

PEMFC 用抗溺水性功能化 Pt/C 催化剂的制备及表征

Preparation and characterization of anti-flooding functional Pt/C catalyst for PEMFC

卢 璐, 吴 磊, 史继诚, 徐洪峰, 丛涛泉
(大连交通大学 辽宁省新能源电池重点实验室,
辽宁 大连 116028)

LU Lu, WU Lei, SHI Ji-cheng, XU Hong-feng, CONG Tao-quan
(Liaoning Province Key Laboratory of New Energy Battery,
Dalian Jiaotong
University, Dalian 116028, Liaoning, China)

摘要: 催化剂的碳载体腐蚀是 Pt/C 催化剂催化性能下降的重要原因, 并且亲水性的催化剂增加了质子交换膜燃料电池氧电极发生水淹的风险。利用过氧化氢对 XC-72 碳进行氧化预处理, 负载 Pt 后, 进一步用水合肼对 Pt/C 催化剂还原, 制备耐蚀性和抗溺水性的 Pt/C 催化剂。对红外光谱吸收峰进行比较可知, 经双氧水处理后, XC-72 碳表面的含氧官能团数量增加, 其接触角小于未经处理的 XC-72 碳; 进一步用水合肼还原氧化后的 XC-72 碳, 接触角较氧化的 XC-72 碳增大 22.4° , 抗溺水性增强。由比表面积测定可知, 双氧水处理 XC-72 碳, 比表面积下降, 但中孔比例增加, 有利于 Pt 的负载。水合肼还原后的 Pt/C 催化剂较还原之前的 Pt/C 催化剂抗溺水性增强, 接触角增大 6.2° 。经 2000 周次循环伏安扫描, 水合肼还原后的 Pt/C 催化剂电化学比表面损失减小, 耐久性提高。

关键词: 质子交换膜燃料电池; 催化剂; 抗溺水性; 过氧化氢; 水合肼

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2018.000379

中图分类号: O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2019)06-0063-07

Abstract: The important reason of the reduction of the catalytic performance of Pt/C catalyst is carbon carrier corrosion. The risk of oxygen flooding in proton-exchange membrane fuel cells is also increased by hydrophilicity of this catalyst. The Pt/C catalyst was subsequently reduced using hydrazine hydrate to make Pt/C corrosion resistant and anti-flooding. Comparison by infrared spectra of absorption peaks shows the increased number of oxygen-containing functional groups in the XC-72 carbon surface treated with hydrogen peroxide. Its measured contact angle is less than that of untreated XC-72 carbon. Reduction of oxidized XC-72 carbon with hydrazine hydrate shows that the contact angle is increased by 22.4° compared with that of the oxidized XC-72 carbon, indicating anti-flooding enhancement. As shown in the specific surface area measurement, the specific surface area of XC-72 is reduced by the hydrogen peroxide treatment but its mesopore ratio is increased, which favors the carrier load Pt. The anti-flooding of Pt/C catalyst after reduction with hydrazine hydrate is stronger than that before reduction, indicating an increase in contact angle by 6.2° . After 2000 cycles of cyclic voltammetry, the electrochemical specific surface loss is decreased and the durability is improved for the reduced Pt/C catalyst by hydrazine hydrate.

Key words: proton exchange membrane fuel cell; catalyst; anti-flooding; hydrogen peroxide; hydrazine hydrate

质子交换膜燃料电池 (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) 具有工作温度低、启动快、能量转化效率高等特点, 被认为是解决能源危机和环境污

染的最具前景的方案之一^[1]。

其中膜电极 (membrane electrode assemblies, MEA) 是质子交换膜燃料电池的核心部件, 是多相物

质传输和电化学反应场所,决定着质子交换膜燃料电池的性能、寿命以及成本^[2-3]。随着研究的深入,膜电极技术已经经历了几轮革新^[4-7]。气体扩散电极(gas diffusion electrode, GDE)型膜电极的制备特点是采用聚四氟乙烯作为黏结剂,因此得到了较为优异的疏水特性,但缺点是催化层厚度较厚,质子导电剂难以与催化剂颗粒充分接触,质子传导阻力大,催化剂利用率低;电极和质子交换膜局部易剥离增加电池接触电阻。催化剂涂层膜(catalyst coated membrane, CCM)型膜电极的优点是有利于电极催化层与膜的紧密结合,防止了由于催化层与质子交换膜溶胀性不同而导致催化层与膜的剥离,催化剂利用率较高,并且降低了Pt贵金属催化剂的载量,但其缺点是催化层中没有疏水剂,气体道较少,气体与水的传输阻力较大,容易导致膜电极的“水淹”。

电极的“水淹”经常发生在高电流密度的工作情形下,因为此时水的产生速率要高于其去除速率。然而在一定的操作条件下在低电流密度下也会产生“水淹”,比如低温和低气体流速,此时气相会被水蒸气迅速饱和^[8]。缺乏憎水剂(polytetrafluoroethylene, PTFE)的电极往往会导致内部水和反应气体的传输通道受阻,这样会大大减弱电池的性能^[9],而增加了憎水剂的电极也会由于PTFE既不导电也不导质子,所以催化层中大量的PTFE会增大欧姆极化和覆盖催化剂的活性位,导致催化性能的衰减,因此解决MEA的排水问题越来越被人们所重视。对于解决“水淹”问题所采用的方法有动态排水^[10-11]、静态排水^[12-13]、电渗抽吸^[14]、对流场板进行改进^[15]等多种途径,但在解决“水淹”问题同时增加了系统的复杂性与成本,而且附加系统也造成了燃料电池功率的损耗。

本实验通过对碳载体的氧化预处理,减少载体中易被腐蚀的部位,同时搭载上一定量的含氧官能团,充当金属位点使Pt能够更加牢固地负载在碳载体上,同时使Pt的分散更加均匀,进而得到性能与寿命更佳的催化剂;进一步对催化剂在一定条件下进行还原处理,还原掉催化剂上的亲水含氧官能团,增加催化剂的抗溺水性,使催化层的排水与传气性能得到提升,在一定程度上解决“水淹”问题,并且催化剂的抗衰减性也得到了提升。

1 实验材料与方法

1.1 试剂与仪器

XC-72 碳(美国 Cabot 公司),30%(质量分数,下同)的 H_2O_2 溶液(天津市天力化学试剂有限公司),水

合肼(天津博迪化工股份有限公司),乙二醇(天津市富宇精细化工有限公司), H_2PtCl_6 (沈阳市金科试剂厂),Nafion(质量分数 5%、美国杜邦公司),乙醇(天津市富宇精细化工有限公司),硫酸(沈阳化学试剂厂)。JEM-2000EX 型透射电镜;3SI-MP-11BET 测定仪;Frontier FT-IR96126 型傅里叶红外光谱仪;Autolab PGSTAT302N 型电化学工作站;JC2000C1 型接触角测量仪;PANalytical Empyrean Pro X 射线衍射仪;燃料电池测试平台。

1.2 样品制备

碳载体的预处理:将 XC-72 碳加入 100mL 30% H_2O_2 溶液,超声波振荡 5min,进行磁力搅拌,一定时间后对样品进行抽滤洗涤,70℃ 烘箱中烘干。称取 50mg 过氧化氢氧化的 XC-72 碳,加入 100mL 去离子水,超声波分散,加入 40 μL 水合肼($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$),80℃ 下反应 80min,抽滤洗涤,真空干燥箱中烘干备用。催化剂的制备:乙二醇作为还原剂, H_2PtCl_6 为铂源,过氧化氢处理的 XC-72 碳为载体,采用液相还原回流法制备 Pt/C 催化剂。具体过程如下:称取 114mg 氧化处理的 XC-72 碳,加入 30mL 乙二醇和 30mL 19.3mmol/L 的 H_2PtCl_6 乙二醇溶液,超声波分散均匀,调节 pH 值到 10,在油浴 120℃ 下缓慢磁力搅拌 2h,冷凝回流,加热结束自然冷却至室温。将冷却后的催化剂溶液离心分离,抽滤洗涤后在真空烘箱中 70℃ 烘干。催化剂的还原处理:称取 25mg 催化剂,加入 40mL 去离子水,超声波分散均匀,加入 20 μL 水合肼,在 80℃ 下反应 80min,抽滤分离,在真空干燥箱中烘干,由此得到经还原处理的 Pt/C 催化剂。

1.3 样品的物理化学表征

催化剂粒子的晶体大小和颗粒分布采用 TEM 测试,将待测样品均匀分散于无水乙醇中,用铜网捞样,晾干后进行 TEM 测试。

接触角测量:首先将 Nafion 溶液与电催化剂混合,Pt/C 催化剂与干 Nafion 树脂质量比控制在 3:1 左右。然后超声振荡混合均匀,使其成为墨水状态。将此墨水分几次用喷笔直接喷涂在扩散层上,空气中 80℃ 烘干,得到 Pt/C 电极。通过进行模仿膜电极形式,进行接触角的测量。

BET 测试:称取 0.1~0.2g 样品,用脱气站对样品预处理,抽真空后加热到 80℃、保温 15min,继续加热至 120℃ 保温 2~4h,然后关闭所有阀,自然冷却。将样品放入测定仪中,在液氮环境下测试。

X 射线衍射(XRD)测试:辐射源为 $\text{CuK}\alpha$,射线波长 $\lambda = 0.154056\text{nm}$,工作电压 40kV,工作电流为 150mA,扫描速度为 5(°)/min。扫描范围 20°~90°。

1.4 样品的电化学测试

采用三电极体系进行电化学测试,铂丝电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,工作电极为玻碳电极,电解质为 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸,测试仪器为电化学工作站。

1.5 单电池测试

称取一定量的商业 Pt/C 和自制还原后的 Pt/C- N_2H_4 催化剂,加入催化剂质量 1/3 的 Nafion 溶液和一定量的乙醇,超声振荡 30min,用喷笔直接喷涂在扩散层上 80°C 烘干备用,Pt 载量为 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 。将经过处理的 Nafion 膜置于制备好的电极中间,在 140°C 、1MPa 下预热 1min,施加 10MPa 热压 1min,迅速冷却后得到膜电极(MEA),有效活性面积为 5cm^2 。组装成单电池后,用燃料电池测试平台进行测试。测试条件为:氧气、氢气进气压强为 0.15MPa,加湿温度为 70°C ,氢气流量为 $100\text{mL}/\text{min}$,氧气流量为 $200\text{mL}/\text{min}$,氢气尾排采用脉冲排气,电池运行温度为 65°C 。活化 4h 后采集数据。

2 结果与分析

2.1 载体预处理

图 1 是过氧化氢氧化处理不同时间的 XC-72 碳载体的循环伏安(cyclic voltammetry,CV)曲线。含氧官能团在电极充放电过程中会发生可逆的氧化还原反应而产生赝电容,进而对电极比电容的提高产生贡献。当电极材料表面附有一定量的官能团时,循环伏安曲线则会出现氧化还原反应峰。经过氧化处理的载体在 $0.2\sim 0.6\text{V}$ 范围内出现了峰电流,此峰电流是载体表面的羟基等含氧官能团发生氧化还原反应产生的,由图 1 可判断经 2h 氧化处理的载体峰电流最大、表面含氧官能团的含量最多。

图 2(a)为 N_2 吸-脱附曲线为典型 IV 型吸附曲线,在相对压力较低的情况下($P/P_0<0.8$)发生单分子层吸附,吸附/脱附曲线基本重合;在相对压力较高($P/P_0>0.8$)的情况下,出现滞后环,表明其属于典型的介孔材料。图 2(a)中可以看出气体吸附量从大到小的顺序是:0h>1h>2h>3h,这也说明其对应的比表面积相应减小;比表面积及孔体积参数如表 1 所示,经过氧化氢处理以后,由于碳载体表面及边缘易腐蚀部位被氧化,因此碳载体的比表面积随着处理时间的增加而减小,从数据的变化情况可以分析出,第一个小时的氧化过程首先是易氧化部位被氧化,因此比表面积下降最大,而随着时间推移逐渐腐蚀其他部位。从图 2(b)孔径分布可以看出,氧化处理破坏了材料的一些微孔,使得比表面积降低,从孔体积及孔径参数中可以看出,过氧化氢处理的碳材料虽然孔体积有所减小,但是平均孔径并没有降低。相反的是中孔所占百分比有所上升,而根据制备催化剂的反应原理,中孔数量的增长更加有利于 Pt 的负载,因此更加利于提升催化剂的性能。因此综合比表面积以及孔径变化情况发现 2h 为最佳处理时间。

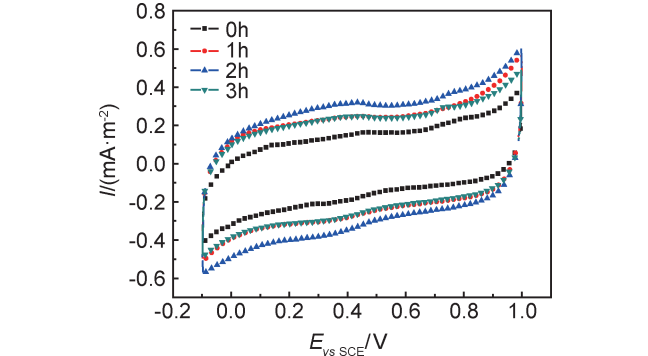


图 1 氧化后 XC-72 在 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸里扫描速率为 $100\text{mV}/\text{s}$ 的循环伏安曲线
Fig. 1 CV curves of XC-72 after oxidation for different time at scan rate $100\text{mV}/\text{s}$ in $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$

由图 3 可知,通过对比氧化处理碳载体与未处理的碳载体的峰电流,可以看出氧化处理碳载体的峰电流增加,因此可以说明通过氧化处理碳载体负载了含氧官能团;将再次经过还原处理的氧化碳载体的峰电

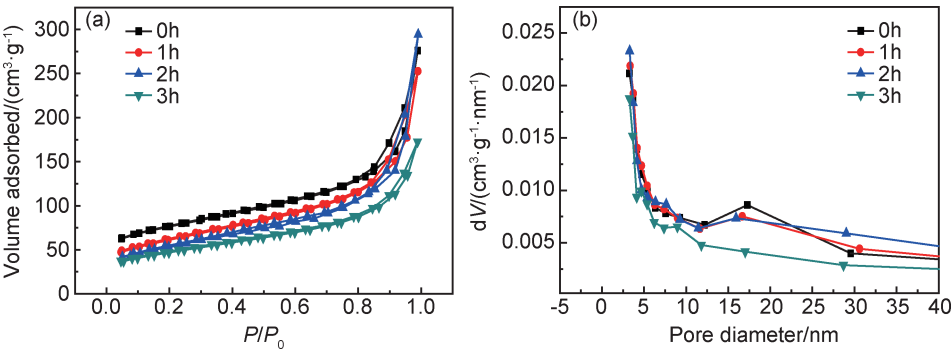


图 2 XC-72 的氮气吸附解吸图(a)和载体的孔径分布图(b)
Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherms(a) and corresponding pore size distribution(b) of XC-72

表 1 XC-72 的比表面积及孔体积参数

Table 1 Specific surface area and hole volume parameters of XC-72

Time/h	Surface area/(m ² · g ⁻¹)	Pore diameter/nm
0	250	3.28
1	212	3.35
2	190	3.29
3	163	3.25

流与氧化碳载体的峰电流进行对比,可以看出经过还原处理的氧化碳载体的峰电流减小,因此说明载体表面的含氧官能团被清除。

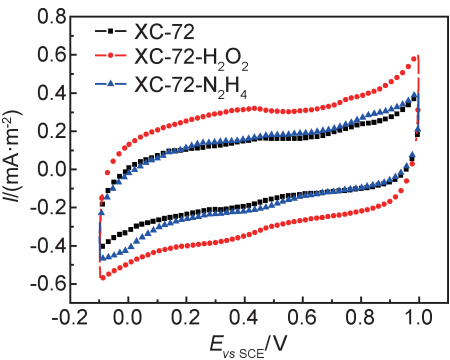


图 3 在 0.5mol · L⁻¹硫酸里扫描速率为 100mV/s 氧化与还原处理前后的 XC-72 的循环伏安曲线

Fig. 3 CV curves of XC-72 after oxidation and reduction at scan rate 100mV/s in 0.5mol · L⁻¹ H₂SO₄

由图 4 可知,红外光谱图中谱线分别代表未经处理的载体,经过氧化处理的载体以及再次经过还原处理的载体。其中在高频区 3450cm⁻¹ 附近归属于 OH

的伸缩振动,在 3000cm⁻¹ 附近的吸收峰对应为 CH₂ 的伸缩振动,在中频区 1578cm⁻¹ 附近归属于羧基 C=O 的伸缩振动。这些含氧官能团的存在,特别是表面羟基的存在使得载体很容易与水分子形成氢键,因而使得载体亲水性增加。通过对比氧化处理以及还原处理前后载体在 1578,3000,3450cm⁻¹ 处峰强度的变化趋势可以看出载体可以通过氧化与还原过程来实现亲水含氧官能团的负载与清除,因而也使得载体的亲水性发生相应改变。

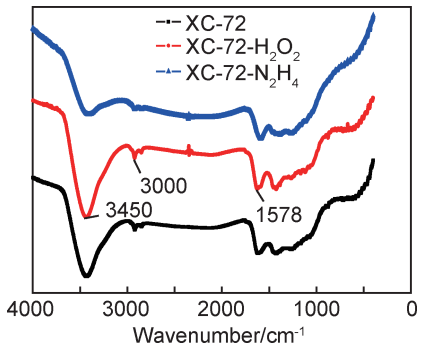


图 4 碳载体的红外光谱图
Fig. 4 Infrared spectra of carbon carrier

测量不同处理方法后的碳载体的接触角,如图 5 所示,XC-72 碳的接触角为 141.4°,由于过氧化氢氧化后,材料本身亲水性增加,接触角减小到了 128.7°,氧化后的碳载体经水合肼还原后,接触角为 151.1°,大于未经处理的 XC-72 碳,说明使用水合肼还原碳载体,增加了碳载体的抗潮水性。

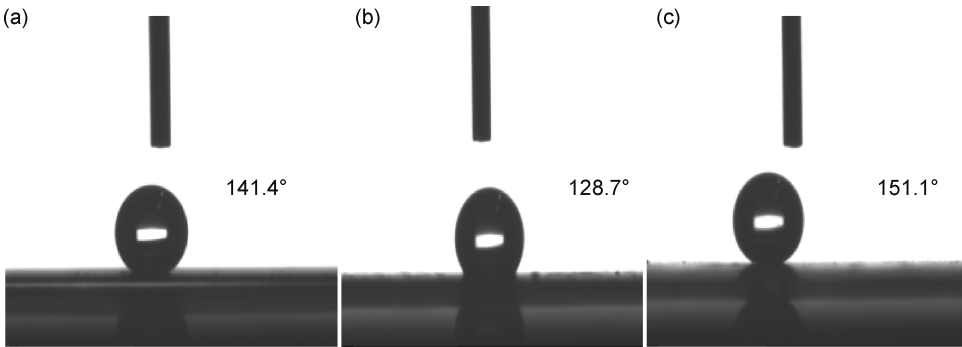


图 5 未处理碳载体(a)、氧化处理后碳载体(b)和再次经过还原处理的碳载体(c)的接触角测量图

Fig. 5 Contact angle test pictures of XC-72 (a),XC-72 after oxidation treatment (b) and oxidized carbon carrier treated by reduction(c)

2.3 催化剂的测试表征

图 6 是 Pt/C-O 和 Pt/C-N₂H₄ 两种催化剂的透射电镜图。可以看出,XC-72 碳载体为球状形貌,上面的黑色颗粒为金属 Pt,在碳载体表面均匀分散,没有团聚,且 Pt 的粒径大小均匀。图 6(a)中 Pt/C-O 催化剂的碳载体,经过 2h 氧化预处理,预处理过程减少了碳

载体中易被腐蚀的部位,增加了载体中孔数量,正如图 2 中所得的结果,并且氧化过程使载体表面增加了含氧官能团,这些官能团充当 Pt 负载活性位点,使 Pt 分散的更均匀,图 6(b) 中的 Pt/C-N₂H₄ 催化剂是 Pt/C-O 催化剂经水合肼还原处理后的催化剂,可以看到金属 Pt 在碳载体表面分布均匀。

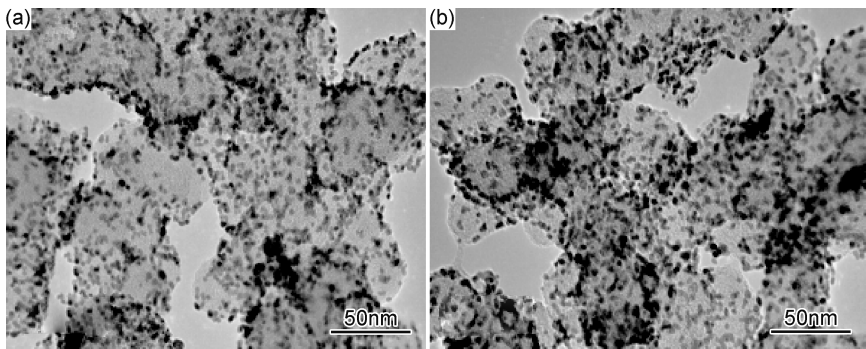


图 6 Pt/C-O 催化剂(a)和 Pt/C-N₂H₄ 催化剂(b)的 TEM 图
Fig. 6 TEM images of Pt/C-O catalyst (a) and Pt/C- N₂H₄ catalyst (b)

图 7 是 Pt/C-O 催化剂和 Pt/C- N₂H₄ 催化剂的粒径分布图,对两种催化剂计算平均粒径,Pt/C-O 催
化剂的平均粒径为 3.4nm,Pt/C- N₂H₄ 催化剂的平均
粒径为 3.5nm。

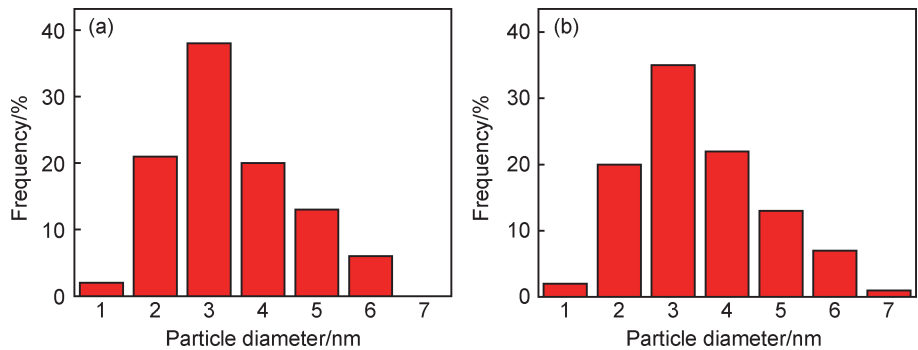


图 7 Pt/C-O 催化剂(a)和 Pt/C-N₂H₄ 催化剂(b)的粒径分布图
Fig. 7 Histograms of particle size distributions of Pt/C-O catalyst (a) and Pt/C-N₂H₄(b) catalyst

图 8 为催化剂的 XRD 衍射图谱,通过对比两种催
化剂的 XRD 特征峰可以看出,两种催化剂均在
39.9°,46.0°,67.1°和 80.9°附近出现了 Pt 的特
征峰,对应于 Pt 的(111),(200),(220),(311)晶
面,说明两种催化剂是由多晶面的 Pt 组成,表
明所得到的 Pt 粒子为面心立方(FCC)结构。

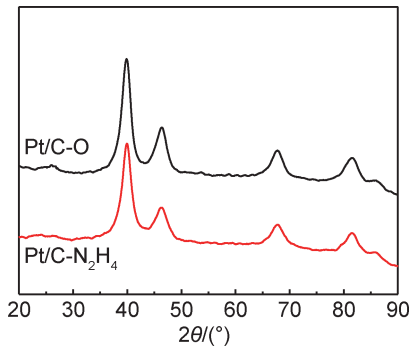


图 8 催化剂的 XRD 衍射图谱
Fig. 8 XRD patterns of the catalyst

增加,抗溺水性能力提高。因此综合前述实验结果可
知,对催化剂进行还原处理可以在不过多改变催化
剂形貌的前提下,增强催化剂本身的抗溺水性。

以稳定后循环伏安曲线为计算基准,通过氢吸
附峰扣除双电层积分面积得到实际反应电量,由
式(1)得出催化剂中 Pt 的电化学活性面积(ESA):

$$ESA=\frac{S_H}{Q_{ref}\cdot v\cdot L_{Pt}}$$

(1)

式中:ESA 为电极中 Pt 的电化学活性比表面积($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$); v 为循环伏安扫描速率; Q_H 为吸附氢时产生的
电量($\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$); Q_{ref} 表示氧化单层吸附在光滑的 Pt
表面上的氢所需要的电量($0.21\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$); L_{Pt} 为电
极上 Pt 的载量($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)。

目前,PEMFC 应用的催化剂主要是 Pt/C 催
化剂,为了和商业化的 Pt/C 进行对比,测量了 Pt/C
催化剂和 Pt/C-N₂H₄ 催化剂的接触角,并对两种催
化剂进行电化学稳定性测试。通过测量得到图 9,可
知 Pt/C 催化剂的接触角为 137.6°,Pt/C-N₂H₄ 催
化剂接触角为 143.8°。通过接触角的变化可以说明
Pt/C-

再次测量接触角可知水合肼处理催化剂后接触角

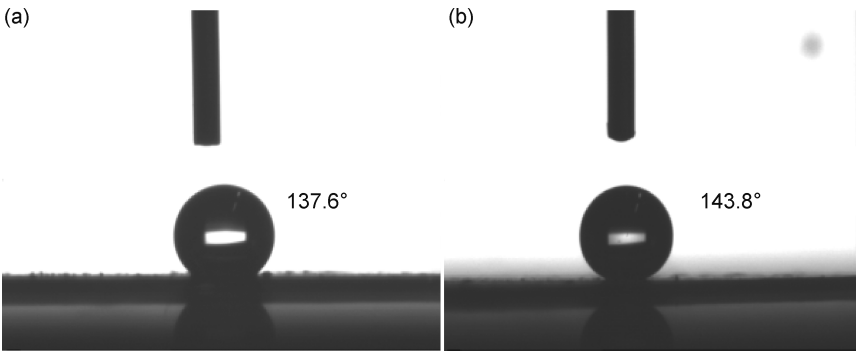


图 9 Pt/C-O 催化剂电极(a)和 Pt/C-N₂H₄ 催化剂电极(b)的接触角测量

Fig. 9 Contact angle measurement of Pt/C-O catalyst electrode (a) and Pt/C-N₂H₄ catalyst electrode (b)

N₂H₄ 催化剂憎水性的增加。

对商业 Pt/C 催化剂和水合肼处理 Pt/C-N₂H₄ 催化剂进行循环伏安扫描测试。如图 10 所示,随扫描周次的增加,氧还原峰电流和氢的氧化脱附峰电流均下降,这是由于载体腐蚀和 Pt 的流失,造成催化剂的催

化活性面积降低和催化性能的下降。经过 2000 周次扫描后 Pt/C-N₂H₄ 催化剂的活性面积为 45.19m² · g⁻¹,保留率为 72.9%,商业 Pt/C 催化剂活性面积为 35.97m² · g⁻¹,保留率为 54.5%。

图 11 为 Pt/C 和 Pt/C-N₂H₄ 催化剂的电化学活

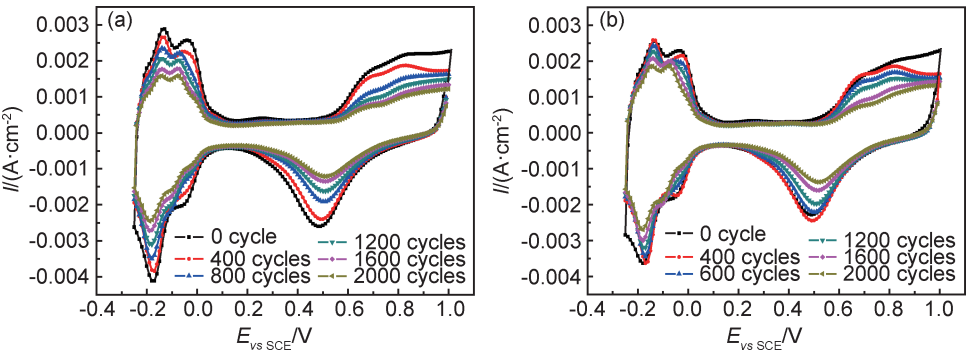


图 10 在 0.5mol · L⁻¹ 硫酸里,扫描速率为 50mV/s,Pt/C 催化剂(a),Pt/C-N₂H₄ 催化剂(b)的循环伏安曲线寿命测试图

Fig. 10 Life test of CV curves for Pt/C(a) and Pt/C-N₂H₄ (b) at scan rate 50mV/s in 0.5mol · L⁻¹ H₂SO₄

性比表面积损失,可以看出,Pt/C-N₂H₄ 催化剂耐久性优于商业 Pt/C 催化剂,是由于碳载体经氧化处理后碳载体的易氧化部分被清除,同时含氧官能团的存在,也增加了Pt颗粒在碳载体表面的附着力,减少了

Pt 颗粒在碳载体表面的流失和聚集;同时 Pt/C 催化剂经水合肼还原处理后,增加了催化剂的抗溺水性,促进了氧气和氢气在催化剂表面的传质。可见,催化剂碳载体经氧化处理,增加了催化剂的电化学稳定性;催化剂经进一步水合肼还原处理,增加了催化剂的抗溺水性,有利于氢气和氧气在催化层的传质。

2.3 单电池测试

单电池活化后在 65℃进行极化曲线测试,其结果如图 12 所示。商业 Pt/C 催化剂和 Pt/C-N₂H₄ 催化剂对应的单电池开路电压分别为 0.9617V 和 0.9591V。从图 12 中可以看出,在电流密度为 1800mA/cm² 时两单电池达到最大功率密度分别为 722.6mW/cm² 和 788.4mW/cm²,相差 65.8mW/cm²。且在低电位下,能够发现 Pt/C-N₂H₄ 的性能更好。这是由于在大电流密度下的电池会在阴极生成更多的水,从而使“水淹”加剧,由于催化剂抗溺水性能的提升而使得“水淹”对于单

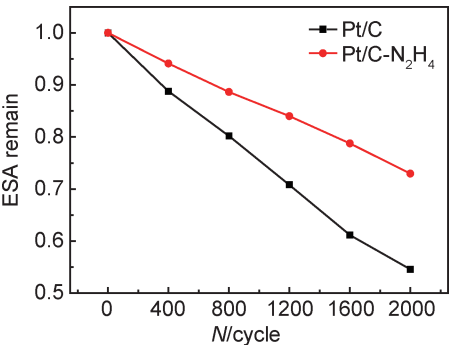


图 11 Pt/C 和 Pt/C-N₂H₄ 催化剂的电化学活性比表面积损失

Fig. 11 Loss of specific surface area of electrochemical activity for the Pt/C and Pt/C-N₂H₄

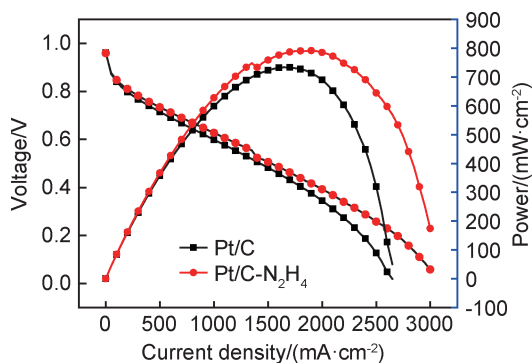


图 12 Pt/C-N₂H₄ 催化剂和商业 Pt/C 催化剂作为阴极催化剂的单电池极化曲线

Fig. 12 Single cell polarization curves using Pt/C-N₂H₄ and commercial Pt/C as cathode catalysts

电池性能影响降低而逐步拉大两电池之间的性能差别。

3 结论

(1) 利用过氧化氢对 XC-72 碳进行氧化预处理, 碳载体的表面及边缘易腐蚀部位消除, 虽然比表面积减小(经过 2h 氧化预处理比表面积为 $190\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 但中孔和含氧官能团数量增加, 更易于负载 Pt。

(2) 采用水合肼还原可增加碳载体的抗溺水性, 减少含氧官能团和其他亲水基团, 水合肼还原后的碳载体接触角较双氧水处理后的碳载体接触角增加了 22.4° 。

(3) 利用水合肼对催化剂预处理, 接触角增大, 抗溺水性增强, 有利于氧气在催化层的传质和水的排出; 同时由于催化剂的碳载体经氧化预处理, 催化剂的电化学稳定性增强, 因此提高了催化剂在电池高电流密度下的表现。

参考文献

- [1] 衣宝廉. 燃料电池: 原理·技术·应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
YI B L. Fuel cell: principle, technology application [M]. Beijing Chemical Industry Press, 2003.
- [2] FREY T, LINARDI M. Effects of membrane electrode assembly preparation on the polymer electrolyte membrane fuel cell performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 50(1): 99-105.
- [3] 侯明, 俞红梅, 衣宝廉. 车用燃料电池技术的现状与研究热点[J]. *化学进展*, 2009, 21(11): 2319-2332.
HOU M, YU H M, YI B L. Status and research hotspot of vehicle fuel cell technology [J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(11): 2319-2332.
- [4] 王诚, 赵波, 张剑波. 质子交换膜燃料电池膜电极的关键技术[J]. *科技导报*, 2016, 34(6): 62-68.
WANG C, ZHAO B, ZHANG J B. Key techniques for membrane electrode of proton exchange membrane fuel cell[J]. *Science and Technology Review*, 2016, 34(6): 62-68.

- [5] 张东方. 质子交换膜燃料电池用催化剂及其电极的研究进展[J]. *能源化工*, 2003, 24(6): 33-35.
ZHANG D F. Studies on catalysts and electrodes for proton exchange membrane fuel cells [J]. *Energy and Chemical Industry*, 2003, 24(6): 33-35.
- [6] 吕海峰, 程年才, 木士春, 等. 质子交换膜燃料电池 Pd 修饰 Pt/C 催化剂的电催化性能[J]. *化学学报*, 2009, 67(14): 1680-1684.
LV H F, CHENG N C, MU S C, et al. Electrocatalytic properties of Pd-modified Pt / C catalyst for proton exchange membrane fuel cell [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2009, 67 (14): 1680-1684.
- [7] 郭建伟, 毛宗强, 徐景明. 采用交流阻抗法对质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 电化学行为的研究[J]. *高等学校化学学报*, 2003, 24 (8): 1477-1481.
GUO J W, MAO Z Q, XU J M. Study on electrochemical behavior of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) by AC impedance method [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2003, 24(8): 1477-1481.
- [8] WANG C Y. Fundamental models for fuel cell engineering[J]. *Chemical Reviews*, 2004, 35(50): 4727-4765.
- [9] KIM K H, KIM H J, LEE K Y, et al. Effect of Nafion gradient in dual catalyst layer on proton exchange membrane fuel cell performance [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(11): 2783-2789.
- [10] XU L, FANG C, HU J, et al. Parameter extraction and uncertainty analysis of a proton exchange membrane fuel cell system based on Monte Carlo simulation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(4): 2309-2326.
- [11] SONG M, PEI P, ZHA H, et al. Water management of proton exchange membrane fuel cell based on control of hydrogen pressure drop[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 267(11): 655-663.
- [12] 侯明, 吴金锋, 衣宝廉, 等. 质子交换膜燃料电池新型静态排水结构[J]. *电源技术*, 2002, 26(3): 131-133.
HOU M, WU J F, YI B L, et al. New static drainage structure of proton exchange membrane fuel cell [J]. *Power Engineering*, 2002, 26(3): 131-133.
- [13] BRETT D J L, ATKINS S, BRANDON N P, et al. Localized impedance measurements along a single channel of a solid polymer fuel cell[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2003, 6 (4): A63-A66.
- [14] CHA S W, KIM D, PRINZ F B, et al. Water management in proton exchange membrane fuel cells using integrated electroosmotic pumping[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 161(1): 191-202.
- [15] LITSTER S, BUIE C R, FABIAN T, et al. Active water management for PEM fuel cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, 154(10): B1049-B1058.

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB0101207); 辽宁省教育厅项目(JDL2016013); 大连市青年科技之星项目(2016RQ056)

收稿日期: 2018-04-14; 修订日期: 2018-08-01

通讯作者: 卢璐(1983—), 女, 高级工程师, 博士, 研究方向: 质子交换膜燃料电池, 联系地址: 辽宁大连黄河路 794 号大连交通大学辽宁省新能源电池重点实验室(116028), E-mail: pia0215@163.com

(本文责编: 高磊)