

固体聚合物电解质燃料电池的研究^①

徐洪峰 韩 明 衣宝廉 张新革 张恩俊 葛善海

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连, 116012)

摘要 报道了固体聚合物电解质燃料电池的电极制备方法和温度、压力以及阴极气量对电池性能的影响。

关键词 燃料电池, 固体聚合物电解质, 质子交换膜

固体聚合物燃料电池(SPEFC)是目前最有希望获得的高性能的电池,它包括阳离子交换膜(如Nafion膜或Dow膜)和在其两侧的多孔气体扩散电极。此类电极通常含有纯铂黑或碳载铂黑催化剂,与其它种类燃料电池相比,SPEFC具有许多优点,如能量效率高、功率密度大、无电解质泄漏,常温(室温到100℃)启动和稳态操作等。SPEFC于本世纪60年代首次被用于Gemini航天飞行,随后由于碱性燃料电池的发展而被冷落了近二十年。进入八十年代,伴随着汽车工业发展而产生的环境污染问题,迫使人们开始研究零尾气排放的电动汽车。SPEFC由于其独到的优点,而成为电动汽车最有希望的动力源。因此,许多国家都投巨资开发这一技术。如加拿大Ballard动力公司已有一组功率为120 kW的电池在运行,德国的Siemens公司,意大利的DeNor公司^[1,2],美国的Los Alamos国家实验室和德克萨斯州的A&M大学等都在开展千瓦级的SPEFC研究^[3~5],从而使得SPEFC研究成为目前电化学和能源科学领域里一个研究热点。在我国SPEFC研究刚刚起步,本文就SPEFC的电极制备及电池操作和性能评价作了初步探讨。

1 实验部分

1.1 电极的制备

SPEFC电极通常由三层组成,即支撑层,扩散层和催化层。在燃料电池操作过程中,电极内发生下列过程:(a)反应气体扩散通过扩散层;(b)气体在催化剂表面吸附,并在催化层内发生电催化反应;(c)质子在电解质内传递和电子在电极内传递。

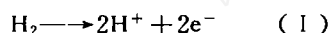
电极的制备过程为:采用拉伸钛网做为支撑层,乙炔黑和聚四氟乙烯(PTFE)滚压成型的黑膜做为扩散层,其中PTFE含量为50%,膜厚0.2 mm。将PTFE和纯铂黑混合均匀,喷在黑膜上制得催化层,其中催化剂含量为2.3 mg/cm²,PTFE含量为5~10%。随后将电极压实并灼烧,应当仔细控制如PTFE含量、压实程度、灼烧温度、时间等制备条件,因为这些条件将影响防水性、孔隙率和决定电池性能的结构特征。将上述制备的电极均匀喷上一层Nafion溶液(由美国

① 本文1996-02-18收到,1996-04-17收到修改稿

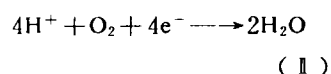
Dopont 公司生产的含全氟磺酸树脂 Nafion 为 5% 的混合醇溶液)以扩大电化学反应界面. Nafion 喷入量为 0.7 mg/cm^2 . 随后将电极在室温下凉干并于真空 70°C 烘 30 min. 采用热压技术将电极与质子交换膜 (Nafion 117 膜) 进行复合, 即将上述制备的两片电极置于经双氧水和硫酸处理了的 Nafion 117 膜 ($178\mu\text{m}$) 两侧, 夹在两不锈钢板之间, 待热压机升温至 140°C 后, 将组装的电极与膜置于热压机内停 4 min, 以挥发膜内水分. 再于 15.0 MPa 下热压 1.5 min. 由此而制得了用于 SPEFC 的由阴、阳极和电解质组成的三合一电极.

1.2 电池工艺流程

图 1 是 SPEFC 工艺流程示意图, 其中电池工作面积(几何面积)为 4.6 cm^2 , 氢气经增湿(饱和)后进入阳极室, 经由多孔气体阳极的扩散层扩散到达催化层, 发生下列电化学反应:



反应产生的电子经外电路, 而质子经质子交换膜到达阴极催化层, 与扩散进入阴室的经增湿(饱和)的氧发生下列电化学反应:



测定不同温度、压力和尾气量条件下的电池电流密度和电压, 并分别定义 ξ_a 为阳极反应气的化学计量流量(即进入阳极室的氢气量对电化学反应所需氢量之比), ξ_c 为阴极反应气化学计量流量.

2 结果与讨论

2.1 温度对电池性能的影响

虽然 SPEFC 可以在常温下启动和操作, 但如图 2 所示提高操作温度有利于提高电池性能, 当忽略传质的影响时, 电池的电压可表示为^[8]

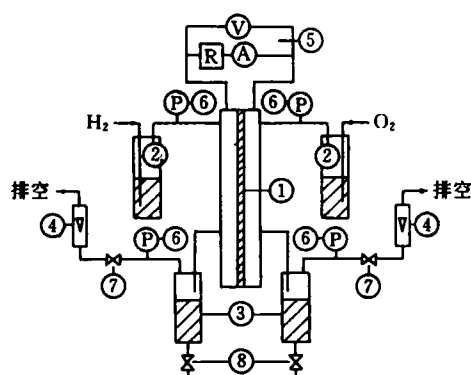


图 1 SPEFC 实验工艺流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of SPEFC test station

① fuel cell; ② humidifiers; ③ traps; ④ flow meters; ⑤ electric circuit; ⑥ pressure meters; ⑦ valves; ⑧ water valves

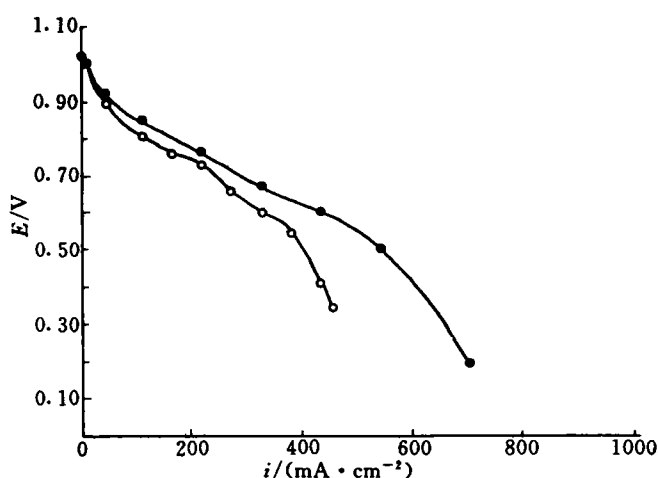


图 2 温度对电池性能的影响

Fig. 2 Effects of temperature on cell volt/current density plots

$P_a/P_c = 0.3/0.5 \text{ MPa}$, $\xi_a = 1.5$, $\xi_c = 2.0$, \bullet 80°C , \circ 50°C

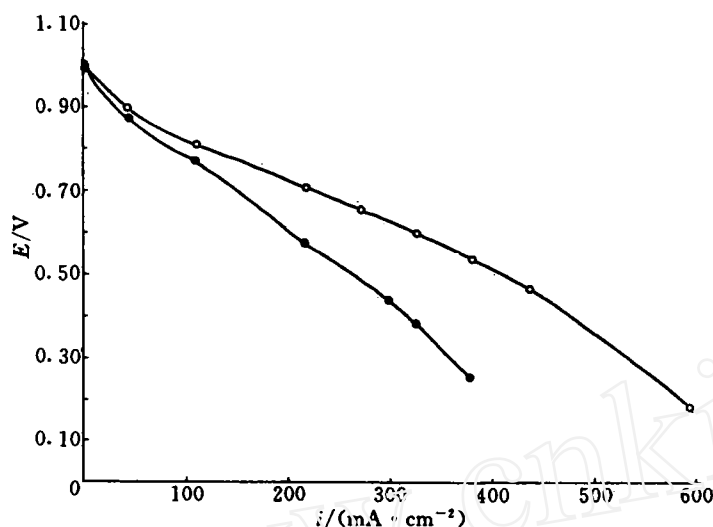


图3 压力对电池性能的影响

Fig. 3 Effects of pressure on cell volt/current density plots

$\xi_a = 1.5$, $\xi_c = 2.0$, $t_{cell} = 80^\circ\text{C}$

• $P_a = P_c = 0.5 \text{ MPa}$, ○ $P_a = P_c = 0.2 \text{ MPa}$

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

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

E_r 是电池可逆电位, i_0 是氧还原反应的交换电流密度, b 是Tafel斜率, R 是欧姆电阻, 包括电解质电阻, 电子导电电阻以及接触电阻. 提高温度能提高 i_0 值, 从而提高在给定电流密度下的电压值, 另一方面, 提高温度还有利于电化学反应生成的水以气态方式排出, 改善电池内反应气传质以及增强催化剂抗CO中毒能力.

2.2 压力对电池性能的影响

如图3所示, 提高操作压力有利于提高电池性能, 这除了提高反应气体向催化剂表面扩散的推动力外, 还有热力学和动力学因素. 压力既影响电池的可逆电位, 也影响电极过电位. 如假定氧还原是四电子反应(1), 则由Nernst方程可见, 因氧压力变化而引起的可逆电位变化应为:

$$\Delta E_{r,c} = (RT/4F) \ln(P_{O_2}^2/P_{O_2}^1) \quad (3)$$

同理, 对阳极反应(1), 有

$$\Delta E_{r,a} = (RT/2F) \ln(P_{H_2}^2/P_{H_2}^1) \quad (4)$$

电池的总电压变化为:

$$\Delta E_r = \Delta E_{r,c} + \Delta E_{r,a}$$

即提高氧气和氢气压力有利于提高电池可逆电势.

压力对电极过电位的影响主要是影响交换电流密度(i_0)。依塔菲尔方程:

$$\eta = -(RT/\alpha F) \ln(i/i_0) \quad (5)$$

而氧还原的电流密度可表示为

$$i = k P_{O_2} [H^+]^{3/2} \exp[-a(Er + \eta)F/RT] \quad (6)$$

将式(5)代入式(6)得

$$i_0 = k P_{O_2} [H^+]^{3/2} \exp[-aErF/RT] \quad (7)$$

此式表明升高氧气压力有利于提高 i_0 。从而降低活化过电位,这在随后的分析中亦可看到。

3 电极动力学参数的回归

根据式(1)、式(2),以氢电极为参考电极(因其电极极化相对较小),所以电池电压数值上即等于阴极电位与各种欧姆极化的差值,采用最小二乘法对实验数据进行回归得到的 E_0 , b , R 和 i_0 值列于表1。如表可见,计算的Tafel斜率(b)在60 mv/dev左右,与文献[5]报道的(55~60)大体一致。计算的 i_0 随温度和压力的升高而增大,但明显低于文献[5]值,而电阻(R)则远高于文献值(0.4~0.3 $\Omega \cdot \text{cm}^2$),说明本研究的电极催化剂活性较低,且电池内阻较大。若假定电解质的内阻彼此相近(因为都用Nafion 117膜),那么有关本研究的电子导电和电极与集流网之间的接触电阻都相对较大,有待进一步改进。

表1 采用最小乘法回归的电极动力学参数

Table 1 Electrode kinetic parameters for PEMFC as evaluated by non-linear least squares fit of experimental results

序号	P_c/P_a (MPa)	T_{cell} (°C)	E_0 (V)	b (mv/dev)	R ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$i_0 \times 10^6$ (A/cm ²)
1	0.5/0.3	90	0.921	60	0.88	26.0
2	0.5/0.3	80	0.900	63	0.80	14.9
3	0.6/0.4	80	0.891	68	0.76	24.9
4	0.4/0.4	80	0.919	56	0.70	8.1
5	0.5/0.3	50	0.865	64	0.80	2.2

4 阴极反应气流速对电池性能的影响

SPEFC除电极部分外,电池能否稳定操作的重要条件之一就在于电池中水的平衡。为了节约反应气,尾气排放量应越小越好,但排放量小对电池的排水不利。图4示出在阳极饱和增湿,阴极不增湿条件下,阴极尾气排放量对电池性能的影响,可以看出,在给定的电流密度条件下,随着尾气量加大,电池电压不断上升,当尾气排放量大到一定量时,电压趋于稳定,进一步加大尾气量,电压开始下降。这是因为,当尾气量较小时,阴极区因电化学反应生成的水不能以气态形式排出,电极处于部分水淹状态,影响了氧气向催化剂表面扩散传质。随着尾气量增大,这一问题逐步得到改善,当电化学反应生成的水全部以气态方式排出时,电池性能达到最佳,进一

步加大尾气量将使尾气带出的水大于电化学反应生成的与增湿带入的水之和, 电解质膜部分变干, 电阻上升, 电池性能下降。

5 结束语

1. 升高温度和压力对提高电池性能有利。

2. 水的平衡是SPEFC的重要问题, 为保证电池正常操作, 需要维持一定尾气排放, 以保证电池的排水和防止电解质膜失水。

3. 本研究的电池内阻较大, 导致电池性能与文献报道相差较多, 尚需进一步改善。

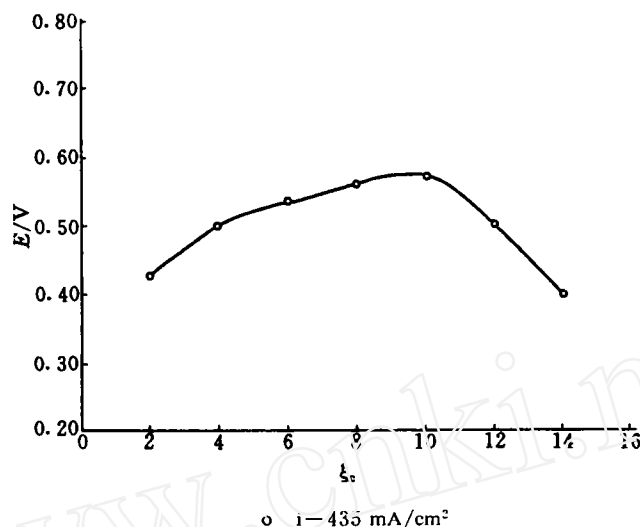


图4 阴极气速对电池电压的影响

Fig. 4 Effect of cathode gas flow rate on cell volt

$P_c/P_a = 0.3/0.5$ (MPa), $T_{cell} = 80^\circ\text{C}$ $i = 435 \text{ mA/cm}^2$, $\xi_a = 1.5$

A Study on Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell

Xu Hongfeng Han Ming Yi Baolian Zhang Xinge Ge Shanhai

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116012)

Abstract Solid polymer electrolyte fuel cell (SPEFC) show promise of a high level of performance in the present fuel cell. In this paper, we report the method of SPEFC electrode preparation, and the effects of temperature, pressure and gas flow rate on the performance.

Key words Fuel cell, Solid polymer electrolyte, Proton exchange membrane

References

- 1 Mosdale R, Srinivasan Analysis of performance and of water and thermal management in proton exchange membrane fuel cell. *Electrochimical Acta*, 1995, 40: 413
- 2 Prater K B. Polymer electrolyte fuel cells a review of recent developments. *J Power Sources*, 1994, 51: 129
- 3 Murphy O J, Hitchens 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