

质子交换膜燃料电池的研究

葛善海* * 衣宝廉* 徐洪峰 韩 明 邵志刚

(中国科学院大连化学物理研究所 大连 116023)

摘要 通过测定电压~电流密度曲线等方法研究质子交换膜燃料电池的电极参数,构造了 $E_{\text{cell}} = 0.7 \text{ V}$, $I = 0.55 \text{ A/cm}^2$ 并能够稳定运行的燃料电池.改进电池的电极结构,研究了各种操作条件如温度、压力、增湿情况、尾气流量等对电池性能的影响.

关键词 质子交换膜,燃料电池,电极

质子交换膜燃料电池(PCMFC)是继碱性燃料电池(AFC)、磷酸燃料电池(PAFC)、熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)和固体氧化物燃料电池(SOFC)而发展起来的第五代燃料电池. PEMFC的电极多孔气体扩散电极,以纯铂或碳载铂作电催化剂,电解质为全氟磺酸型固体聚合物,氢气为燃料,氧气或空气为氧化剂.由于PEMFC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^[1],PEMFC最有希望成为电动汽车的动力源^[2],从本世纪八十年代起,包括美国、加拿大、日本等许多发达国家竞相开展PEMFC的研究工作^[3~8].本文简介了我们的PEMFC研究结果.

1 实 验

1.1 电池的组装

质子交换膜燃料电池的结构如图1所示,膜、电极三合一组件的两侧各放一张或数张经憎水化处理的拉伸钛网或镍网,网的作用是搜集电流.垫片为聚四氟乙烯垫片或橡胶垫片,两块极板为不锈钢板.

1.2 工艺流程

质子交换膜燃料电池工作的工艺流程如图2所示:氢气和氧气经减压后进入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排空,水经搜集后排放,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.作电池的循环伏安实验时,外电路系统可与微机连接,微机将自动记录电池的循环伏安曲线,微机同样可以记录在稳定电流下,电池电压变化情况.

2 实验结果与讨论

本文 1997-07-21 收到,1997-09-30 收到修改稿

* 通讯联系人; * *现在大连理工大学化工学院

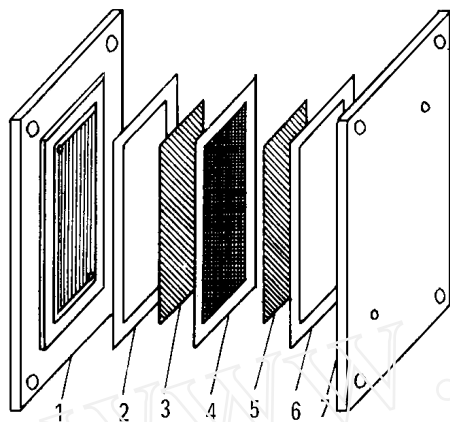


图 1 质子交换膜燃料电池结构示意图

Fig. 1 Schematic of PEMFC structure

- 1) anode plate, 2,6) gasket, 3,5) current collector, 4) M & E assembly, 7) cathode plate

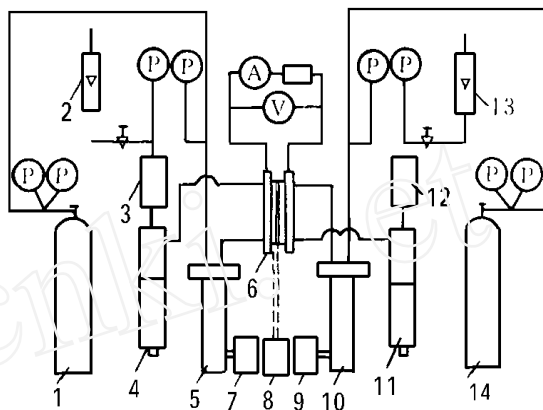


图 2 质子交换膜燃料电池工艺流程图

Fig. 2 Schematic diagram of PEMFC test station

- 1) hydrogen cylinder, 2,13) flow meter, 3,12) tube filled with silica-gel, 4,11) trap, 5,10) humidifier, 6) cell, 7,8,9) temperature controller, 14) oxygen cylinder

2.1 质子膜、电极对电池性能的影响

(1) 质子交换膜对电池性能的影响

质子交换膜具有双重功能:电解质、隔膜。分别用 HFC 膜、上海有机所生产的膜和 Nafion-117 膜组装的电池性能如图 3 所示,其铂含量为 4 mg/cm^2 ,如图,以 HFC 膜、上海有机所膜组装的电池性能明显不如 Nafion-117 膜所组装的电池性能,原因即在于这两种膜的质子导电性不好。

(2) 电极层对电池性能的影响

电化学反应所需反应气通过多孔扩散层传递到催化层,电化学反应产物水也通过多孔扩散层传递到气室中。由于扩散层所担负的作用,要求它有一定的机械强度,良好的导电性,比较大的孔隙率;尽可能地薄,并有一定的憎水性以保证气体在气相中进行扩散。图 4 示出扩散层分别用滚压的黑膜、经憎水化处理的国产碳纸或经憎水化处理的进口石墨碳纸作成的电池的极化曲线,催化剂含量为 4 mg/cm^2 。由图中可以看出,以石墨碳纸为扩散层的电池性能比以滚压黑膜及国产碳纸为扩散层的电池性能好得多,石墨碳纸的孔隙率大、孔径大、憎水性好,有利于排水和气相传质,而滚压黑膜不仅孔隙率小、孔径小、憎水性也差。

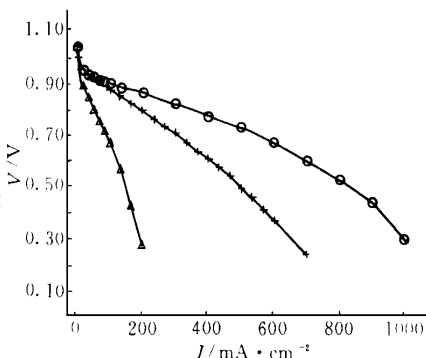


图 3 质子膜类型不同时 PEMFC 电池的电压 ~ 电流密度曲线

Fig. 3 Cell potential vs. current density plots for PEMFC with different membrane

○) Nafion membrane, +) Exchange membrane made by Shanghai Inst. of Organic Chem, △) HFC

$T_{\text{cell}} = T_{\text{H}_2} = T_{\text{O}_2} = 353 \text{ K}$, $a = 1.5$, $c = 2.0$, $p_a = 0.4 \text{ Mpa}$, $p_c = 0.6 \text{ Mpa}$

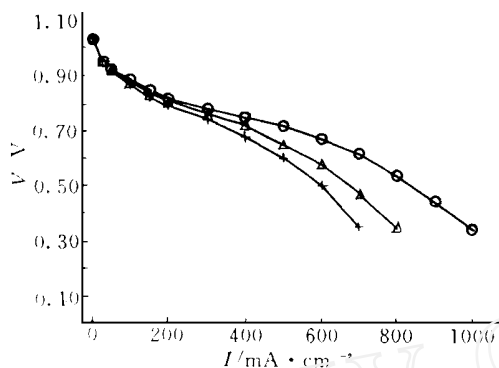


图4 扩散层材料不同时电压~电流密度曲线

Fig. 4 Cell potential vs. current density plots having different diffusion layers

o) graphite carbon paper, Δ) carbon paper made in China, +) rolled carbon black paper

$T_{\text{cell}} = T_{\text{H}_2} = T_{\text{O}_2} = 353 \text{ K}$, $a = 1.5$,

$c = 2.0$, $p_a = 0.4 \text{ Mpa}$, $p_c = 0.6 \text{ Mpa}$

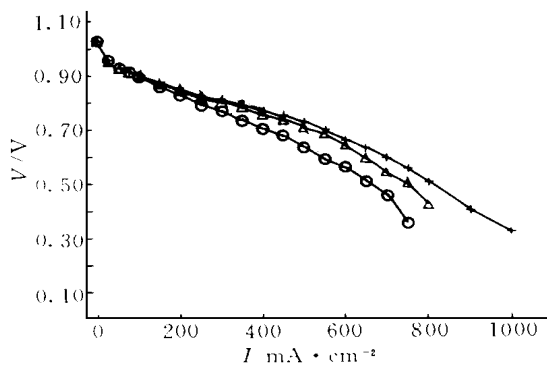


图5 催化剂含量不同时 PEMFC 的电压~电流密度曲线

Fig. 5 Cell potential vs. current density plots for electrode having different catalyst contents

+) Pt 6 mg/cm^2 , Δ) Pt 4 mg/cm^2 , o) Pt 2 mg/cm^2 ,

$T_{\text{cell}} = T_{\text{H}_2} = T_{\text{O}_2} = 353 \text{ K}$, $a = 1.5$,

$c = 2.0$, $p_a = 0.4 \text{ Mpa}$, $p_c = 0.6 \text{ Mpa}$

(3) 电极催化层对电池性能的影响

a) 催化剂含量的影响

电极的催化层由铂、PTFE和 Nafion 所构成. 图 5 为催化剂含量不同时电池的极化曲线, Nafion 量为 0.6 mg/cm^2 , PTFE 占铂的分率均为 10%. 由实验可以看出, 随着铂含量的提高, 电池的性能越来越好, 但是, 铂含量为 4 mg/cm^2 的电极与铂含量为 6 mg/cm^2 的电极基本相同, 从节约催化剂的角度看, 当采用 4 mg/cm^2 的电极为宜

若忽略传质的影响, 电池的电压 E 可以表示为^[3]

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

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

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_i 是欧姆电阻, 当活化过电位 (主要是氧还原过电位) 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. 据图 5 极化曲线, 用最小二乘法算出式 (1)、(2) 中的参数 E_0 , b , R_i 列于表 1:

表 1 不同含量催化剂的 PEMFC 电极的动力学参数

Tab 1 Kinetic parameters for the electrodes having different catalyst contents

催化剂含量/ mg cm^{-2}	反应气	气体压力/ MPa	电池温度/ $^{\circ}\text{C}$	E_0/V	$b/\text{V. dec}^{-1}$	$R_i/\Omega \text{ cm}^2$
2	H_2/O_2	0.4/0.6	80	1.00	0.032	0.55
4	H_2/O_2	0.4/0.6	80	1.05	0.040	0.40
6	H_2/O_2	0.4/0.6	80	1.06	0.036	0.42

b) Nafion 含量的影响

图 6 是催化层中 Nafion 含量不同时电池的极化曲线, 催化剂含量为 4 mg/cm^2 . 实验表明, Nafion 含量为 0.6 mg/cm^2 的电池性能比较好. 在催化剂表面涂上一层 Nafion, 目的是扩大电化学反应面积. Nafion 的加入量太少, 立体化效果不好, Nafion 的加入量太多时, 将引起催化层中部分孔道被堵死. Nafion 层加厚, 实际上等于增大了质子膜的厚度, 质子传质速率降低.

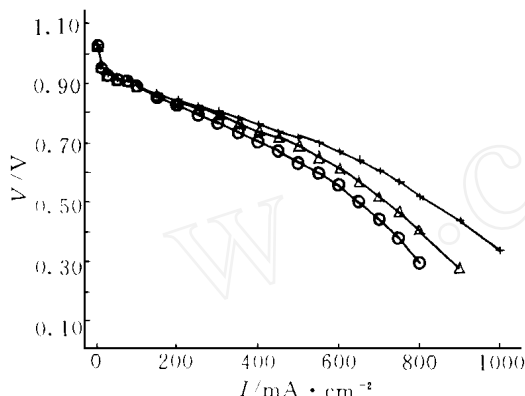


图 6 Nafion 含量不同时电池的电压 ~ 电流密度曲线

Fig. 6 Cell potential vs. current density plots for electrode having different Nafion contents
 +) Nafion 0.6 mg/cm^2 ,) Nafion 0.9 mg/cm^2 , o) Nafion 0.3 mg/cm^2
 $T_{\text{cell}} = T_{\text{H}_2} = T_{\text{O}_2} = 353 \text{ K}$, $a = 1.5$,
 $c = 2.0$, $p_a = 0.4 \text{ Mpa}$, $p_c = 0.6 \text{ Mpa}$

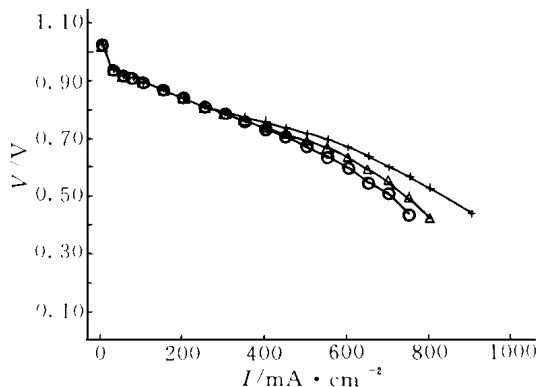


图 7 PTFE 含量不同时电池的电压 ~ 电流密度曲线

Fig. 7 Cell potential vs. current density plots for electrode having different PTFE contents
 +) PTFE 10%,) PTFE 15%, o) PTFE 5%,
 $T_{\text{cell}} = T_{\text{H}_2} = T_{\text{O}_2} = 353 \text{ K}$, $a = 1.5$,
 $c = 2.0$, $p_a = 0.4 \text{ Mpa}$, $p_c = 0.6 \text{ Mpa}$

c) PTFE 含量的影响

在催化层中加入 PTFE, 主要是起粘结剂的作用和防水, PTFE 含量不能太多, 否则电阻增大, 电池性能降低. 图 7 为催化层中 PTFE 含量不同时电池的极化曲线, 如图可见, PTFE 含量为 10% 最好.

2.2 操作条件对电池性能的影响

(1) 增湿程度对电池性能的影响

图 8 是当电池电压恒定为 0.7 V 时, 扩散层分别为石墨碳纸和国产碳纸的电池的电流密度与阴极、阳极增湿温度的关系. 随着增湿温度的提高, 进口反应气中水蒸汽的饱和度的增加, 电流密度升高, 当增湿度过大时, 反应气体被稀释, 从而引起电极电位降低, 同时阴极过饱和和增湿, 不利于水的排出, 从而导致阴极侧被水浸淹, 氧气的扩散阻力增加.

(2) 电池温度对电池性能的影响

在电池的操作条件中, 温度对电池性能的影响非常显著. 图 9 为不同温度下电池的极化曲线, 表 2 为根据该温度下电池的极化曲线进行拟合的动力学参数. 从图 9 和表 2 可以看到, 提高温度, E_0 基本不变, 而欧姆电阻 R_i 显著减小, 这主要原因是温度提高, 氢气、氧气的扩散

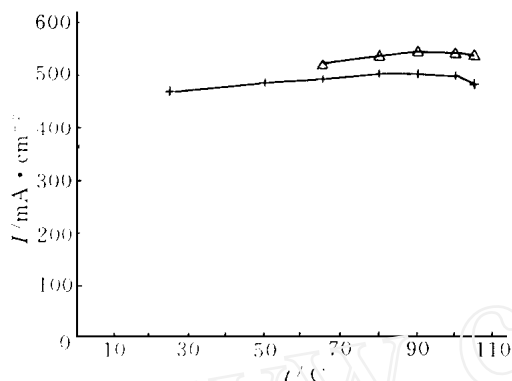


图8 增温程度与电池电流的关系

Fig. 8 Humidity vs. cell current density plots

) graphite carbon paper, +) carbon paper made in China $E_{\text{cell}} = 0.7 \text{ V}$, $T_{\text{cell}} = 353 \text{ K}$, $a = 1.5$, $c = 2.0$, $p_a = 0.4 \text{ Mpa}$, $p_c = 0.6 \text{ Mpa}$

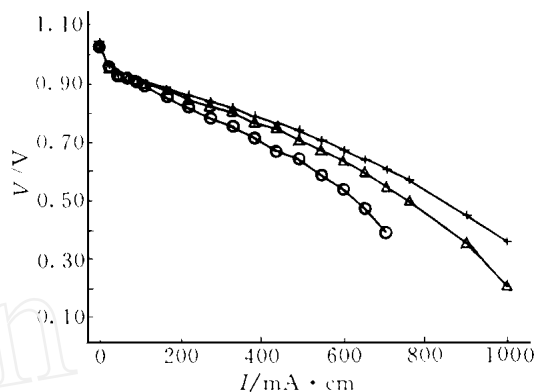


图9 不同电池温度下电池的电压~电流密度曲线

Fig. 9 Cell potential vs. current density plots for cell with different temperature

+) $T_{\text{cell}} = 95$,) $T_{\text{cell}} = 80$, o) $T_{\text{cell}} = 50$, $a = 1.5$, $c = 2.0$, $p_a = 0.4 \text{ Mpa}$, $p_c = 0.6 \text{ Mpa}$

系数加大,同时质子膜内的水扩散系数增加,从而质子膜内的水分布均匀,膜压降减小.同时,提高温度,有利于水的排出,并使电催化剂铂的活性提高,电化学反应速率加快.我们的实验还得到,在较高的温度(95)下,电池的性能比 80 时的好,但温度更高,水蒸汽分压上升很快,这不仅稀释了反应气,更主要的是造成膜的失水问题.

表2 不同温度下电极的动力学参数

Tab. 2 Kinetic parameters for the electrodes with different cell temperature

电池温度/	反应气	气体压力/ MPa	增湿温度/	E_0/V	$b/\text{V} \cdot \text{dec}^{-1}$	R_i/cm^2
50	H_2/O_2	0.4/0.6	50	1.000	0.42	0.52
80	H_2/O_2	0.4/0.6	80	1.020	0.46	0.48
95	H_2/O_2	0.4/0.6	95	1.012	0.44	0.43

(3) 压力对电池性能的影响

图 10 为压力不同时电池的极化曲线,表 3 为根据该压力下电池的极化曲线进行拟合的动力学参数.由图 10 可以看出,提高压力,有利于提高电池的性能.实际上压力提高,反应物的浓度提高,在相同的过电位的情况下,电流密度提高,从而电池性能提高.

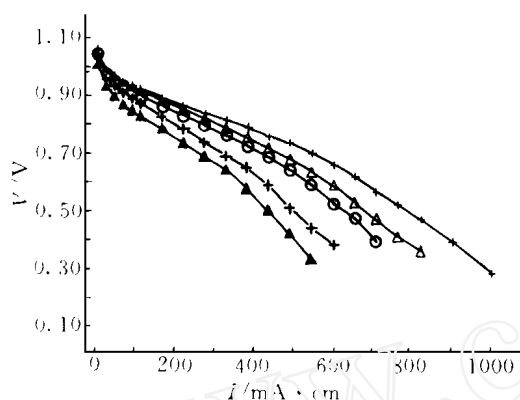


图 10 气体压力不同时电池的电压 ~ 电流密度的关系

Fig. 10 Cell potential vs. current density plots with different gas pressure

+) $p_a = 0.4 \text{ Mpa}$, $p_c = 0.6 \text{ Mpa}$,) $p_a = p_c = 0.3 \text{ Mpa}$, +) $p_a = p_c = 0.2 \text{ Mpa}$,) $p_a = p_c = 0.1 \text{ Mpa}$, $T_{\text{cell}} = T_{\text{H}_2} = T_{\text{O}_2} = 353 \text{ K}$, $a = 1.5$, $c = 2.0$

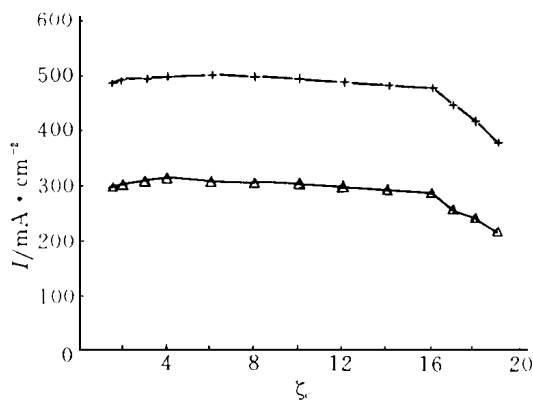


图 11 阴极尾气流量不同时电流密度

Fig. 11 Current density with different cathode flow rates

+) carbon paper made in China,) rolled carbon black paper, $T_{\text{cell}} = T_{\text{H}_2} = T_{\text{O}_2} = 353 \text{ K}$, $a = 1.5$, $p_a = p_c = 0.4 \text{ Mpa}$

表 3 不同气体压力下电极的动力学参数

Tab. 3 Kinetic parameters for the electrodes with different gas pressure

电池温度/	反应气	气体压力/ MPa	E_0/V	$b/\text{V} \cdot \text{dec}^{-1}$	R_i/cm^2
80	H_2/O_2	0.4/0.6	1.050	0.042	0.50
80	H_2/O_2	0.4/0.4	1.042	0.043	0.49
80	H_2/O_2	0.3/0.3	1.020	0.039	0.52
80	H_2/O_2	0.2/0.2	1.011	0.038	0.51
80	H_2/O_2	0.1/0.1	1.000	0.40	0.55

(4) 阴极、阳极尾气流量对电池性能的影响

质子交换膜燃料电池能否稳定操作的重要条件之一就是在于电池中水的排出,为了节约燃料气和氧化剂,尾气排放量不宜太大,但排放量小对电池的排水不利,图 11 示出电池在恒电压下操作,改变阴极尾气流量时的电池电流密度,由实验可以看到:阴极尾气流量对电池的性能有影响.在 $\zeta > 16$ 时,电池性能急剧下降,这是因为质子膜部分失水的缘故.

(5) 反应气体对电池性能的影响

以空气为氧化剂的燃料电池与以氧气为氧化剂的燃料电池其性能有很大的差别,由于氧

的分压对电池的性能影响很大,图 12 示出以空气为氧化剂的电池明显不如以氧气为氧化剂的电池. 在大电流密度下,氧气通过停滞的氮气和反向(整体)流动的水向催化层扩散的通量将大大减小,空气中的杂质组分等不仅影响扩散速率,也影响氧气在催化剂表面的吸附.

3 结论

1. 质子膜、电极的扩散层的好坏对电池的影响很大.

2. 在电极的催化层中,铂含量为 4 mg/cm^2 , PTFE 含量为 10 %、Nafion 含量为 0.6 mg/cm^2 所构成的电极较好.

3. 对反应气进行适当的增湿可以提高电池性能.

4. 高温使膜内水分布均匀,减小膜电阻,并且有利于传质.

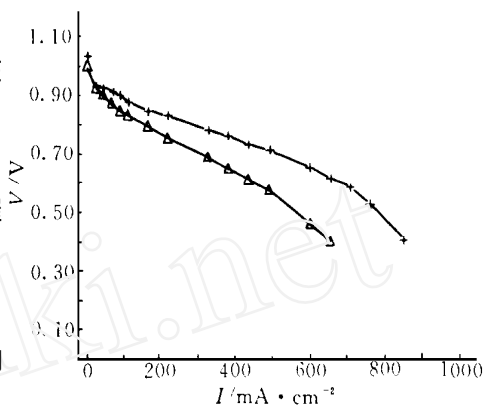


图 12 氧气、空气为氧化剂的电池电压 ~ 电流密度曲线

Fig. 12 Cell potential vs. current density plots with oxygen or air as oxidant
+) oxygen, x) air, $T_{\text{cell}} = 353 \text{ K}$, $p_a = 1.5$, $p_c = 2.0$, $p_a = p_c = 0.4 \text{ Mpa}$

Study of Proton-exchange Membrane Fuel Cells(PEMFC)

Ge Shanhai Yi Baolian* Xu Hongfen Han Ming Shao Zhigang

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Dalian 116023)

Abstract The electrode kinetic parameters for proton-exchange membrane fuel cells (PEMFC) were investigated by measuring the relations of cell potential and current density. An experimental stack of PEMFC which can be operated at $E_{\text{cell}} = 0.7 \text{ V}$, $I = 0.55 \text{ A/cm}^2$ steadily is presented, and the effects of electrode structure and operation conditions such as temperature, pressure, humidification, flow rate on the performance of PEMFC are discussed.

Key words Proton-exchange membrane, Fuel cells, Electrode

References

- 1 Srinivasan S. Fuel cells for extraterrestrial and terrestrial applications. *J. Electrochem. Soc.* , 1989 ,136 :41C
- 2 Prater K.B. Polymer electrolyte fuel cells a review of recent developments. *J. Power Sources* , 1994 ,51 :129
- 3 Murphy O J ,Hitchens G D , Manko D J. High power density proton-exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources* ,1994 ,47 :353
- 4 Wilson M S , Gottesfeld S. Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes. *J. Appl. Electrochem.* ,1992 ,22 :1
- 5 Wilson M S ,Gottesfeld S. High performance catalyzed membranes of ultralow Pt loadings for polymer electrolyte fuel cells. *J. Electrochem. Soc.* ,1992 ,139 :L28.
- 6 Ferreira A C ,Srinivasan S , Appleby A J. Extended Abstracts of the 181st Meeting of the Electrochemical Society St. Louis ,MO ,1992 ,17 ~ 22
- 7 Yi , Nguyen T V. In Proton Conducting Membrane Fuel Cells , Gottesfeld S , Halpert S , Langrebe A. Editors , PV 95-23. The Electrochemical Society Proceedings series ,Pennington NJ. (1995) :66
- 8 Nguyen T V. A gas distributor for proton-exchange membrane fuel cells , *J. Electrochem. Soc.* ,1996 ,143 :L103