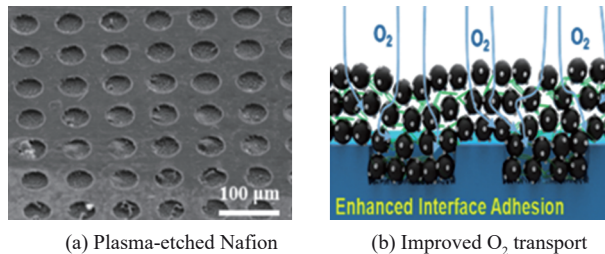


图5 表面刻蚀法表面图案化

Fig. 5 Surface etching for surface patterning

非氟化烃基(HC)PEM是易得且廉价的电解质材料。将HC-PEM与含有PFSA离聚物的催化剂层(CL)结合到MEA中,可以显著降低材料成本。需要解决的是二者相容性和黏附性较差的问题。Choi等^[29]利用氧等离子体辐照工艺对HC-PEM进行力学改良和化学改性。通过构建微柱结构改性膜与等离子体处理的电极结合,提高了HC-PEM与电极之间的黏附力。在低温和低压下完成MEA制造,电池测试表明降低了MEA中的界面电阻和氧传输电阻(见图5b)。

辐照修饰法是一种基于非接触的方法,可以在大面积上均匀修改PEM,但等离子等技术工艺复杂、成本较高,同时处理过程生成的物质可能会影响图案的完整性。只有当催化剂尺寸小于图案尺寸时,才能获得这种多尺度表面图案的

最佳益处,这允许改善PEM中的电化活性表面积和催化剂利用率。

2.3 模板压印法

传统的表面光滑的催化剂层存在较大的“催化死区”,降低了催化剂的利用率,而PEM图案化可以实现更高效的电化学反应。利用预制模板对成品膜进行热压以实现表面图案化是简单有效、研究最多的方法,甚至可以实现纳米级图案化^[30]。Yildirim等^[31]通过热压制备了微图案化Nafion膜(μp)及无图案膜(hp)。与普通Nafion膜进行了对比,发现热压处理可能会使膜结构更加紧凑,并减少了膜的溶胀,但甲醇通量都较低。在DMFC电池中, μp 膜展现出更高的功率密度,因为微图案提高了催化剂效率。Chen等^[32]利用不锈钢网热压法制备表面图案化Nafion膜(见图6a),虽然膜的电导率几乎没有变化,但溶胀度明显降低,MEA性能明显提升,DMFC的峰值功率密度提高了28.84%。MEA的表面和横截面SEM图像显示,图案化膜上形成了具有三维曲面结构的新型催化剂层,分析认为这可以增加催化剂层和电解质膜之间的表面粗糙度和MEA的电化活性表面积,从而提高了催化反应效率。Kang等^[33]同样利用不锈钢网在Nafion树脂膜上印制图案。与平板膜相比,图案化膜的表面积分别增加了1.99,2.10,2.12倍,在0.4 V下,功率密度也分别增加了12.9%,18.6%,24.2%。这些工作有助于改善DMFC性能低下的问题。这种压印法还可以用于制备图案化催化层,以提高传输效率、改善电池性能^[34]。

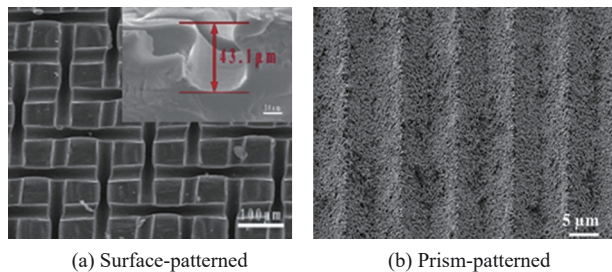


图6 模板压印法表面图案化

Fig. 6 Template imprinting for surface patterning

Jang等^[35-40]在使用PDMS软印刷实现聚合物表面特定图案微纳结构方面做了大量工作。他们利用PDMS模具将商用膜改性为阳极侧和阴极侧具有垂直线阵列的表面^[35]。图案化表面改善了水管理,降低了膜电阻,同时有效提高了催化剂利用率。与对照膜相比,在AMFC中电池性能提升35%。为了在高温/低相对湿度条件下更有效运行燃料电池,他们^[36]又对制备的 $\text{TiO}_2/\text{Nafion}$ 复合膜进行额外的表面棱镜图案化处理(见图6b)。在120 °C、35%湿度条件下,与原始Nafion211膜相比,PEMFC电流密度提高54%(@0.6 V),最大功率提高24%。

在单一模板制备简单图案的基础上,通过多重压印形成多级多尺度结构是进一步提高膜性能的一种重要策略。Choi等^[37]首先通过定量控制紫外线固化材料的氧抑制效应,实现了微尺度膜的乐高式集成,从而形成多级多尺度结构

(见图7)。他们将热压印光刻和机械压印相结合,称为“蠕变辅助顺序压印”^[38],在聚合物膜表面构造了多种多样的多尺度微观形貌,图案结构从简单到复杂多层次,尺寸从微米扩展到纳米^[39]。这种方法可以防止预制结构和复杂多尺度结构的变形或几何损失,在DMFC和PEMFC应用中获得了更好的性能^[40]。

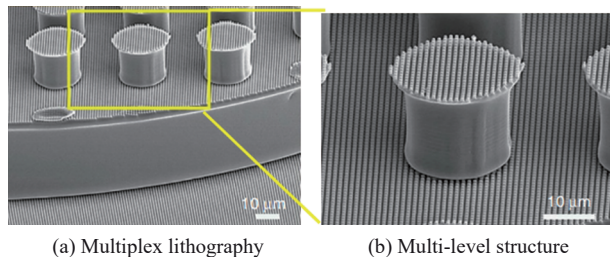


图7 多级多尺度表面图案化

Fig. 7 Multilevel multiscale surface patterning

受到荷叶独特的层次结构的启发,Li等^[41]以天然荷叶为原始模板,经过结构压印、热压和等离体刻蚀步骤,构建了具有微尺度柱状结构和纳米尺度针状结构的多尺度结构PEM。当应用于燃料电池中时,与具有平坦PEM的膜电极组件(MEA)相比,多尺度结构的PEM导致放电性能提高1.96倍,并且传质显著改善。使用荷叶作为多级结构模板避免了常用多级结构模板所需的复杂而耗时的制备过程。

模板热压印方法,通过在高于PEM玻璃化转变温度的温度下使用预制的硬模板进行简单的接触式压印,保持了较高的结构保真度。然而,多尺度图案的制造往往是复杂和昂贵的。在高温/高压过程中,它可能会对模板和PEM造成严重损坏,并且需要考虑PEM和模板之间的表面能差异,以便在不损坏PEM的情况下成功脱模。此外,目前用于汽车的质子交换膜相当薄,以满足高功率密度的要求,通常厚度为8~15 μm 。然而,文献中评估的图案化膜通常大于25 μm 。

2.4 表面2D/3D打印

Wang等^[42]利用喷雾打印技术在催化剂层和PEM膜之间引入了粗糙的Nafion薄膜,以制造直接甲醇燃料电池。粗糙的界面降低了接触电阻,扩大了MEA的反应区域,显著提高了燃料电池的性能。此外,与普通CCM结构相比,由于电极和膜之间的相互作用增强,层间结构也表现出更好的耐久性。利用表面打印技术在离子膜表面直接构筑定制化图案,不但会影响膜的表面形态,还可能会改变电荷传输状态。浓差极化是电化学过程中离子迁移的扩散限制现象。一旦达到所谓的极限电流,系统的电阻就会升高,在电流-电压曲线上表现为一个平台区域。Balster等^[43]通过实验发明,化学不均匀性以及微米大小的几何浮雕起伏确实可能会影响电矢量的演化。Gao等^[44-45]通过喷墨打印开发了荷电马赛克膜,证明传质特性可以随马赛克宽度而变化。Roghmans等^[46]为研究几何和化学膜表面拓扑结构对电矢量演化的影响,在阳离子交换膜上喷墨打印聚苯乙烯、聚2-乙烯基吡啶(P2VP)和P2VP微凝胶的2D圆形图案。所有类型的模式都会导致膜

电阻的显著增加,但它们会减少平台长度,这表明电传导开始加速。当极限电流密度同时增加时,发现P2VP和P2VP微凝胶模式修饰的膜在该平台区域的电阻确实显著降低。数值模拟发现印刷图案的表面电荷会影响离子向膜传输期间涡流的方向,膜表面的电学和几何不均匀性会导致电矢量开始加剧,从而缩短平台长度。由于非均质膜表面导致的电场线偏转会导致切向分量,而切向分量又会导致电解液滑移,从而引发和维持电矢量漩涡,使电阻降低。

Kang等^[47]展示了一种具有边缘效应的新型2D图案化电极,可以有效降低催化剂的负载量,从而提高PEM水电解大规模实施的成本竞争力。Seo等^[48]通过光引发自由基聚合和季铵化工艺,对微图案化阴离子交换膜进行了3D打印,发现在相同材料体积或等效厚度下,图案化膜的离子电阻低于平板膜。为此他们提出了一种将具有相同等效厚度的扁平膜和图案化膜的电阻关联起来的模型,该模型使用特征图案化面积和厚度比来描述膜电阻。通过平行阻力模型对立体光刻3D打印工艺进行探讨和优化,发现界面和过固化都会影响膜的电阻以及传输特性^[49]。

表面打印不依赖模板,具有定制化和程序化特点,但由于“墨水”本身性质限制,喷墨打印面临着与分辨率、液滴尺寸分布和“咖啡环效应”相关的问题。3D打印提供了更高的分辨率,但受到材料兼容性、再现性和分辨率限制。而且打印需要引入非氟材料,难以保证图案的稳定性和持久性。

2.5 表面相分离法

与表面打印相比,微观相分离方法可以构造更为精细和复杂的表面结构。Dang等^[50]通过浇铸含邻二氯苯(ODB)的全氟磺酸分散体,制备了单面孔Nafion单层膜。这些直径约2 μm 的孔在膜表面形成了非常有序的网状结构,孔层的厚度通常小于5 μm 。在95 $^{\circ}\text{C}$ 下对PEMFC性能进行了考察,表明电流密度提高了10%~16%(@0.4 V),峰值功率密度提高了约4倍。多孔层形成阴极,可有效增强水管理效率和膜电极稳定性。Joseph等^[51]通过改变成孔剂ODB的用量和优化分散过程,可以重复获得两种表面形态(见图8):一种是在一个表面上具有多孔层的致密膜;另一种类型的膜显示出一种新颖的结构,由整个膜上的小闭孔和一侧的单层大开孔组成。多孔膜的拉伸强度低于市售Nafion膜,但尺寸稳定性提高,这都缘于其多孔结构。这些新的表面形态可能激发进一步应用研究的灵感,如催化剂或电解液填充等。

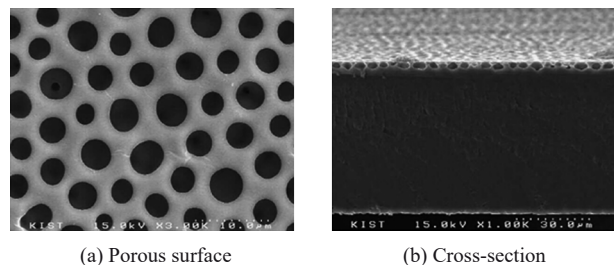


图8 微观相分离法表面图案化

Fig. 8 Micro-phase separation for surface patterning

相分离方法通过调整溶液配方、优化成型条件等来实现多孔表面结构,但研究太少,目前来看实用性略显不足。

2.6 其他方法

为克服PFSA膜尺寸稳定性差的缺陷,通常在PFSA膜中间引入膨胀聚四氟乙烯(ePTFE)作为增强骨架,以提高其机械耐久性。Liu等^[52]将ePTFE骨架层片嵌入PFSA膜体的表面,以自然形成3D表面结构。以该3D结构表面为阴极侧,采用CCM方法制备MEA。与传统的中间内嵌ePTFE膜相比,偏嵌ePTFE的改性膜表现出显著增强的表面粗糙度,从而扩大了阴极膜/催化剂层接触面积。应用偏嵌ePTFE改性膜的PEMFC表现出显著降低的界面电阻、改善的电化学表面积和增强的功率性能。此外,这种偏嵌工艺并没有削弱PFSA膜中ePTFE骨架的机械增强和尺寸约束功能,保持了原有的尺寸溶胀率和氢渗透水平。与常见的膜表面图案化技术相比,这种简单的制备工艺适用于大规模生产。

Lee等^[53]通过基于自组装的方法,在PEMFC中制造分层褶皱的PEM/CL界面。利用双层之间重复的热诱导机械变形来制造分层褶皱,在单个系统中实现不同特征尺寸的多尺度结构。通过提供显著扩大的界面面积,大大提高了PEM/CL界面处的电活性表面积和电池的功率性能,分别提高了89%和67%。即使在超低Pt负载的情况下,也可以为高性能PEMFC设计先进的3D界面。

溶剂辅助纳米转移印刷(S-nTP)使得在PEM表面上产生高度可控和稳定的纳米结构成为可能,而不会对膜本身产生任何不利影响。为了阐明膜表面形貌与PEMFC性能之间的相关性,Jeon等^[54]采用溶剂辅助纳米转移印刷和等离子体深度蚀刻技术构建具有受控图案周期和纵横比的各种催化剂-膜界面结构。单电池测试与电化学阻抗谱分析表明,部分填充碳负载铂(Pt/C)的纳米阱图案化膜可以显著提高燃料电池的性能,这是由降低动力学阻力和质量传输阻力驱动的。具有1 200 nm的图案周期和1 100 nm的阱深度的样品表现出最佳性能,在0.6 V的电池电压下的电流密度为1 000 mA/cm^2 ,并且最大功率密度为583 mW/cm^2 。在相同的Pt负载下,这些值分别比未图案化膜的值高53%和41%。

3 结语与展望

围绕PEM图案化已经开展了大量有意义的工作,大部分以全氟磺酸材料为基础。PEM图案化可以减小膜质子传递阻力、提高比表面积和功率密度、控制膜体溶胀度,创建微/纳米级表面结构对界面优化、催化剂利用率和电极内部的水管理都有积极影响。在PEM膜表面构建图案化结构的策略包括纳米、微米和多尺度图案化的结构,主要方法有模板铸膜法、辐照修饰法和模板压印法等,各有优缺点。模板铸膜法使成膜及图案化同时完成,但很难实现多层次多尺度的图案;辐照修饰法是非接触的方法,但等离子等技术成本较高;模板压印法需通过高温高压实现,程序复杂且对膜体可能造成损伤进而影响其性能。这3种方法都需要预制图案化模板,以实现图案定制化,但要实现连续化的制备仍有

难度。

图案化技术已经取得了明显的进展和良好的效果,但要走向实用仍有一些挑战性工作要做。首先在质子交换膜越来越薄的技术趋势下如何实现更精细有效、稳定持久的图案化需要更深入研究;其次要深入研究图案化结构-性能关系,权衡电导率、吸水性、渗透选择性和力学性能;三要结合PEM图案化和催化剂颗粒尺寸之间的匹配性,系统优化PEM/CL界面等MEA结构,以更好地发挥图案化在提高催化剂利用率方面的作用;四是在增加电化学活性表面积的前提下,如何有效减少催化剂用量;五是需要阐明一些工作机理,比如多尺度结构如何影响电池综合性能、在提高电导率的同时如何减小燃料渗透、图案化界面导致的电流不均会否诱发更多的电化学反应破坏膜结构和化学完整性等;六是高温低湿下的电化学传质过程和水热管理需要建立精准有效的评价方法和模型,以更好地指导图案化工作;最后是要开发出简单可靠、环保、易于工业化且具有成本效益的图案化技术以实现大规模生产和应用,这离不开燃料电池堆在实际工况中的稳定性、耐久性和极限测试等应用评价。相信随着研究的深入,质子交换膜的图案化技术会突破目前瓶颈,为燃料电池、水电解制氢以及氢能利用提供更有力的支撑。

参考文献

- [1] 万磊,等.膜科学与技术,2019,39(4):132-141,147.
WAN Lei, et al. Membrane Science and Technology, 2019, 39(4): 132-141, 147.
- [2] ZHANG Q N, et al. Science, 2022, 378(6616):181-186.
- [3] 李涛,等.工程塑料应用,2019,47(6):128-132.
LI Tao, et al. Engineering Plastics Application, 2019, 47(6): 128-132.
- [4] 陈艳君.工程塑料应用,2022,50(5):165-169.
CHEN Yanjun. Engineering Plastics Application, 2022, 50(5): 165-169.
- [5] WANG G L, et al. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(16): 9 447-9 477.
- [6] KE Y Z, et al. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021, 145. DOI:10.1016/j.rser.2021.110860.
- [7] ZHANG J F, et al. Advanced Science, 2021, 8(15). DOI: 10.1002/advs.202100284.
- [8] ZHANG W H, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(15):17 578-17 584.
- [9] HUANG Y H, et al. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(3): 2 890-2 897.
- [10] SHANGGUAN Z X, et al. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(27):15 111-15 139.
- [11] KIM Y S, et al. Journal of The Electrochemical Society, 2010, 157(11):B1616-B1623.
- [12] BREITWIESER M, et al. Advanced Energy Materials, 2018, 8(4). DOI:10.1002/aenm.201701257.
- [13] PAUL M T Y, et al. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3(1): 478-486.
- [14] GLASCO D L, et al. Analytical Chemistry, 2021, 93(48):15 826-15 831.
- [15] ZHOU Z L, et al. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(39):12 963-12 972.
- [16] KOH J K, et al. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2:8 652-8 659.
- [17] CHI W S, et al. Chem Plus Chem, 2014, 79(8):1 109-1 115.
- [18] NAM L V, et al. Renewable Energy, 2021, 180:203-212.
- [19] CHOI J S, et al. Advanced Materials Interfaces, 2021, 8(7). DOI: 10.1002/admi.202002005.
- [20] ZENG C, et al. Nature, 2022, 611(7934):68-73.
- [21] LIU X Y, et al. ACS Omega, 2018, 3(2):2 161-2 168.
- [22] LEE H, et al. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(5):6 256-6 264.
- [23] ZHANG Y L, et al. Journal of Power Sources, 2024, 595. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2024.234053.
- [24] OGUMI Z, et al. Journal of the Electrochemical Society, 1990, 137(5):1 430-1 435.
- [25] CHO H C, et al. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(19):10 452-10 456.
- [26] BAE J W, et al. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2012, 18(3):876-879.
- [27] SEOL C, et al. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(17):5 884-5 894.
- [28] GLUSCHKE J G, et al. Materials Horizons, 2021, 8(1):224-233.
- [29] CHOI J, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(45): 50 956-50 965.
- [30] CUYNET S, et al. Journal of Power Sources, 2015, 298:299-308.
- [31] YILDIRIM M H, et al. Journal of Membrane Science, 2010, 349(1-2):231-236.
- [32] CHEN M, et al. Electrochimica Acta, 2018, 263:201-208.
- [33] KANG S, et al. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(24):11 386-11 396.
- [34] ZHOU Y J, et al. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2022, 44(4):246-252.
- [35] JANG S, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(38): 34 805-34 811.
- [36] JANG S, et al. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2020, 90:327-332.
- [37] CHO H, et al. Nature Communications, 2015, 6. DOI: 10.1038/ncomms9484.
- [38] JANG S, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(18): 11 459-11 465.
- [39] JANG S, et al. Nano Energy, 2018, 43:149-158.
- [40] JANG S, et al. Advanced Materials Interfaces, 2019, 6(17). DOI: 10.1002/admi.201900606.
- [41] LI Y L, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(24): 29 084-29 093.

(下转第201页)