

文章编号:1006-3471(2001)02-0238-06

CO/ H₂ 燃料气的质子交换膜燃料电池性能研究

俞红梅*, 侯中军, 衣宝廉, 毕可万, 张景新, 林治银, 韩 明

(中国科学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: 质子交换膜燃料电池的燃料气多来自于重整气,而重整气中所含的 CO 对电催化剂有毒化作用,使电池性能大幅度衰减. 本文就 CO 对燃料电池的性能影响作了系统的实验研究,结果证明:随 CO 通入时间的延长,电池性能剧烈衰减,然后趋于稳定,但仍有振荡;同时 CO 浓度越高,中毒现象越严重;温度升高,CO 的毒化作用减轻;CO 在催化剂表面的吸附是可逆的;PtRu/C 较 Pt/C 的抗 CO 中毒能力强. 本文所制的 PtRu/C 催化剂的抗 CO 性能已与商品催化剂接近.

关键词: 质子交换膜燃料电池;CO 中毒;Pt/C;PtRu/C

中图分类号: TM 911.4

文献标识码: A

燃料电池(Fuel cell)能量转化效率高^[1],清洁无污染. 其中,质子交换膜燃料电池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell,简称 PEMFC)在作为汽车动力、可移动电源及小型电厂等方面有着巨大的市场潜力^[2]. PEMFC 的燃料多来自于重整气,未处理的重整气一般含有 1%~2% 的 CO,通过重整—选择氧化反应^[3,4],重整气中的 CO 的浓度可降低至 $w = (30 \sim 50) \times 10^{-6}$,甚至可降低至约 1×10^{-6} . 但在低温下(60~100℃)CO 对 Pt 是一种非常剧烈的毒物^[5,6],燃料气体中存在 $(5 \sim 10) \times 10^{-6}$ 的 CO 就将使质子交换膜燃料电池的性能明显降低. 因而,需要详细研究质子交换膜燃料电池的 CO 中毒机理,以便寻找抗中毒的催化新材料. 目前开发的抗 CO 中毒催化剂多是以 Pt 为基础的合金催化剂,绝大部分的研究^[7,8]均认为 PtRu 合金催化剂表现出了优良的抗 CO 性能. 并且当 Pt 与 Ru 的原子比为 1:1 时,表现出最佳的反应性能. 本文对含 CO 的燃料气在不同操作条件、不同催化剂时的质子交换膜燃料电池的性能进行了研究.

1 实验

1.1 PtRu/C 催化剂的制备

取一定量的 XC-72 碳粉,加入去离子水,用超声波振荡分散,搅拌下升温至 80℃;另取一

收稿日期:2000-07-07; 修订日期:2000-11-07

* 通讯联系人,电话:0411-4671991-615. 参加工作的还有大连理工大学化工学院 99 届毕业生耿春梅

定量的 H₂PtCl₆ 及 RuCl₃ 混合均匀,用 NaOH 溶液调节 pH 值为 5~6;将混合液倒入 C 粉浆液中,在 80 °C 恒温搅拌 2 h;加入过量甲醛,继续恒温搅拌 1 h 后自然冷却,过滤,并用去离子水充分洗涤,在 110 °C 烘箱中干燥备用。

1.2 电池评价

采用有效面积为 5 cm² 的单体电池,分别以 Pt/C(E-TEK) 公司,含 20 % Pt) 及 PtRu/C (Johnson-Matthey 公司,含 20 % Pt,含 10 % Ru) 作阳极电催化剂,阴极的电催化剂为 Pt/C,担载量 0.4 mg/cm²,质子交换膜为 Nafion115。以纯 H₂ 和不同浓度的 CO/H₂ 混合气为阳极燃料气体,纯 O₂ 为阴极气体,阴极和阳极气体压力分别为 0.3 MPa 和 0.2 MPa,流量分别为 150 mL/min 和 15 mL/min,增湿温度为 85 °C,电池操作温度为 80 °C。

电极性能评价过程为:

1) 先用纯氢和氧活化三合一组件,直到获得稳定的电池性能,可得到重复的电池性能曲线;

2) 将燃料气体从纯氢切换到 H₂/CO 混合气体,直到电池性能稳定,记录电池性能曲线;

3) 将阳极燃料气体切换回纯氢,继续放电,直到电池性能稳定。

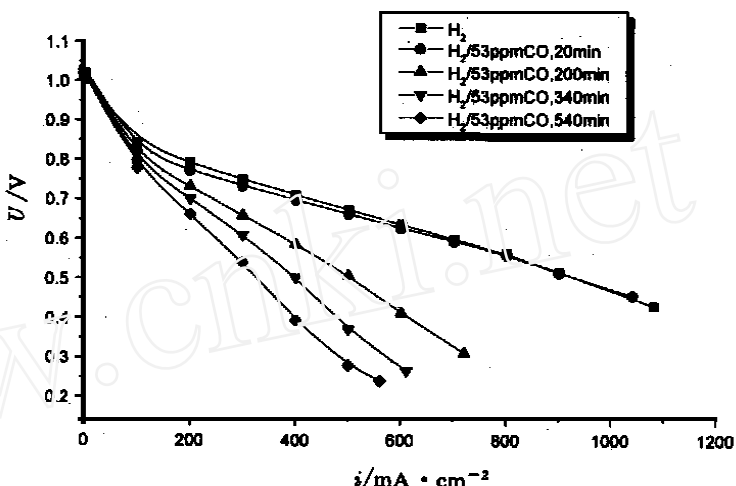


图1 质子交换膜燃料电池:以 Pt/C 为阳极催化剂,电池性能随 CO 通入时间的变化

Fig. 1 Performance of PEMFC in which Pt/C serves as anode electrocatalyst at different CO feed times

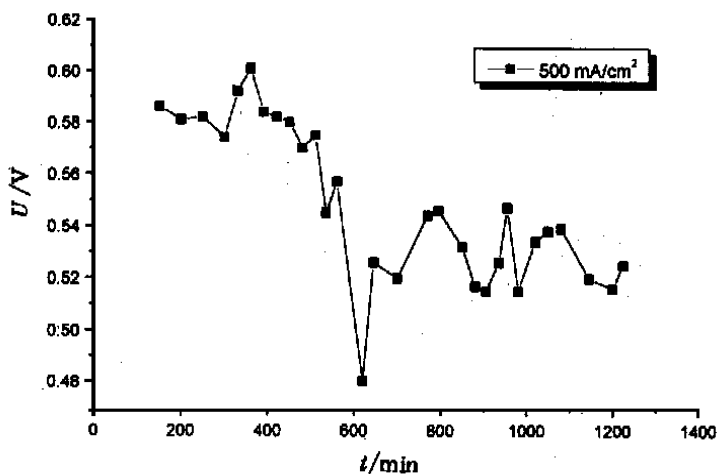


图2 质子交换膜燃料电池:以 Pt/C 为阳极催化剂, H₂/53 × 10⁻⁶ CO 为燃料气,电池电压随通气时间的变化

Fig. 2 Voltage change of PEMFC in which Pt/C serves as anode electrocatalyst when H₂/53 × 10⁻⁶ CO is fed

2 实验结果及讨论

2.1 CO 的通入时间对 电池性能影响

图 1 是以 Pt/C 为催化剂的质子交换膜燃料电池在引入 $H_2/53 \times 10^{-6}$ CO 混合气不同时间后的性能曲线. 从图 1 可见, 随着时间的增加, 电池性能持续下降. 这说明 CO 对电池的毒化作用需要一段时间. 由于 Pt 催化剂表面吸附了 CO, 其氧化 H_2 的催化活性位被 CO 占据, 导致电池的性能下降. 吸附在催化剂表面的 CO 量随通入时间的延长而迅速增加, 当 CO 在 Pt 表面达到吸附、脱附与氧化平衡时, 催化剂表面也达到了新的稳定状态, 此时的电池性能趋于稳定, 不再继续下降.

图 2 为以 Pt/C 为阳极催化剂, 电流密度为 500 mA/cm^2 , 在以 $H_2/53 \times 10^{-6}$ CO 为燃料气时电池电压随通气时间的变化情况, 在达到近似稳定状态后, 电池电压在一定范围内波动. 与以纯 H_2 作为燃料气相比较, 53×10^{-6} CO 的引入使得电池性能的波动幅度明显增加, 这说明在 Pt 催化剂表面可能有 CO 不断吸附与氧化脱附的过程, 造成电池电压的波动.

2.2 温度因素

图 3 与图 4 分别是以 Pt/C 与 PtRu/C 为阳极催化剂, 在不同温度下, 阳极通入 $H_2/53 \times 10^{-6}$ CO 后, PEMFC 达到稳定状态时的性能曲线, 从中可以看出, 电池的性能随温度的降低而下

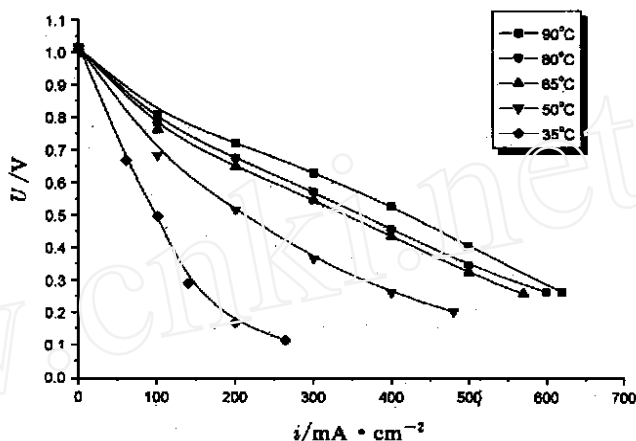


图 3 质子交换膜燃料电池: 以 Pt/C 为阳极催化剂, 以 $H_2/53 \times 10^{-6}$ CO 为燃料气, 不同温度下的电池性能变化

Fig. 3 PEMFC performance when Pt/C serves as anode electrocatalyst and $H_2/53 \times 10^{-6}$ CO is fed as fuel at different temperatures

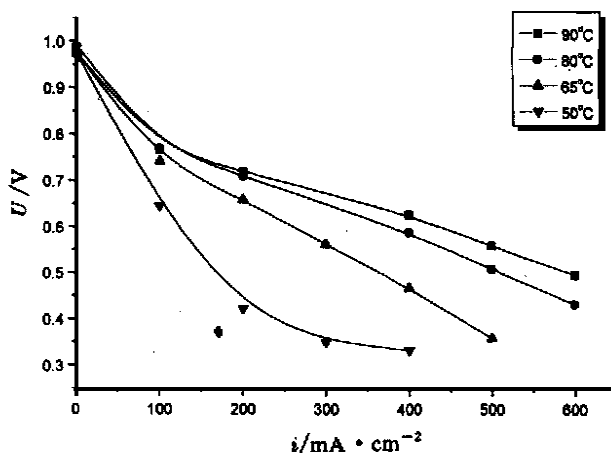


图 4 质子交换膜燃料电池: 以 PtRu/C 为阳极催化剂, $H_2/(53 \times 10^{-6})$ CO 为燃料气, 不同温度下的性能变化

Fig. 4 PEMFC performance when PtRu/C serves as anode electrocatalyst and $H_2/(53 \times 10^{-6})$ CO is fed as fuel at different temperatures

降.虽然温度对以纯 H₂ 为燃料气的 PEMFC 的性能也有影响,但 CO 对 Pt 催化剂的毒化作用在温度降低时更为显著.这是由于 CO 在催化剂表面的吸附是放热过程,而 CO 自催化剂表面的脱附是吸热过程,且吸附热大于脱附热.因此,温度越低,越不利于 CO 的脱附,CO 的毒化作用越严重.

2.3 CO 浓度的影响

图 5 是在分别通入纯氢、CO 浓度为 13×10^{-6} 、 33×10^{-6} 及 50×10^{-6} 的富氢气体后,PEMFC 系统稳定时的放电曲线.图 5 中,所有曲线的开路电压均相等.这说明电池开路电压是由 $H_2/2H^+$ 平衡决定的.随着 CO 浓度的升高,毒化作用愈严重,电池性能下降越明显.

2.4 恢复情况

表 1 是分别以 Pt/C 与 PtRu/C 为阳极催化剂的 PEMFC,电流密度稳定在 500 mA/cm^2 ,依次以纯 H₂、H₂/ 53×10^{-6} CO 为燃料,以及当阳极被 CO 毒化后,再用纯氢吹扫使电池性能恢复的电池电压比较.

表 1 电流密度为 500 mA/cm^2 不同燃料气时 PEMFC 电压比较

Tab. 1 Comparison of PEMFC voltages as 500 mA/cm^2 with different fuels

	纯 H ₂	H ₂ / 53×10^{-6} CO	纯 H ₂ 吹扫恢复后
Pt/C	0.673	0.346	0.664
PtRu/C	0.621	0.368	0.595

从表中的数据可见,经 CO 毒化后的阳极,再重新通入纯氢,电池性能基本可以恢复.这说明 CO 在 Pt 催化剂表面的吸附是可逆的,亦即吸附在催化剂表面的 CO 可被吹扫的置换下来,从而恢复了 Pt 原子对 H₂ 的活化功能.

2.5 Pt/C 与 PtRu/C 催化剂的比较

图 6 分别示出以 Pt/C 和 PtRu/C 为阳极电催化剂,以 H₂ 和 53×10^{-6} CO/H₂ 为阳极燃料气体的电池性能曲线.可以看出,当以纯 H₂ 为燃料时,以 PtRu/C 较以 Pt/C 为阳极催化剂的电池性能低,而在以 H₂/ 53×10^{-6} CO 为燃料的情况下,则前者较后者的电池性能下降幅度小些.这可以用 PtRu 合金中 Pt 与 Ru 的协同作用来解释^[9].CO 在 Pt 表面的吸附能力比 H₂ 强,

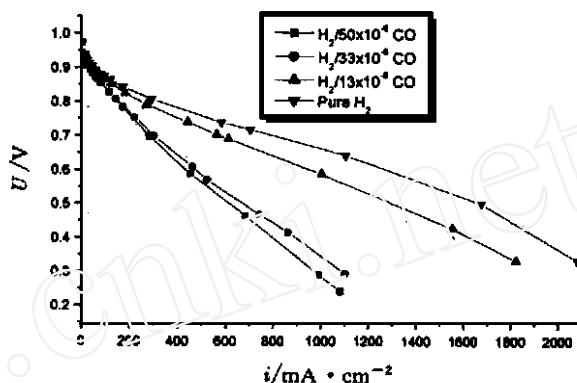
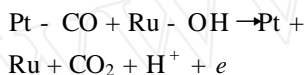


图 5 质子交换膜燃料电池:以 Pt/C 为阳极催化剂,燃料气不同浓度下 CO 的电池性能

Fig. 5 Performance of PEMFC in which Pt/C serves as anode electrocatalyst with different concentrations CO in fuel

混合气中含有 CO 时, CO 占据大量 Pt 活性位, 使得 Pt 对 H_2 的吸附能力降低. PtRu 催化剂中 Ru 可以分解 H_2O 形成 Ru-OH, 以提供活性氧原子. 活性氧原子与吸附在 Pt 表面的 CO 结合而生成 CO_2 , 因脱附而使 Pt 表面暴露, 恢复了 Pt 对 H_2 的氧化能力. 其反应为:



2.6 自制催化剂与商品催化剂抗 CO 性能的比较

本文制备了 PtRu/C (含 Pt 13.3%, 含 Ru 6.7%) 作为阳极催化剂, 分别以纯 H_2 和 $H_2/53 \times 10^{-6} CO$ 为阳极燃料气体, 以纯 O_2 为氧化剂, 考察了上述二种阳极催化剂的电池性能. 并与 Johnson-Matthey 公司出品的催化剂相比较, 结果如图 7 所示, 可以看出, 当以 $H_2/53 \times 10^{-6} CO$ 为燃料时, 由上述两种催化剂所构成的电池性能均有所下降, 但二者幅度甚为接近, 说明自制催化剂的抗 CO 能力已经接近 Johnson-Matthey 公司产品水平, 然其总体活性偏低, 尚需进一步优化制备条件.

3 结 论

CO 会导致质子交换膜燃料

电池中 Pt 催化剂中毒, 且电池性能随 CO 通入的时间而变化, 先是剧烈衰减, 然后趋于稳定, 但在稳定过程中性能仍有起伏, CO 吸附为吸热反应, 随着温度的提高, CO 的毒化作用减轻, 因而当燃料气含有 CO 时, PEMFC 应选择较高的操作温度; 随着 CO 浓度的提高, 中毒现象越明显; CO 在催化剂表面的吸附是可逆的, 经纯氢吹扫后, 可使电池性能基本恢复, PtRu/C 较 Pt/C 的抗 CO 中毒能力强. 本文自制的 PtRu/C 催化剂的抗 CO 性能已与商品催化剂接近, 但

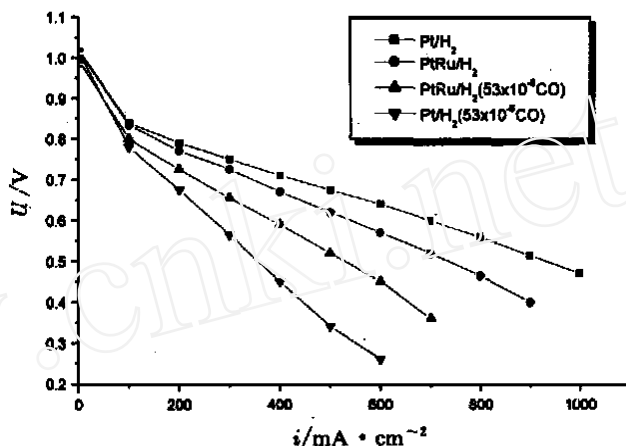


图 6 以 Pt/C 或 PtRu/C 为阳极催化剂, 以纯氢及 $53 \times 10^{-6} CO/H_2$ 为燃料的电池性能比较

Fig. 6 Comparison of Pt/C and PtRu/C anode PEMFC with pure hydrogen and $53 \times 10^{-6} CO/H_2$

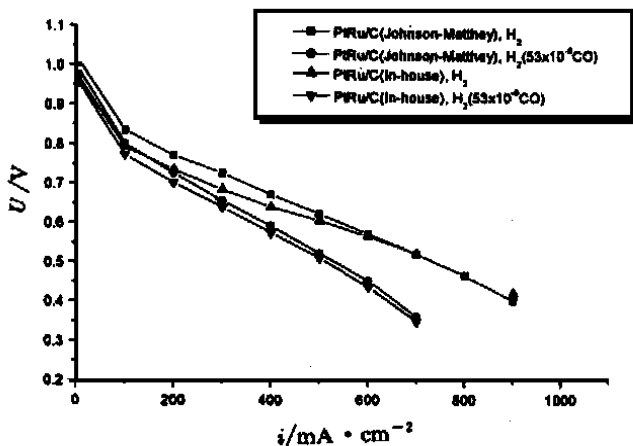


图 7 自制催化剂与 Johnson-Matthey 催化剂抗 CO 性能比较

Fig. 7 Comparison of CO tolerance of in-house electrocatalyst and Johnson-Matthey electrocatalyst

仍需进一步提高其活性.

Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cell with CO/ H₂ Fuel

YU Hong-mei ,HOU Zhong-jun ,YI Bao-lian ,BI Ke-wan ,
ZHANG Jing-xin ,LIN Zhi-yin ,HAN Ming

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

Abstract : Fuel of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) mostly comes from reformat, contains CO which will poison the fuel cell electrocatalyst. The effect of CO on the performance of PEMFC was studied in this paper. The results of the experiment show that when CO is fed in PEMFC, the cell voltage will be decreased violently, then it will become steady with some vibration. The poison will become more serious with higher CO content and weaker at higher temperature. The adsorption of CO on the electrocatalyst is reversible. The PtRu electrocatalyst is more suitable for the electrocatalysis of CO/ H₂ than Pt electrocatalyst.

Key words : Proton exchange membrane fuel cell , CO poison , Pt/ C , PtRu/ C

References :

- [1] Srinivasan S. Fuel cells for extraterrestrial and terrestrial applications[J]. J. Electrochem. Soc. , 1989 , 136(2) : 41C ~ 46C.
- [2] Prater K B. Polymer electrolyte fuel cells: A review of recent developments[J]. J. Power Sources, 1994 , 51 : 129 ~ 144.
- [3] Sishtla Chakravarty , Koncar Gerald , Platon Renato , et al. Performance and endurance of a PEMFC operated with synthetic reformat fuel feed[J]. J. Power Sources, 1998 , 71 , 249 ~ 255.
- [4] Bernardi Dawn M. Water balance calculations for solid-polymer-electrolyte fuel cells[J]. J. Electrochem. Soc. , 1990 , 137 , 3 : 344 ~ 3 : 350.
- [5] Borroni-Bird Christopher E. Fuel cell commercialization issues for light duty vehicle applications[J]. J. Power Sources, 1996 , 61 : 33 ~ 48.
- [6] Klaiber Thomas. Fuel cells for transport : can the promise be fulfilled ? [J]. J. Power Sources, 1996 , 61 : 61 ~ 69.
- [7] Oetjen H F , Schmidt V M , Stimming U , et al. Performance data of a proton exchange membrane fuel cell using H₂/ CO as fuel gas[J]. J. Electrochem. Soc , 1996 , 143 : 3 : 838 ~ 3 : 842.
- [8] Divisek J , Oetjen H F , Peinecke V , et al. Components for PEM fuel cell systems using hydrogen and CO containing fuels[J]. Electrochimica Acta , 1998 , 43 : 3 : 811 ~ 3 : 815.
- [9] Hubert A Gasteiger , Nenad M Markovic , Philip N Ross Jr. H₂ and CO electrooxidation on well-characterized Pt , Ru , and Pt-Ru. 2. Rotating disk electrode studies of CO/ H₂ mixtures at 62 °C [J]. J. Phys. Chem. , 1995 , 99 : 16 : 757 ~ 16 : 767.