

研究简报 ·

## 可逆式再生氢氧燃料电池初步研究

邵志刚\* 衣宝廉 韩 明

(中国科学院大连化学物理研究所 大连 116023)

再生氢氧燃料电池(RFC)是一种将水电解技术与氢氧燃料电池技术相结合的可充放电池,使  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{电能}$  与其逆过程得以循环进行,换言之,氢氧燃料电池的燃料氢气和氧化剂氧气可通过水电解技术得以“再生”,起到蓄能作用。

RFC主要用于航天领域,与目前应用的 Ni-Cd, Ni-H<sub>2</sub> 电池相比,具有更高的比能量及比功率;使用中无自放电;而且不受放电深度及电池容量的限制;产生的高压 H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 可作为空间站及卫星的姿态控制及环境控制,是一种具有广阔发展前途的新型储能电池<sup>[1]</sup>。其中最先进的形式为可逆式<sup>[2,3]</sup>,可逆式 RFC 的电池可以燃料电池模式或电解模式工作,将原先的燃料电池与水电解池以一个双效电池替代,减轻了系统重量,提高了系统的可靠性和系统比能量。

可逆式 RFC 按电介质特性可分为石棉膜碱性再生氢氧燃料电池(ARFC)和质子交换膜型再生氢氧燃料电池(PEMRFC)。

PEMRFC 除具备一般 RFC 的优点外,还可以低温起动,无电解质腐蚀问题,对环境没有污染以及具有高的能量效率和高的功率密度,近年来,由于质子交换膜燃料电池发展很快,各国都把研究重点转向 PEMRFC。为了能够跟踪国际最新研究成果,为我国未来空间站提供大功率电源,我们开展了质子交换膜再生氢氧燃料电池研究。

### 1 实验部分

#### 1.1 催化剂的制法

铂催化剂使用甲醛还原法<sup>[4]</sup>制备,二氧化铈催化剂使用硝酸钠法<sup>[5]</sup>制备。

#### 1.2 电极的制备

PEMRFC 电极是典型的多孔气体扩散电极,电极由扩散层和催化层两部份构成。扩散层由碳纸(或碳布)和防水剂聚四氟乙烯(PTFE)组成,起支撑、气体分布及集流作用。催化层由电催化剂(氢电极为铂黑或碳载铂,氧电极为双效氧催化剂)、PTFE 和质子导体即全氟磺酸离子交换树脂(Nafion 溶液)组成,是电化学反应的场所。

电极的制备过程为:扩散层采用碳纸,氢电极用纯 Pt 作催化剂,铂载量为  $4 \text{ mg/cm}^2$ ;氧电

本文 1998-02-23 收到,1998-05-20 收到修改稿

\* 通讯联系人

极用纯 Pt 或 60 %Pt + 40 %IrO<sub>2</sub> 作催化剂,用量为 6 mg/cm<sup>2</sup>,采用沉积法制得催化层,其中 PTFE 含量为 10 %,在氮保护下 340 ℃ 焙烧 5 min. 将 5 %Nafion 溶液(美国试剂公司出售)稀释 3~5 倍,均匀地喷在电极表面,电极中 Nafion 含量为 0.5 mg/cm<sup>2</sup> 左右,于室温下晾干,再于 80~100 ℃ 下烘 40 min,即完成立体化步骤。

为了使电极中催化剂和电解质膜尽可能有效地接触,需采用热压将电极与电解质膜复合在一起,从而有效地降低活化过电位和欧姆电阻,具体办法是将上述两张涂有 Nafion 的电极分别置于预处理过的质子膜 Nafion 117 两侧,催化层面向质子膜,将这一电极与膜的组合置于两不锈钢板之间,固定好,然后先将热压机温度升至 130 ℃ 左右后,再放入装有电极的不锈钢板,微施压力,约 1 min 等膜内水排尽后,提高热压机至 10 MPa,热压 1 min,迅速取出电极与电解质膜组件,冷却。这样就得到了一个氢电极、氧电极和电解质膜构成的三合一电极。

### 1.3 工艺流程

图 1 为 PEMRFC 工艺流程图。

当 PEMRFC 作为燃料电池模式工作时,氢气和氧气经减压后通过各自的增湿器增湿后进入电池,电化学反应产物水随着尾气排出电池,尾气经冷却、气水分离后气排空,水经收集后排放。电池和两个增湿器的温度分别由温度自动控制器控制,外电路系统接可变电阻器以控制电流输出。当 PEMRFC 作为电解池模式工作时,用泵将蒸馏水从氧电极一侧打入电池,通过外加直流电源供电电解,产生的氢气、氧气通过三通截止阀排空。

电池的结构如图 2 所示,将三合一组件的两侧各放一张或数张金网,网的作用是收集电流,为水提供通道。密封垫片为聚四氟乙烯垫片或橡胶垫片,两块极板为不锈钢板。

## 2 结果与讨论

可逆式 PEMRFC 的电极需要具有双效性,这就要求电极催化剂具有双效性,即

既能催化燃料电池反应,又能催化电解反应。对氢电极而言,铂催化剂是目前应用最好的双效氢催化剂,它既对氢的还原具有良好的催化活性,又对氢的氧化有良好的催化性能。对于氧电极催化剂,要实现溶氧和析氧功能统一,则电极催化剂、担体必须是化学稳定的。因为析氧时,新生态氧的氧化性很强,要求催化剂必须是能耐氧化的、具有双效活性的、高比表面的电子导体。双效氧电极催化剂是目前国际上研究的重点。为了制得双效氧电极催化剂,我们对可能具

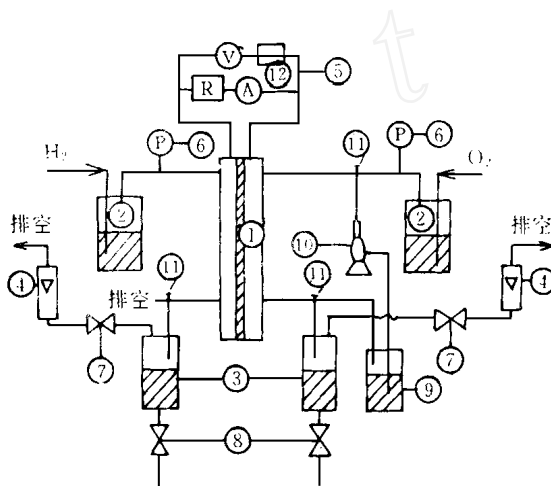


图 1 PEMRFC 工艺流程图

Fig. 1 Schematic diagram of PEMRFC test station

- 1) Fuel cell and electrolyser 2) Humidifier 3) Trap
- 4) Flow meter 5) Electrocircuit 6) Pressure meter
- 7) Gas valve 8) Water valve 9) Water tank
- 10) Magnetic pump 11) Three-way valve
- 12) Power source

有双效催化活性的化合物,如贵金属单质、富铅化合物、钙钛矿型化合物等进行了选择<sup>[6]</sup>,发现 60w %Pt + 40w %IrO<sub>2</sub> 具有良好的双效催化活性,其中 Pt 主要催化氧气还原反应,IrO<sub>2</sub> 主要催化氧气发生反应.图 3 显示用 Pt 作为双效氢电极催化剂,碳纸为扩散层,采用 Nafion 117 膜,分别用 Pt 和 60w %Pt + 40w %IrO<sub>2</sub> 作为双效氧电极催化剂,PEMRFc 在电解模式和燃料电池模式工作时的性能.从中可以看出,用 60 w % Pt + 40 w % IrO<sub>2</sub> 作为双效氧电极催化剂,比用纯 Pt 作为双效氧电极催化剂,在不降低燃料电池性能的情况下,可降低电解电压 0.2 V,说明 60 w % Pt + 40 w % IrO<sub>2</sub> 催化剂能够有效降低氧析出的极化电位,而不降低燃料电池性能.

PEMRFc 的循环性能如图 4 所示,在 200 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下,PEMRFc 以燃料电池形成、电解形式运行五次后,电解、电池电压都有所变化,电解电压开始为 1.904 V,经过五次循环后增加到 1.936 V,增加了 32 mV,电池电压开始为 0.752 V,经过五次循环后衰减到 0.682 V,降低了 70 mV.电池性能衰减很大,我们将电池拆开后发现,氧电极一侧扩散层的防水性能下降.氧电极在运行前,蒸馏水在其扩散层上成珠状分布,扩散层疏水性能较大,经五次循环后,蒸馏水在其扩散层上成膜状分布,扩散层防水性能下降.需要寻找新的扩散层.

### 3) PEMRFc 多次循环后伏安曲线变化

为了研究 PEMRFc 多次循环后性能变化原因,我们测定了 PEMRFc 多次循环后伏安曲线,如图 5 所示.从图中可以看出,在电流密度大于 200 mA/cm<sup>2</sup> 时,电池性能衰减较快,电解性能衰减较小.在大电流密度下,V-i 曲线的斜率增加,说明电池

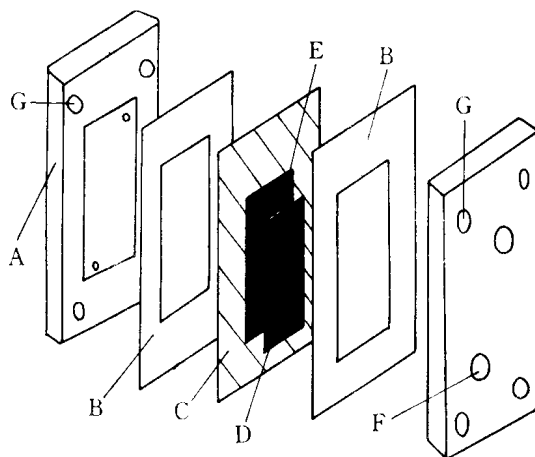


图 2 质子交换膜再生氢氧燃料电池的组装图

Fig. 2 the structure of PEMRFc

- A) Stainless steel block B) Teflon gasket  
C) Membrane D) Hydrogen electrode  
E) Oxygen electrode F) Gas ports  
G) Alignment hole

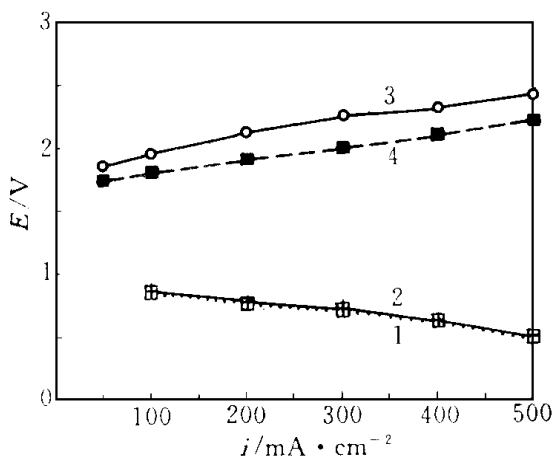


图 3 双效氧电极催化剂对 PEMRFc 性能的影响

Fig. 3 The effect of bifunctional catalyst of oxygen electrode on the performance of regenerative proton exchange membrane fuel cell

Fuel cell mode:  $P_{O_2} = 0.2 \text{ MPa}$ ,  $P_{H_2} = 0.1 \text{ MPa}$ , 85 °C, 1) Pt, 2) 60 % + 40 % IrO<sub>2</sub>

Electrolysis mode: ambient pressure, 85 °C, 3) Pt, 4) 60w %Pt + 40w %IrO<sub>2</sub>

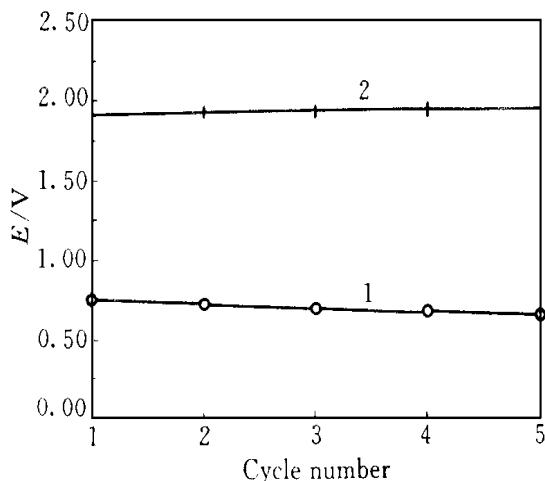


图4 PEMRFC在200 mA/cm<sup>2</sup>电流密度下的循环性能

Fig. 4 The cycle performance of PEMRFC at 200 mA/cm<sup>2</sup>

1) Fuel cell mode:  $P_{O_2} = 0.2$  MPa,  $P_{H_2} = 0.1$  MPa, 85

2) Electrolysis mode: ambient pressure, 85

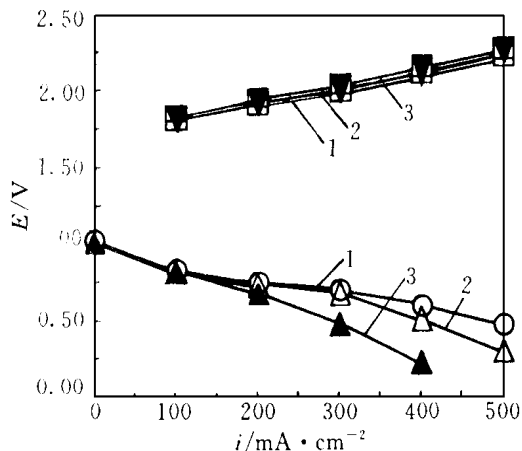


图5 PEMRFC多次循环的伏安曲线变化

Fig. 5 The performance change of PEMRFC after three cycle

Fuel cell mode:  $P_{O_2} = 0.2$  MPa,  $P_{H_2} = 0.1$  MPa, 85

Electrolysis mode: ambient pressure, 85

cycle number: 1, 2, 3

的内阻增加. 在大电流密度下, 电池内反应一般为扩散控制, 电池的内阻增加, 说明扩散层阻力增大. 如前所述, 由于多次循环后, 氧电极一侧扩散层的防水性能下降, 使得氧气进入电池内部的扩散阻力增加, 电池性能下降. 所以氧电极扩散层的稳定性是影响氧电极稳定性的主要因素, 需要进一步改进氧电极扩散层结构. 现在所用扩散层为碳纸, 具有以下缺点: 1) 强度不够, 易碎, 多次循环后, 电极易淹, 增加了氧气进入电池内部的扩散阻力, 使电池性能下降; 2) 为了增加电极的防水性, 加入 PTFE, 增加了扩散层的电阻, 降低了电池电压, 增加了电解电压; 3) 由于碳纸本身致密, 孔小, 使催化剂不能牢固地粘在其上, 多次循环后, 易脱落. 我们准备用厚度更小, 孔更大的碳布代替碳纸, 改善氧电极的扩散层, 提高氧电极的性能.

### 3 结 论

1) Pt、IrO<sub>2</sub> 混合物可作为双效氧电极催化剂, 其中 Pt 主要催化氧气还原, IrO<sub>2</sub> 主要催化氧气发生.

2) 以纯 Pt 为氢电极, 碳纸为扩散层, 采用 Nafion 117 膜, 用 60 w % Pt + 40 w % IrO<sub>2</sub> 代替 Pt 作为双效氧电极催化剂后, 在保持电池性能不变的情况下, 电解电压降低 0.2 V.

3) 现制 PEMRFC 在 200 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下, 经过五次循环后电池性能衰减, 主要原因是氧电极一侧扩散层的防水性能下降所致.

4) 氧电极扩散层结构是影响 PEMRFC 性能稳定的主要因素.

## Primary Research of Reversible Proton Exchange Membrane Regenerative Fuel Cells

Shao Zhigang\*      Yi Baolian      Han Ming

(*Dalian Inst. of Chem. Phys., CSC, Dalian 116023*)

**Abstract** In this paper, we report the results of our studies on regenerative proton exchange membrane fuel cell (RPEMRF) catalysts, electrode preparation and their performances. The Pt catalyst for the oxygen electrode was replaced by 60 w % Pt + 40 w % IrO<sub>2</sub> which reduces polarization by 0.2 V in a polymer proton exchange membrane fuel cell. The cycle performance of RPEMRF was found to be mainly effected by the stability of the diffusion layer of bifunctional oxygen electrode.

**Key words** Regenerative fuel cell, Proton exchange membrane, Reversible, Bifunctional oxygen electrode

### References

- 1 衣宝廉等. 再生氢氧燃料电池 (FRC) 跟踪研究 (一)、(二)、(三), 中科院大连化学物理研究所内部资料, 1996
- 2 Baldwin R, Pham M. Hydrogen oxygen protonexchange membrane fuel cells and electrolyzers. J. Power Sources, 1990, 29: 399~412
- 3 Baron F. European space agency fuel cell. J. Power Sources, 1990, 29: 207~221
- 4 Gner J, Parry J M, Smith S M. Preparation of platinum Black for Anodic hydrocarbon oxidation. Fuel Cell Systems - , 1969: 151~161
- 5 Adams R, Shriner R L. Platinum oxide as a catalyst in the reduction of organic compounds. J. Am. Chem. Soc., 1923, 45: 2 171~2 179
- 6 邵志刚, 衣宝廉. 可逆式再生氢氧燃料电池双效氧电极初步研究. 空间站技术学术交流会论文集, 1997: 362