

# 碳纤维基 PtPb 催化剂直接乙醇燃料电池 制备及性能研究

袁善美,李志扬,朱 昱,倪红军\*

(南通大学机械工程学院,江苏南通 226019)

**摘要:**用静电纺丝法制备的碳纤维基 PtPb 催化剂薄膜作阳极催化剂,并通过热压制成膜电极,组装平板型直接乙醇燃料电池,搭建测试系统并对电池性能进行测试。主要研究了温度、乙醇浓度、溶液流量、进气流量等参数对 DFEC 的影响。测试结果表明,当乙醇溶液浓度为 1.0 mol/L,溶液进样速率为 1.0 mL/min,溶液温度为 80℃,氧气进样流速为 100 mL/min 时性能较优,单电池的最高功率密度达 21 mW/cm<sup>2</sup>。

**关键词:**直接乙醇燃料电池(DEFEC);碳纤维;PtPb 催化剂;性能

中图分类号:TM911

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)01-0095-03

## Preparation and performance of PtSn catalyst supported on carbon fiber for direct ethanol fuel cells

YUAN Shan-mei, LI Zhi-yang, ZHU Yu, NI Hong-jun\*

(School of Mechanical Engineering, Nantong University, Nantong 226019, China)

**Abstract:** PtPb anode catalyst supported on carbon fiber is taken as the anode catalyst of the MEA which is fabricated by hot-pressing. Commercial Pt/C catalyst is used in MEA as the cathode catalyst. The Nafion 115 membrane is the proton exchange membrane of the MEA. The single flat cell is assembled with the prepared MEA. The influences of temperature, ethanol concentration, rates of liquor and O<sub>2</sub> are studied. The results show that the performance of the fuel is better under the following conditions: 1.0 mol/L of the concentration of ethanol, 1.0 mL/min of the rate of liquor, 80℃ of the temperature, 100 ml/min of the rate of O<sub>2</sub>. The maximum power density of the fuel can reach about 21 mW/cm<sup>2</sup>.

**Key words:** direct ethanol fuel cell (DEFEC); carbon fiber; PtSn catalyst; performance

直接醇类质子交换膜燃料电池操作简单,燃料易于存储和携带,有望成为氢氧燃料电池可移动动力源的替代产品<sup>[1-3]</sup>。目前,直接甲醇燃料电池(direct methanol fuel cell, DMFC)是燃料电池研究开发的热点,并且已取得了令人瞩目的成绩。但是,甲醇具有相当高的毒性,刺激人视神经导致失明<sup>[4]</sup>。为了使燃料电池能在手机、笔记本电脑以及电动车等可移动电源领域得到广泛应用,人们研究其他醇类代替毒性较高的甲醇做为燃料电池的燃料,其中,乙醇的优势比较明显。从结构上看,他是链醇中最简单的有机小分子,从来源上讲,乙醇通过农作物发酵就可以大量生产,也可以从生物质中制得,是环保的可再生能源<sup>[5-7]</sup>。因此对直接乙醇燃料电池(direct ethanol fuel cell, DEFEC)的研究不仅有理论上的意义,而且具有广阔实际应用前景。

采用涂覆了 Pt/C 催化剂的碳纸作为电池的阴极,碳纸和碳纤维催化薄膜叠加作为阳极,质子交换膜为 Nafion 115,三者压制成膜电极(MEA),并组装了平板型 DEFEC 单电池测试系统并进行了性能的测

试,研究了温度、乙醇浓度、溶液流量、进气流量等参数对 DFEC 的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

乙酸铅(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Pb·3H<sub>2</sub>O),分析纯,上海埃彼化学试剂有限公司生产;氯铂酸(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O),分析纯,上海晶纯实业有限公司生产;聚丙烯腈(PAN, M = 150 000)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 优级纯),上海晶纯试剂有限公司生产;Nafion 液(w(Nafion) = 5%, 分析纯, Dupont); PTFE 乳液(w(PTFE) = 60%, 分析纯, Dupont); 质子交换膜(Nafion115, Dupont); 活性炭; Pt/C 阴极催化剂(w(Pt) = 40%), 上海晶纯实业有限公司生产; 双氧水(w(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 30%), 上海晶纯实业有限公司生产; 硝酸(HNO<sub>3</sub>), 分析纯, 湖南衡阳化学试剂厂生产; 硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 优级纯, 江苏强盛化工有限公司生产; 乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), 分析纯, 上海晶纯实业有限公司生产。

收稿日期:2013-08-28

基金项目:国家科技支撑计划(2011BAG02B10);江苏高校优势学科建设工程一期项目、江苏高校自然科学基金重大基础研究项目(08KJA480001);南通市应用研究计划项目(BK2011029);南通大学自然科学研究专项(09ZJ002,11ZY007)

作者简介:袁善美(1987-),女,硕士,助教,从事燃料电池及新能源研究,ysml25@163.com。

高温管式炉, GSL-1300X 型, 合肥科技材料技术有限公司生产; 燃料电池测试台, 北京飞驰绿能电源技术有限公司生产; 电化学工作站, CHI660C 型, 上海华辰仪器公司生产; 蠕动泵, BL100-DG2 型, 常州普瑞流体技术有限公司生产; 精密压机, JYFC-40 型, 海门市东大液压机械有限公司生产。

## 1.2 实验过程

质子交换膜的处理及阴极的制备参照文献[8]。

PtPb 阳极催化剂的制备: 取适量 PAN 溶于 DMF 中, 水浴搅拌, 冷却后向其中加入适量的乙酸铅和氯铂酸, 全部溶解得到前驱体溶液。用注射器吸入适量前驱体溶液, 进行静电纺丝, 制得复合纤维。将制备的复合纤维真空干燥 24 h, 置于真空管式炉中加热, 达到预氧化温度 300℃ 并保温 2 h 后通入 N<sub>2</sub>, 最终碳化温度在 800℃, 自然冷却至室温, 制得碳纤维基 PtPb 阳极催化剂。

阳极制备: 采用碳纸作阳极支撑体。阳极催化剂直接采用静电纺丝工艺自制的 PtPb 阳极催化薄膜, Pt 载量为 1.5 mg/cm<sup>2</sup>。将相应量的 5% 的 Nafion 溶液加入适量乙醇, 配制成混合溶液, 超声振荡一定时间。将混合液均匀滴涂在催化薄膜上, 使催化薄膜完全浸渍, 其中 Nafion 质量分数为 10%。

MEA 采用热压成型, DEFC 的组装及单电池测试系统参照文献[8]。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶液温度对单电池性能的影响

不同溶液温度对单电池性能的影响如图 1 所示, 其中溶液为 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 mol/L C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 溶液温度分别为 30、40、50、60、70、80℃, 溶液流速为 1 mL/min, 氧气流速为 100 mL/min。由于质子交换膜对温度的要求, 温度不宜过高, 实验中最高温度设定在 80℃。

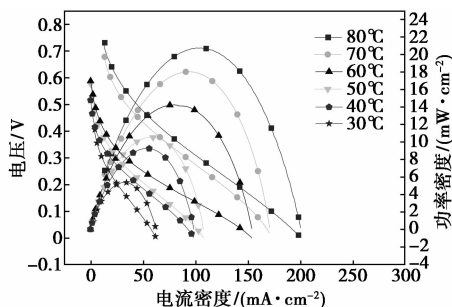


图 1 不同温度下 DEFC 极化和功率密度曲线

由图 1 可以看出, 随着溶液温度的上升, 功率密

度明显提高, 并且当温度为 80℃ 时, 电池的最大功率密度 (21 mW/cm<sup>2</sup>) 约为 30℃ 时最大功率密度 (5 mW/cm<sup>2</sup>) 的 4 倍。说明温度对单电池的性能有着较大的影响。

### 2.2 乙醇浓度对单电池性能的影响

对单电池在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.5 mol/L C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH、0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1.0 mol/L C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH、0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1.5 mol/L C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 3 种溶液中的性能进行考察, 结果如图 2 所示。溶液温度设定在 80℃, 溶液流速为 1.0 mL/min, 氧气流速为 100 mL/min。

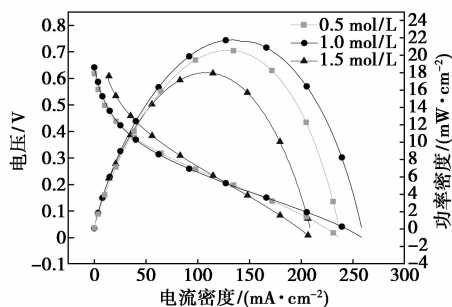


图 2 不同乙醇浓度下 DEFC 极化和功率密度曲线

由图 2 可以看出, 阳极乙醇进样浓度对 DEFC 的开路电压以及电池性能有直接的影响。DEFC 开路电压随着溶液中乙醇浓度的增加而降低。当乙醇浓度为 0.5 mol/L 和 1.0 mol/L 时, 单电池的开路电压 (分别为 0.66 V 和 0.65 V) 高于乙醇浓度为 1.5 mol/L 时单电池的开路电压 (0.61 V)。这是由于当乙醇浓度高时, 乙醇容易在质子交换膜阳极侧积聚, 并且透过 Nafion 膜由阳极向阴极渗透, 形成混合电位<sup>[9]</sup>, 并造成催化剂毒化, 使得 DEFC 性能下降。

根据实验结果, 综合考虑电极结构稳定性以及乙醇渗透等因素, 确定较理想的乙醇浓度为 1.0 mol/L, 且单电池的最大功率密度为 21 mW/cm<sup>2</sup>。

### 2.3 溶液流速对单电池性能的影响

采用 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1.0 mol/L C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 溶液, 其流速分别为 0.2、0.5、1、3、6 mL/min, 温度为 80℃, 阴极氧气流量为 100 mL/min, 溶液流速对单电池性能的影响如图 3 所示。由图 3 可以看出, 当溶液流速为 1.0、3.0 mL/min 时, 电池性能较好, 与流速为 0.2 mL/min 时相比有较大的提高。当流速较低时, 由于反应物不能及时传输到催化剂的活性位置以及反应产物不能及时脱离催化活性位<sup>[10]</sup>, 从而造成部分催化活性位被覆盖, 使催化剂毒化, 影响

单电池性能。

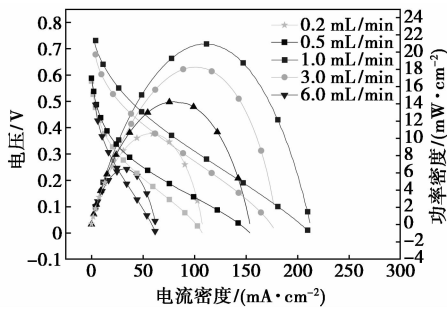


图3 不同溶液流速下 DEFC 极化和功率密度曲线

从图3中还可以看出,当流速为6.0 mL/min时,DEFC性能有所下降。当流速太高时,乙醇溶液更新较快,促进了乙醇的渗透<sup>[11]</sup>,从而显著降低了DEFC的性能。结合实验结果,溶液流速设定为1.0 mL/min比较合理,并且当溶液流速为1.0 mL/min时,单电池的开路电压可以达到0.75 V,同时最大功率密度达到21 mW/cm<sup>2</sup>。

#### 2.4 氧气流量对单电池性能的影响

氧气流量对阴极传质有直接的影响。设定阴极氧气流量分别为40、60、80、100 mL/min,溶液采用0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1.0 mol/L C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH溶液为电解液,溶液流速为1.0 mL/min,温度为80℃,氧气流量对单电池性能的影响如图4所示。

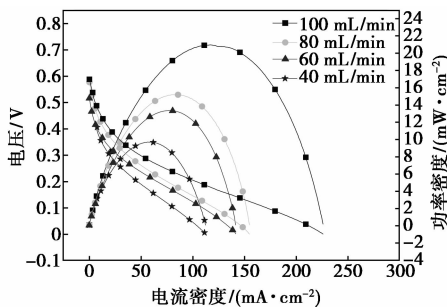


图4 不同氧气流速下 DEFC 极化和功率密度曲线

由图4可知,在其他条件不变的情况下,随着阴极氧气流量的增加,单电池性能明显提高。这是因为当氧气流量低时,产生水淹现象<sup>[12]</sup>,从而使DEFC整体性能下降。当氧气流量提高时,阴极的氧气浓度和压力均增大,阴极传质速率也相应地提高<sup>[13]</sup>,从而促进了阴极电化学反应速度,提高了单电池的整体性能。当氧气流量达到一定值后,阴极氧气的传质已不是限制单电池性能的主要因素<sup>[14]</sup>。实验表明,实际中氧气流量为100 mL/min比较合适。当

氧气流速在100 mL/min时,单电池的最大功率密度达到21 mW/cm<sup>2</sup>,约为流速30 mL/min时电池最大功率密度(9 mW/cm<sup>2</sup>)的2.3倍。

### 3 结论

(1) 在MEA成型工艺条件为热压压力为16 MPa,热压温度为135℃,热压时间180 s的情况下,DEFC单电池在温度80℃条件下的工作性能较佳,最大功率密度达21 mW/cm<sup>2</sup>;

(2) 当乙醇浓度过高时,易使乙醇溶液向阴极渗透,造成阴极催化剂毒化以及催化层与Nafion膜剥离,增加电池内阻,从而使电池性能下降。实验表明,乙醇浓度设定为1.0 mol/L较合理;

(3) 当乙醇溶液流速较低时,易产生中毒以及浓差极化等现象;当流速较高时,Nafion膜两侧的乙醇浓差较大,增加了乙醇渗透量,使电池性能受到影响。所以,溶液流量在1.0 mL/min和3.0 mL/min比较合适;

(4) 当氧气流量较低时,会产生水淹现象;当氧气流量较高时,阴极的氧气浓度和压力均增大,阴极传质速率提高,促进了阴极电化学反应,提高了单电池的整体性能。实际中氧气流量为100 mL/min较合适。

### 参考文献

- [1] Lee C G, Umeda M. Cyclic voltammetric analysis of C1 - C4 alcohol electrooxidations with Pt/C and Pt-Ru/C microporous electrodes [J]. J Power Sources, 2006, 160(1): 78 - 89.
- [2] Zhou W J, Li W Z, Song S Q, et al. J Power Sources, 2004, 131: 217 - 223.
- [3] Yang B, Lu Q Y, Wang Y, et al. Simple and low-cost preparation method for highly dispersed PtRu/C catalysts [J]. Chem Mater, 2003, 15: 552 - 3557.
- [4] Shen Y, Zhao T S, Wu Q X. Product analysis of the ethanol oxidation reaction on palladium-based catalysts in an anion-exchange membrane fuel cell environment [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(1): 575 - 582.
- [5] Giddey S, Badwal S P S, Kulkarni A, et al. A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2012, 38(3): 360 - 399.
- [6] Yeny H, Sunho C, Shu H, et al. Porous layered oxide/Nafion nanocomposite membranes for direct methanol fuel cell applications [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2009, 118(1/2/3): 427 - 434.
- [7] Xiao P, Song H Q, Qiu X P, et al. Study on the co-catalytic effect of titanate nanotubes on Pt-based catalysts in direct alcohol fuel cells [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 97(1/2): 204 - 212.

(下转第99页)

面张力仪(上海衡平仪器仪表厂生产); Nicolet IS10 傅里叶变换红外光谱仪(美国尼高力仪器公司生产)。

## 1.2 合成方法

称取等摩尔的松香与聚乙二醇(平均相对分子质量分别为400、600、1 000)倒入500 mL四口烧瓶中,再向其中加入适量亚磷酸作为催化剂,加热至270℃,恒温反应5 h,待酸值<10时停止反应。把合成的松香聚乙二醇酯粗产品趁热用30 mL石油醚萃取2次,取上层溶液,分离出下层未反应的聚乙二醇,再减压蒸馏出石油醚。

取0.1 mol上述反应产物于250 mL干燥的三口烧瓶中,加入0.2 mol环氧氯丙烷,0.12 mol氢氧化钠,0.005 mol四丁基溴化铵,二氯甲烷作溶剂,升温至50℃,搅拌反应4 h,反应结束后,冷却至室温抽滤。固相以二氯甲烷洗涤2次后,滤液减压蒸馏除去二氯甲烷和少量未反应的环氧氯丙烷,得到松香基醇醚中间体。

在250 mL干燥的三口烧瓶中加入0.1 mol上述中间体,0.1 mol三乙胺盐酸盐和乙醇溶剂,于78℃搅拌反应3.5 h,反应结束后减压蒸出乙醇和水,得到油状产物松香酯醇醚季铵盐表面活性剂a、b、c。

## 1.3 合成路线

松香酯醇醚季铵盐的合成路线如图1所示。

## 1.4 表面活性性能测定

### 1.4.1 表面张力及临界胶束浓度(CMC)的测定<sup>[8]</sup>

将表面活性剂溶解在去离子水中配制成一定浓度的溶液,并逐步稀释,采用挂片法在25℃下依次测定其表面张力,作 $\gamma$ -lgc曲线,由曲线的拐点求得临界胶束浓度CMC值和临界胶束浓度下的 $\gamma_{CMC}$ 。

### 1.4.2 乳化性能(EP)的测定

称取0.1 g样品并加入99 g水,配制成质量分数为0.1%的产品水溶液。取上述产品水溶液40 mL倒入100 mL的具塞量筒中,再加入40 mL液

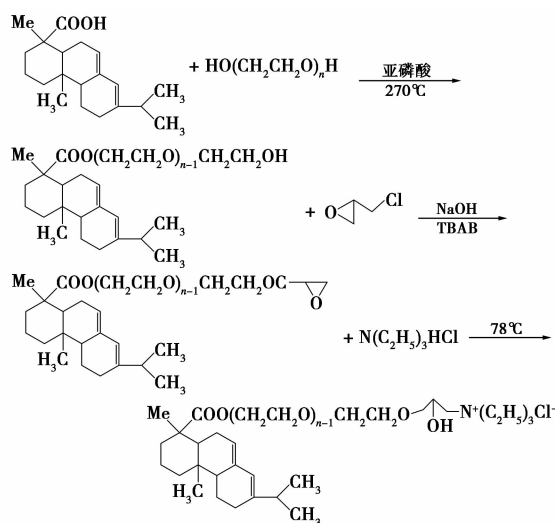


图1 松香酯醇醚季铵盐的合成路线

体石蜡,先上下剧烈振荡5次,静置1 min后,再上下振荡5次,按此方法重复5次,最后一次振荡停止时,准确记录分出10 mL水所需的时间,此值即表示产品相对乳化力。

### 1.4.3 泡沫性能(FP)的测定<sup>[9]</sup>

称取0.25 g样品并加入49.75 g水,配制成质量分数为0.5%的产品水溶液。取上述产品水溶液20 mL倒入100 mL的具塞量筒中,再加入温水至30 mL,上下剧烈振荡25次后,记录此时的泡沫高度,静置5 min后,再次记录泡沫高度。

### 1.4.4 HLB值的测定方法<sup>[10]</sup>

称取0.2 g待测表面活性剂产品,加入20 mL二噁烷-苯(体积比为90:4)溶液使其溶解,再用蒸馏水滴定至明显浑浊出现,记录所用蒸馏水体积(V),然后计算HLB值:

$$HLB = 23.64 \lg V - 10.16 \quad (1)$$

## 2 结果与分析

### 2.1 产品的表征

季铵盐a、b、c的红外光谱如图2所示。

(上接第97页)

[8] Lamy C, Belgsir E M, Léger J M. Electro-catalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2001, 31(7): 799-809.

[9] Theophilos I. Thermodynamic analysis of ethanol processors for fuel cell applications[J]. Journal of Power Sources, 2001, 92: 17-25.

[10] Rousseau S, Coutanceau C, Lamy C. Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes[J]. Journal of Power Sources, 2006, 158(1): 18-24.

[11] Xiao P, Song H Q, Qiu X P, et al. Study on the co-catalytic effect of titanate nanotubes on Pt-based catalysts in direct alcohol fuel cells[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 97(1/2): 204-212.

[12] Heysiattalab S, Shakeri M, Safari M, et al. Investigation of key parameters influence on performance of direct ethanol fuel cell (DEFC) [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2011, 17(4): 727-729.

[13] An L, Zhao T S. Performance of an alkaline-acid direct ethanol fuel cell[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(16): 9994-9999. ■