

# 高性能质子交换膜燃料电池

于景荣 衣宝廉\* 韩 明 程晓亮 邵志刚 张景新

(中国科学院大连化学物理研究所燃料电池工程中心 大连 116023)

**摘要** 用全氟磺酸质子交换膜作为质子交换膜燃料电池(PEMFC)电解质,简化了水和电解质的管理.本文研究了该燃料电池质子交换膜厚度对电池性能影响;性能最佳的 Nafion 112 膜和低铂载量 E-TEK 电极组装的 PEMFC,最大输出功率高达  $0.95 \text{ W/cm}^2$ ;同时考察了电池的能量转换效率、E-TEK 电极中铂电催化剂利用率和电池的稳定性.

**关键词** 质子交换膜燃料电池,质子交换膜,能量转换效率,催化剂

PEMFC 具有高功率密度,高能量转换效率,低温启动,无污染等优点<sup>[1]</sup>,最有希望成为零排放汽车的动力源<sup>[2]</sup>.对 PEMFC 研究已成为目前电化学和能源科学领域里一个热点,许多发达国家都在投巨资发展这一技术.美国三大汽车公司(GM, Ford, Chrysler)在 DOE 资助下发展 PEMFC 电动汽车,德国的 Daimler-Benz、加拿大的 Ballard 和日本的 Toyota motor 等也在发展 PEMFC<sup>[3~6]</sup>电动汽车.

新型全氟磺酸质子交换膜的出现(如 Dupont 公司的 Nafion 系列膜, Dow 公司的 Dow 试验膜等)使发展高功率密度,高能量转换效率的 PEMFC 前景更为广阔.继 Nafion 117 之后, Dupont 公司相继推出了 Nafion 115、Nafion 112 膜.这些膜与 Nafion 117 膜结构相同,厚度逐渐变薄.在 PEMFC 中使用薄膜电解质是提高电池性能、降低成本的有效方法之一<sup>[7]</sup>,但不足之处是薄膜机械性能差,热压膜电极三合一技术难以掌握,电池稳定性有待考证.

本文通过单电池评价装置测试电池极化线( $V-I$ )方法,研究了不同厚度 Nafion 膜对电池性能影响;性能最佳的 Nafion 112 膜和低铂载量 E-TEK 电极组装的 PEMFC,在  $I = 2.1 \text{ A/cm}^2$ ,  $E_{\text{cell}} = 0.45 \text{ V}$  条件下能够稳定运行;依据电池  $V-I$  曲线计算了电池的能量转换效率;用循环伏安技术,测试了 E-TEK 电极中 Pt 电催化剂的利用率;通过固定电流密度,记录电池电压方式,对电池进行了短期(900 h)稳定性试验.

## 1 实验

### 1.1 膜电极三合一制备

电极使用碳布制作的 E-TEK(美国进口),其催化剂是 20 %Pt/C, Pt 含量为  $0.40 \text{ mg/cm}^2$ . 质子交换膜(PEM)使用美国 Dupont 公司出售的 Nafion 系列膜, Nafion 膜预处理方法见文献<sup>[8]</sup>,以除去表面的有机物和金属离子杂质.将 5 % Nafion 溶液(美国试剂公司)稀释 2~4 倍

本文 1999-04-21 收到; 国家科技部“九五”重大攻关项目和中国科学院“九五”特别支持项目

\* 通讯联系人

均匀地喷涂在电极催化层表面, Nafion 含量通过喷涂前后电极重量差值确定, 于室温晾干, 再于 80 ~ 100 °C 下烘 40 min, 即完成电极立体化步骤。

为了使电极中催化剂和电解质膜尽可能有效接触, 需采用热压技术以将电解质膜和电极粘合在一起, 从而有效地降低膜和电极之间接触电阻。制备方法是: 将两张喷有 Nafion 的电极分别置于预处理过的 Nafion 膜两侧, 催化层向 Nafion 膜, 在油压机中于 130 °C 热压, 先微施压力, 将膜内水排尽后, 再提高压力到 10 MPa, 热压 1 min, 迅速取出、冷却, 即制得膜电极三合一。

## 1.2 电池组装和评价装置工艺流程

质子交换膜燃料电池的结构见图 1 所示, 评价装置工艺流程图 2。

## 1.3 测试条件

电池极化曲线测试时, 外电路每调节到某一电阻, 停止 2 min, 待电流和电压稳定后, 记录结果。循环伏安测量仪器采用日本 HD 公司 104 型信号发生器和 NK 公司 DPGS-1 型恒电位仪。在 70 °C 下, 对几何面积 4 cm<sup>2</sup> 的单电池电极进行循环伏安测量, 工作电极通氢气, 对电极通氧气, 对电极同时也用作参比电极。电位扫描范围为 0.04 ~ 1.55 V, 扫描速率为 20 mV/s。E-TEK 催化剂的 TEM 照片由日本 JEOL 公司制造 JEM-1200EX 型电子显微镜拍摄。

## 2 结果与讨论

### 2.1 质子交换膜厚度对电池性能的影响

PEM 是 PEMFC 的重要组成部分之一, 其主要功能传递质子充当电解质。PEMFC 领域的研究广泛采用 Dupont 公司的 Nafion 膜, Nafion 系列结构相同, 厚度上有差异。分别用 Nafion 117 (175 μm)、Nafion 115 (125 μm) 和 Nafion 112 (50 μm) 膜与 E-TEK 电极组装的电池性能见图 3 所示。

若忽略传质的影响, 电池的电压  $E$  可以表示为<sup>[7]</sup>:

$$E = E_0 - b \log i - Ri \quad (1)$$

$$E_0 = E_r + b \log i_0 \quad (2)$$

$E_r$  是电池可逆电动势,  $i_0$  是氧还原反应交换电流密度,  $b$  是 Tafel 斜率,  $R$  是欧姆电阻, 当

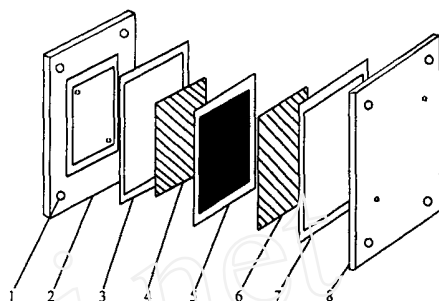


图1 质子交换膜燃料电池结构示意图  
Fig. 1 Schematic diagram of PEMFC structure  
1) alignment hole 2, 8) stainless steel block 3, 7) gasket 4, 6) current collector 5) M & E assembly

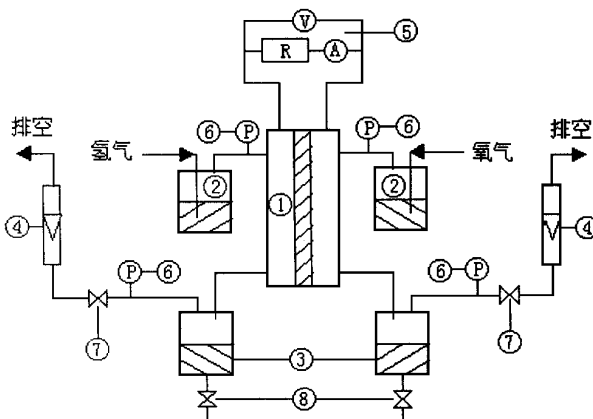


图2 质子交换膜燃料电池工艺流程图  
Fig. 2 Schematic diagram of PEMFC test station  
1) fuel cell 2) humidifiers 3) traps 4) flow meters 5) electrocircuit 6) pressure 7) gas valves 8) water valves

活化过电位和欧姆过电位占电势损失的主要部分时,极化曲线可以用方程(1)、(2)描述.由图3电池极化曲线,用非线性最小二乘法计算出式(1)、(2)中的参数  $E_0$ 、 $b$ 、 $R$  列表于1.

由图3和表1可知,在低电流密度下( $30 \text{ mA/cm}^2$ )三条曲线重叠,这表明  $E_0$  和  $b$  不受 PEM 性质影响,即 PEM 不影响电极中催化剂活性;在欧姆控制区使用 Nafion 112 膜的电极斜率  $R$  最小,电池性能也最好.其主要原因是:1)薄膜电池欧姆电阻降低;2)薄膜电池中

阴极电化学反应生成水向阳扩散速度加快,从而使质子交换膜内水分布均匀,含水量也增加,因此提高了膜的电导率<sup>[9,10]</sup>;3)使用薄膜改善了阴极性能,可以减小极化过电位<sup>[11]</sup>.试验结果表明:使用薄膜(Nafion 112)可以显著提高电池工作性能.

表1 不同 PEM 的膜电极的  $E_0$ 、 $b$ 、 $R$  值

Table 1 Values of  $E_0$ ,  $b$  and  $R$  of E-TEK electrode with various PEMs

EPM	$E_0/\text{V}$	$b/\text{V} \cdot \text{dec}^{-1}$	$R/\text{cm}^2$
Nafion 117	1.056	0.032	0.44
Nafion 115	1.048	0.030	0.39
Nafion 112	1.040	0.028	0.23

## 2.2 电池最大功率密度和能量转换率

图4示出 Nafion 112 膜与 E-TEK 电极组装的电池功率密度与电流密度变化曲线.由图可知,在  $2.1 \text{ A/cm}^2$  电流密度时,电池最大输出功率密度达到  $0.95 \text{ W/cm}^2$ ,其性能令人满意.

本文不考虑反应气体利用率和法拉第效率,采用 Gaggioli<sup>[12]</sup>定义电池能量转换效率:认为整个电池反应过程是在电池温度( $T_c$ )条件下等温反应,唯一的反应产物水从电极排出,电池中氢气和氧气发生

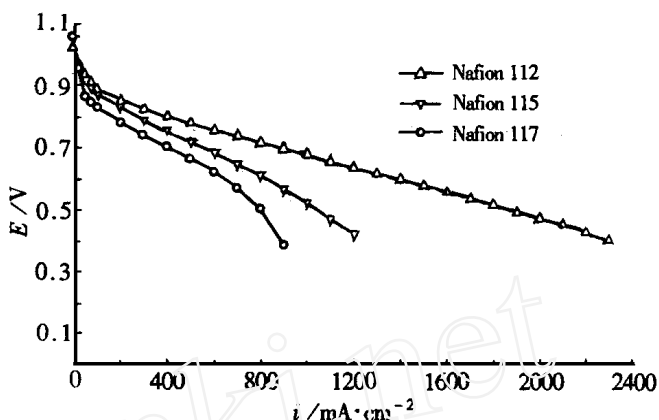


图3 质子交换膜厚度不同时 PEMFC 的电压~电流密度变化曲线  
Fig. 3 Cell potential vs. current density plots for PEMFC containing Nafion 117, Nafion 115 and Nafion 112.  
 $T_{\text{cell}} = 80^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{H}_2} = T_{\text{O}_2} = 90^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2} = 0.3 \text{ MPa}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 0.5 \text{ MPa}$

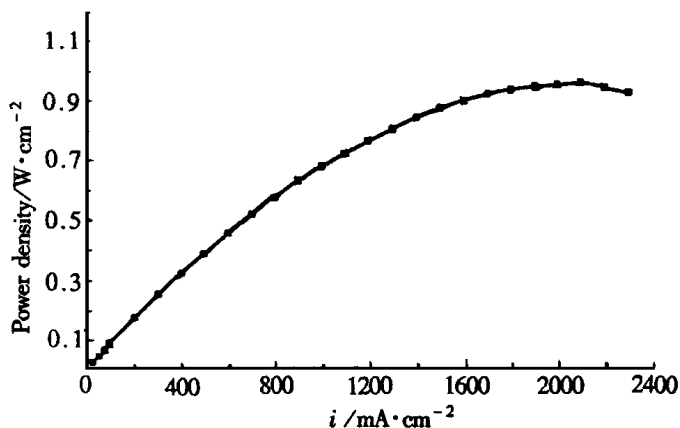


图4 Nafion 112 膜和 E-TEK 电极组装的 PEMFC 功率密度与电流密度变化曲线  
Fig. 4 Cell power density vs. current density plot for PEMFC using Nafion 112 and E-TEK electrode.  
The operation conditions of cell is the same as those of Fig. 3

两电子反应 ( $\text{H}_2^{\text{g}, \text{T}_c} + 1/2\text{O}_2^{\text{g}, \text{T}_c}$   
 $\text{H}_2\text{O}^{\text{l}, \text{T}_c}$ ), 电池能量转化率  $= n F$   
 $V / G$ ,  $V$  是电池电压,  $F$  是法拉第  
 常数 ( $96487 \text{ C/mol}$ ),  $n = 2$ ,  $G$  是  
 电池化学反应的 Gibbs 自由能变化。  
 通过热力学计算, 此反应在 80 °C 时  
 Gibbs 自由能变化  $G = 228.8 \text{ kJ/}$   
 $\text{mol}$ 。图 5 是电池能量转化效率与电  
 池功率密度变化曲线。由图可知,  
 Nafion 112 膜与 E-TEK 电极组装的  
 PEMFC, 若在  $0.9 \sim 0.5 \text{ W/cm}^2$  功率  
 密度区域工作, 其能量转换效率约为  
 $46\% \sim 62\%$ 。

### 2.3 催化剂利用率

利用循环伏安技术测试燃料电  
 池气体扩散电极中催化剂电化学活  
 性表面积已有文献报道<sup>[13,14]</sup>。图 6  
 示出催化层表面喷涂  $0.9 \text{ mg/cm}^2$  聚

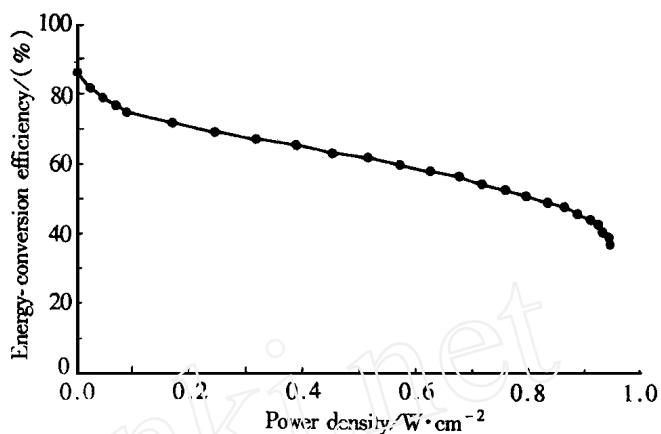


图 5 Nafion 112 膜和 E-TEK 电极组装的 PEMFC 能量转换效率与功率密度变化曲线

Fig. 5 Plot of energy-conversion efficiency as a function of power density for PEMFC using Nafion 112 and E-TEK electrode.

The operation conditions of the cell is the same as those of Fig. 3

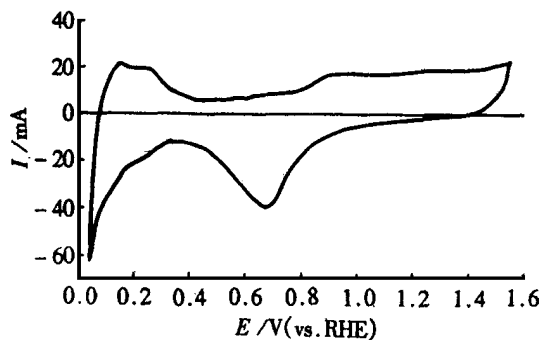


图 6 E-TEK 电极循环伏安图

Fig. 6 Cyclic voltammogram of E-TEK electrode at the sweep rate of  $20 \text{ mV/s}$



图 7 E-TEK 催化剂的 TEM 照片

Fig. 7 The TEM micrograph of E-TEK Pt/C catalyst

合物电解质 Nafion 的 E-TEK 电极循环伏安图,与光滑铂催化剂在液态酸溶液中循环伏安图相似[15]. 通过数学积分法,用氢脱附峰区域总电量减去阳极双电层电量即计算得氢脱附库仑电量,假设单层原子氢脱附电量为  $220 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [16],因此可测试出 E-TEK 电极中 Pt 催化剂电化学活性比表面积为  $46 \text{ m}^2/\text{g}$ . E-TEK 催化剂的 TEM 照片见图 7, Pt 催化剂粒径约为  $2.3 \text{ nm}$ ,查表得 Pt 催化剂密度为  $21.4 \text{ g}/\text{cm}^3$ ,认为 Pt 粒子是球形,可计算得 Pt 催化剂比表面积是  $122 \text{ m}^2/\text{g}$ . 因此可计算得:

Pt 催化剂利用率:

$$46/122 \times 100\% = 37.7\%$$

此利用率比文献报道的使用 Pt/C 或高 Pt 载量电极中催化剂利用率明显提高[7,16].

## 2.4 电池稳定性试验

电池稳定性是推动 PEMFC 商品化的决定性因素之一. 图 8 是对 Nafion 112 膜和 E-TEK 电极组装的 PEMFC 的稳定性试验结果,电池电流密度分别固定在  $0.5 \text{ A}/\text{cm}^2$ 、 $1.0 \text{ A}/\text{cm}^2$  和  $1.5 \text{ A}/\text{cm}^2$ ,记录电池电压随时间变化曲线. 为了模拟电池实际工作状态,电池每天启动到 80 后,工作 10 h 关闭,第二天重新启动. 对电池进行 900 h 稳定性试验后,将膜电极三合一从电池评价装置取出,外表无损坏,膜和电极之间结合紧密. 试验表明:电池性能稳定性良好,在 900 h 内未见电池性能下降,微小范围偏差可能与温控器控制的温度波动或气体不纯等因素有关.

## 3 结 论

1. 采用薄膜(Nafion 112)可以降低电池内阻,显著提高电池性能.

2. Nafion 112 膜与 E-TEK 电极组装的 PEMFC,在  $T_{\text{cell}} = 80$ ,  $P_{\text{H}_2}/P_{\text{O}_2} = 0.3/0.5 \text{ MPa}$  条件下操作,最大输出功率密度高达  $0.95 \text{ W}/\text{cm}^2$ ,在  $0.9 \sim 0.5 \text{ W}/\text{cm}^2$  功率密度区域内,其能量转换率约为  $46\% \sim 62\%$ .

3. E-TEK 电极中 Pt 电催化剂利用率约为  $37.7\%$ .

4. Nafion 112 膜与 E-TEK 电极组装的 PEMFC 具有良好的使用寿命和稳定性.

致谢:作者在论文实验过程中得到大连化物所燃料电池工程中心曲天锡、林志银和毕可万等同志的热情帮助和指导,谨此表示衷心感谢.

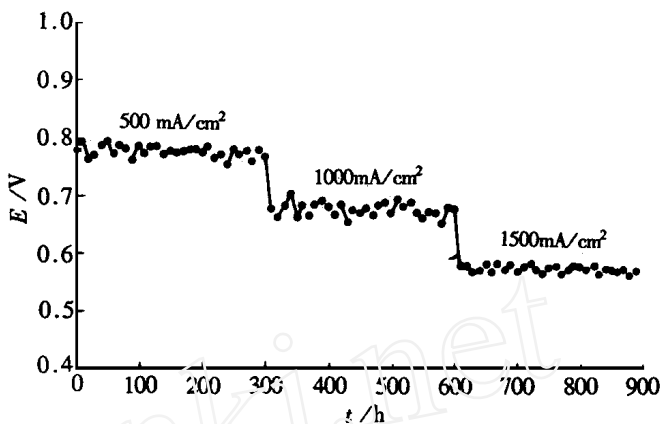


图 8 Nafion 112 膜和 E-TEK 电极组装的 PEMFC 稳定性考证曲线

Fig. 8 Steady-state potential for PEMFC using Nafion 112 and E-TEK electrode at various densities.

The operation conditions of the cell is the same those as those Fig. 3

# High Performance Proton Exchange Membrane Fuel Cells

Yu Jingrong Yi Baolian\* Han Ming

Cheng Xiaoliang Shao Zhigang Zhang Jingxin

(FC R & D Center, Dalian Inst. of Chem. Phys., Chinese Academy of Sci., Dalian 116023)

**Abstract** Proton-exchange membrane fuel cells (PEMFC) using a perfluorosulfonic acid proton exchange membrane as an electrolyte can simplify water and electrolyte management. In this paper, the effects of thickness of PEM on the performance of PEMFC were studied. The Nafion-112 PEM and low platinum loading E-TEK electrode yielded very high power density, of the order of  $0.95 \text{ W/cm}^2$ . The energy-conversion efficiency, the degree of platinum utilization and stability for PEMFC using Nafion 112 and E-TEK electrode were also investigated.

**Key words** Proton-exchange membrane fuel, Proton-exchange membrane, Energy-conversion efficiency, Catalyst

## References

- 1 Srinivasan S. Fuel cells for extraterrestrial and terrestrial applications. J. Electrochem. Soc., 1989, 136:41c
- 2 Appleby A.J. Recent developments and applications of the polymer fuel cell. Phil. Trans. R. Soc. Land. A, 1996, 354:143
- 3 Christopher E, Borroni-Bird. Fuel cell commercialization issues for light duty vehicle applications. J. Power Sources, 1996, 61:33
- 4 Thomas, Klaiber. Fuel cells for transport: can the promise be fulfilled? J. Power Sources, 1996, 61:61
- 5 Prater K.B. Polymer electrolyte fuel cells a review of recent developments. J. Power Sources, 1994, 51:129
- 6 Prater K.B. Solid polymer fuel cell developments at Ballard. J. Power Sources, 1992, 37:181
- 7 Murphy O.J., Hitchens G.D., Manko D.J. High power density proton exchange membrane fuel cells. J. Power Sources, 1994, 47:353
- 8 徐洪峰. 质子交换膜燃料电池研究[博士论文]. 大连:中国科学院大连化物所, 1997-05
- 9 葛善海, 衣宝廉, 徐洪峰. 质子交换膜燃料电池水传递模型. 化工学报, 1999, 50(1):39
- 10 Jr. Zawodzinski T.A., Derouin C., Radzinski et al. Water uptake by transport through Nafion 117 membrane. J. Electrochem. Soc., 1993, 140:1041
- 11 Watanabe M., Sakairi K., Inoue M. An effect of proton conductivity in electrolyte membranes on cathode performances at polymer electrode fuel cell. J. Electroanal. chem., 1994, 375:L415
- 12 Miachon S., Aldebert P. Internal hydration  $\text{H}_2/\text{O}_2$  100  $\text{cm}^2$  polymer electrolyte membrane fuel cell. J. Power

Sources,1995 ,56 :31

- 13 Watanabe M ,Tomikawa M ,Motoo S. Experimental analysis of the reaction layer structure in a gas diffusion.J. Electroanal. chem. ,1985 ,95 :81
- 14 Watanabe M ,Makita K ,Usami H et al . New preparation method of a high performance gas diffusion electrode working at 100 % utilization of catalyst clusters and analysis of the reaction layer.J. Electroanal. chem. ,1986 , 197 :195
- 15 Burkd D ,Roche M B C. Hydrous oxide formation on platinum - A useful route to controlled platilization.J. Electroanal. chem. ,1984 ,164 :315
- 16 Ticianelli E A ,Derouin C R ,Srinivasan S. Localization of platinum in low catalyst loading electrodes to attain high power densities in SPE fuel cells.J. Electroanal. chem. ,1988 ,251 :275