

质子交换膜燃料电池膜电极性能特性研究

王洪建,许世森,程 健,张瑞云,王鹏杰,任永强

(中国华能集团清洁能源技术研究院有限公司,北京 102209)

摘要:质子交换膜燃料电池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)是一种清洁高效的发电技术,其中膜电极是 PEMFC 的核心部件,膜电极的材料和制备工艺对电池性能的影响明显。为了对电池性能进行优化,针对 Pt/C 催化剂类型、膜电极热压温度、碳粉导电层疏水特性以及催化层中 Nafion 质量分数等因素进行了电流-电压实验测试,获得了电池性能的影响规律。实验结果表明:Pt/C 催化剂类型、碳粉导电层疏水性以及催化层 Nafion 质量分数对电池性能有显著影响,当碳粉导电层聚四氟乙烯质量分数为 24%,催化层中 Nafion 质量分数为 30% 时,电池性能达到最优值。膜电极热压温度对电池性能影响较小,但对导电碳粉层与催化层的粘接力影响显著,过低的温度会导致膜电极出现分层。

关键词:质子交换膜燃料电池;膜电极;IV 测试;性能特性

中图分类号:TK91

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)01-0140-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.01.033

Performance characteristics of membrane electrode assembly for proton exchange membrane fuel cells

WANG Hong-jian, XU Shi-sen, CHENG Jian, ZHANG Rui-yun, WANG Peng-jie, REN Yong-qiang
(China Huaneng Clean Energy Research Institute, Beijing 102209, China)

Abstract: Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) is a clean and efficient power generation technology. Membrane Electrode Assembly (MEA) is a key component of PEMFC. Materials and preparation process of MEA have great impact on cell performance. In order to optimize cell performance, the effects of Pt/C catalyst type, MEA pressing temperature, hydrophobic properties of the carbon conductive layer and Nafion content of the catalyst layer on cell current-voltage performance are investigated. The experimental results show that Pt/C catalyst type, hydrophobic properties of the carbon conductive layer and Nafion content of the catalyst layer have significant impacts on cell performance. When PTFE content in the carbon conductive layer is 24% and Nafion content in the catalyst layer is 30%, the cell reaches the optimum performance. MEA pressing temperature has little effect on cell performance, but has a significant impact on adhesion between the carbon conductive layer and the catalyst layer because lower temperature causes MEA delamination.

Key words: proton exchange membrane fuel cell; membrane electrode assembly; current-voltage testing; performance characteristics

质子交换膜燃料电池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)能够将 H_2 的化学能通过电化学反应直接转化为电能,工作温度在 $60 \sim 80^\circ\text{C}$, 具有发电效率高(LHV)(40%~60%),启停速度快($<1 \text{ min}$),污染零排放等优点^[1-2],是一种清洁高效的发电技术,在便携式发电、移动式发电以及固定式发电领域均有广阔的应用前景^[3-5]。在 PEMFC 中,膜电极(Membrane Electrode Assembly, MEA)是燃料电池的核心部件,由阴极扩散层、阴极催化层、阳极扩散层、阳极催化层以及质子交换膜构成^[6-7]。其中,质子交换膜起到阻隔气体和电子,传输 H^+ 的作用,阴阳极催化层是电化学反应发生的场所,阴阳极扩散层起到输送反应物和排放产物的作用,膜电极的材料和制备工艺对电池性能影响大^[8-15]。夏高强等^[13]针对催化层中 Pt 负载量对电池性能的影响进行了研究,并指出在 Pt 负载量为 0.5 mg/cm^2 时电池性能最优。姜东等^[14]研究了催化剂浆料中

Nafion 溶液质量分数对电池性能的影响,并指出存在 Nafion 质量分数的最优值,但实验中并未给出 Nafion 质量分数的范围。姜东等^[14]对热压工艺中的热压时间和热压压力进行了实验测试,并获得了最优的制备条件,但是实验中未对热压温度进行优化。臧超等^[15]在碳纸扩散层一侧制备了微孔层,研究了微孔层疏水特性对电池性能的影响规律。为了提高电池性能,笔者在相同的制备工艺条件下研究了膜电极中 Pt/C 催化剂类型、膜电极热压温度、碳粉导电层疏水特性以及催化层中 Nafion 质量分数等关键材料和制备工艺参数对膜电极性能的影响规律,并对电池性能进行了优化。

1 实验测试

1.1 电池制备

本实验中所设计的燃料电池片,反应有效面积为 357 cm^2 ,通过将催化剂层与质子交换膜相结合的

方法制备膜电极,以 Nafion 212 膜(杜邦公司,美国)作为质子交换膜,碳纸(TGP-H-060,东丽公司,日本)作为阴阳极扩散层。本实验中,分别采用 JM4000 型 Pt/C 催化剂(Johnson Matthey,英国)和 JM9100 型 Pt/C 催化剂(Johnson Matthey,英国)2 种类型的 Pt/C 催化剂。其中 JM4000 型 Pt/C 催化剂 Pt 担载量为 38% ~ 41%,最小的金属比表面积为 $60 \text{ m}^2/\text{g}$; JM9000 型 Pt/C 催化剂 Pt 担载量为 55.5% ~ 55.8%,最小的金属比表面积为 $85 \text{ m}^2/\text{g}$ 。Pt/C 催化剂是电化学反应的核心材料,因此,本实验中将对 2 种催化剂的性能特性进行对比。

在制备过程中,以聚四氟乙烯(Polytetrafluoroethylene, PTFE)乳液为疏水剂,采用浸渍法对碳纸进行疏水处理。为了进一步提高碳纸与催化层之间的导电特性,在碳纸一侧涂刷碳粉导电层,其中碳粉采用 XC72 型导电碳粉(Cabot,美国),并经过 PTFE 浸渍后进行疏水处理。碳粉导电层是扩散层和催化层之间的过渡层,碳粉导电层的疏水特性将大大影响催化层内水的平衡,因此,将碳粉导电层的疏水特性作为重点影响因素进行实验研究。

对于催化层的制备,首先将 Nafion 溶液(DE520,杜邦公司,美国)、Pt/C 催化剂以及溶剂异丙醇进行混合,并进行超声搅拌。然后采用涂刷法将催化剂溶剂均匀涂刷到 Nafion 212 膜的两侧,总的 Pt 担载总量为 $0.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 。其中 Nafion 溶液与 Pt/C 催化剂的比例将会影响 Pt/C 催化剂在 Nafion 膜上的粘附特性以及有效的反应界面,为此,将 Nafion 溶液的质量分数作为实验研究的影响因素之一。

通过热压法制备膜电极,按照碳纸、Nafion 膜、碳纸的顺序自上而下进行组装,在 $160 \sim 170^\circ\text{C}$ 下,在热压机上进行热压制得膜电极。其中热压温度将影响碳粉导电层与催化剂层的结合特性从而影响力

能,因此,将膜电极热压温度作为关键参数进行研究。

最后,采用聚酰亚胺膜作为密封框,通过刀切模进行冲压,再通过胶膜粘结,制得密封框。将密封框与膜电极进行粘结制备得到燃料电池片。燃料电池片制备工艺流程如图 1 所示。

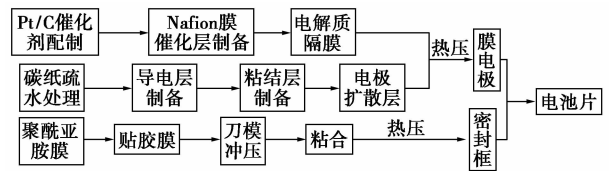


图1 膜电极制备工艺流程

1.2 电池组装及测试

为了保障燃料电池片的运行工况相同,在实验中将多片电池串联起来组成燃料电池堆进行测试。搭建了燃料电池测试平台,此测试平台能够实现以下功能:

- (1) 氢气和空气的流量、湿度以及进口温度的控制。
- (2) 电池堆组装压力在 $0 \sim 1.0 \text{ MPa}$ 内调节。
- (3) 电池堆工作温度精确控制在 $50 \sim 70^\circ\text{C}$, 冷却方式为水冷。

燃料电池测试系统如图 2 所示。

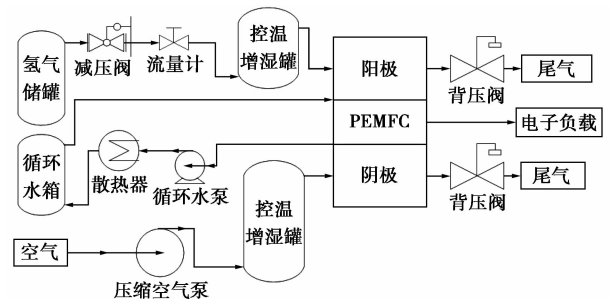


图2 燃料电池堆测试系统

(上接第 139 页)

- [9] 刘文妮,沈科萍,张忠,等.响应面法优化孜然精油微胶囊工艺[J].食品科学,2014,35(18):17-21.
- [10] Francisco J, Rossie R M. Microcapsule production by an hybrid colloidosome-layer-by-layer technique[J]. Food Hydrocolloids, 2012, 27(2):119-125.
- [11] Miao F, Lu D, Li Y, et al. Characterization of astaxanthin esters in haematococcuspluvialis by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry[J]. Analytical Biochemistry, 2006, 352(2):176-181.
- [12] 单红武. 油松节挥发油提取及松节油-β-环糊精包合物制备工艺的研究[D]. 甘肃:甘肃农业大学,2012.
- [13] Szejtli J. Past, present, and future of cyclodextrin research[J]. Pure and Applied Chemistry, 2004, 76(10):1825-1845.
- [14] Yuan C, Jin Z Y, Xu X M, et al. Preparation and stability of the in-

clusion complex of astaxanthin with hydroxypropyl-β-cyclodextrin [J]. Food Chemistry, 2008, 109(2):264-268.

- [15] 卢燕霞,田永强,刘惠琴,等.牛至精油β-环糊精微胶囊的制备及其抑菌效果研究[J].包装工程,2015,37(5):84-88.
- [16] 石淑先,渠艳,衣丽娇,等.啮虫脒/脲醛树脂微胶囊的制备及表征[J].现代化工,2011,31(6):48-52.
- [17] Ho B T, Joyce D C, Bhandari B R, et al. Release kinetics of ethylene gas from ethylene-α-cyclodextrin inclusion complexes[J]. Food Chemistry, 2011, 129(2):259-266.
- [18] 童林芸. 环糊精化学——基础与应用[M]. 北京:科技出版社,2001.
- [19] 罗娟,陈彪,郑珊,等.氟苯尼考β-环糊精包合物的制备[J]. 中兽医医药杂志,2015,(1):58-62.
- [20] 韩光涛. 广藿香油缓释微胶囊的制备及其性能研究[D]. 武汉:华中农业大学,2013. ■

在实际测试中,将 70 片电池组成电池堆,其中包含被测试的电池片,置于电池堆的中间位置。电池堆的测试工况如表 1 所示,其中阳极气体流量和阴极气体流量随着放电电流的大小而变化。

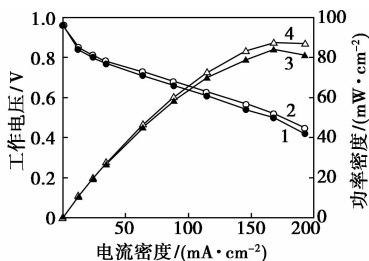
表 1 PEMFC 膜电极测试工况

运行条件	操作参数
阳极气体组分	99.999% H ₂
阴极气体组分	空气
阳极气体流量/(L·min ⁻¹)	0.5
阴极气体流量/(L·min ⁻¹)	3
阳极加湿温度/℃	55
阴极加湿温度/℃	55
工作温度/℃	60
冷却方式	水冷

2 实验结果与分析

2.1 催化剂类型对电池性能的影响

采用 4000 型 Pt/C 催化剂和 9100 型 Pt/C 催化剂制备 2 种膜电极。为了表征膜电极的性能,对膜电极进行了电流电压曲线测试(IV 特性测试),测试结果如图 3 所示。



1—4000 型 Pt/C-IV;2—9100 型 Pt/C-IV;
3—4000 型 Pt/C-IW;4—9100 型 Pt/C-IW

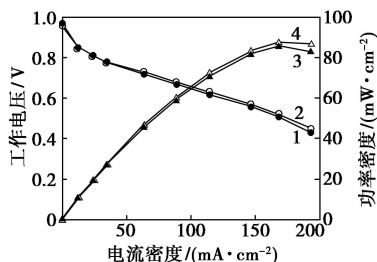
图 3 催化剂类型对电池性能的影响

从图 3 中可以看出,9100 型 Pt/C 催化剂的活性优于 4000 型 Pt/C 催化剂,在相同的电流密度下,电池的工作电压和功率密度均有明显提升,在电流密度为 63.8 mA/cm² 时,采用 4000 型 Pt/C 催化剂的膜电极的工作电压为 0.71 V,采用 9100 型 Pt/C 催化剂的膜电极的工作电压为 0.73 V,这主要是由于 JM9000 型 Pt/C 催化剂最小的金属比表面积为 85 m²/g,要高于 JM4000 型 Pt/C 催化剂的最小的金属比表面积 60 m²/g,从而使得 Pt 催化剂的有效反应面积更大,催化层的反应活性位增多,为此在相同的工作电压下,采用 9100 型 Pt/C 催化剂的电池的电流密度会更大。

2.2 膜电极热压温度对电池性能的影响

膜电极热压工艺对电池性能也会有影响。为了

进一步提高电池性能,对膜电极的热压工艺也进行了实验,在保持热压压力不变的情况下,改变热压的温度,分别在 167、163℃ 以及 160℃ 下进行膜电极热压,实验结果发现,温度为 160℃ 膜电极易于出现分层现象,为此,仅对 167℃ 和 163℃ 下制备的电池性能进行了实验测试,结果如图 4 所示。



1—163℃ 热压-IV;2—167℃ 热压-IV;
3—163℃ 热压-IW;4—167℃ 热压-IW

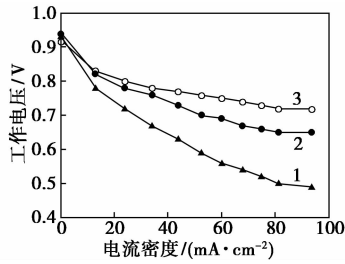
图 4 膜电极热压温度对电池性能的影响

从图 4 中可以看出,热压温度对电池性能的影响较小,在电流密度为 168 mA/cm² 时,在 167℃ 下制备的膜电极的工作电压为 0.52 V,在 163℃ 下压制的膜电极的工作电压为 0.51 V,在 167℃ 下压制的膜电极的性能略好。因此,热压温度对性能的影响较小,主要是对导电碳粉层与催化层的粘结力影响大。为此后续的实验中均在 167℃ 下对膜电极进行热压。

2.3 碳粉导电层疏水性对电池性能的影响

PEMFC 中的水管理对电池性能的影响十分重要。质子交换膜中 H⁺ 的传导是以 H₃O⁺ 的形式进行传导,因此,在 PEMFC 工作时,膜电极中必须有水的存在。膜电极中水质量分数有一个最佳值,膜电极中水质量分数太低时,Nafion 膜就不能传导 H⁺,导致电池性能下降;膜电极中水质量分数太多时,水分会阻塞扩散层中的孔隙,从而使得燃料和氧化剂无法到达反应界面,电池性能也会下降。因此,PEMFC 在工作时,必须控制好膜电极内的水分。影响 PEMFC 中水管理的因素有多个:①阴极侧电化学反应生成水;②H₃O⁺ 的传导将阳极侧的水携带到阴极;③阴极侧水质量分数高于阳极侧水质量分数,水会从阴极侧扩散到阳极侧;④燃料和氧化剂的加湿程度;⑤扩散层和集流层的疏水特性。其中集流层与催化层紧密结合,对水管理的影响不容忽视,为此,对碳粉导电层的疏水性进行了实验测试。在实验中改变疏水剂 PTFE 与集流层中碳粉的比例,按照 PTFE 的质量分数分别为 12%、24% 以及 42% 制备 3 种膜电极,并进行了实验测试,结果如图 5

所示。



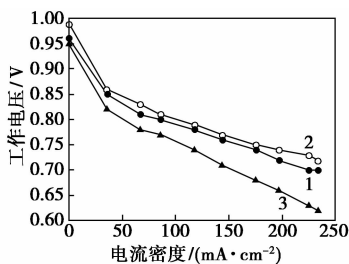
1—12% PTFE;2—24% PTFE;3—42% PTFE

图5 集流层疏水性对电池性能的影响

碳粉导电层中 PTFE 的质量分数越高,意味着碳粉导电层的疏水特性越好。从图 5 中可以看出,在电流密度为 81.2 mA/cm^2 时,PTFE 质量分数为 12% 的膜电极的工作电压为 0.50 V,PTFE 质量分数为 24% 的膜电极工作电压为 0.65 V,PTFE 质量分数为 42% 的膜电极的工作电压为 0.72 V。由此可见,当 PTFE 的质量分数为 24% 时,电池性能最好,因此,后续实验中采用质量分数为 24% PTFE 的碳粉导电层。

2.4 Nafion 溶液质量分数对电池性能的影响

在 PEMFC 中催化层是电化学反应的场所,催化层的制备对膜电极性能的影响尤为关键。在催化层制备中,需要添加 Nafion 溶液。Nafion 溶液起到粘结剂和 H^+ 导体的作用:一方面增大 Pt/C 催化剂与 Nafion 膜的粘附力;另一方面增大催化层的三相界面,因此确定 Nafion 溶液的质量分数非常关键。采用 Nafion 质量分数为 5% 的 Nafion 溶液,按照每张膜电极催化层中 Nafion 质量分数分别为 17%、30%、45%,制得膜电极并进行实验测试,结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,催化层中 Nafion 质量分数对电池性能的影响较为明显,在电流密度为 168 mA/cm^2 时,Nafion 质量分数为 17%、30%、45% 的膜电极的工作电压分别为 0.74、0.75、0.68 V,Nafion 质量分数为 30% 时的电池性能最优。



1—17% Nafion;2—30% Nafion;3—45% Nafion

图6 Nafion 溶液质量分数对电池性能的影响

3 结论

膜电极是 PEMFC 的电化学反应场所,是电池的核心部件。膜电极的性能受多方面因素的影响,针对 Pt/C 催化剂类型、膜电极热压温度、碳粉导电层疏水特性以及催化层中 Nafion 质量分数等因素对电池性能进行了性能特性测试,可以得到以下结论:

(1)Pt/C 催化剂类型、碳粉导电层疏水性以及催化层 Nafion 质量分数对电池性能有显著影响,当碳粉导电层 PTFE 质量分数为 24%,催化层中 Nafion 质量分数为 30% 时,电池性能达到最优值。

(2)膜电极热压温度对电池性能影响较小,但对导电碳粉层与催化层的粘结力影响大,过低的温度会导致膜电极出现分层。

参考文献

- [1] O'Hayre R, Cha S, Colella W, et al. Fuel cell fundamentals 2nd edition[M]. New York:John Wiley & Sons, Inc., 2009:22-45.
- [2] Miller M, Bazylak A. A review of polymer electrolyte membrane fuel cell stack testing[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(2): 601-613.
- [3] 王洪建,程健,张瑞云,等. 质子交换膜燃料电池应用现状及分析[J]. 热力发电, 2016, 45(3): 1-7.
- [4] 侯明,衣宝廉. 燃料电池的关键技术[J]. 科技导报, 2016, 34(6): 52-61.
- [5] Adolfo Iulianelli, Angelo Basile, Adolfo Iulianelli, et al. Sulfonated PEEK-based polymers in PEMFC and DMFC applications: A review[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(20): 15241-15255.
- [6] 王诚,赵波,张剑波. 质子交换膜燃料电池膜电极的关键技术[J]. 科技导报, 2016, 34(6): 62-68.
- [7] 曹殿学,王贵领,吕艳卓. 燃料电池系统[M]. 北京:北京航空航天大学出版社, 2009: 1-34.
- [8] 王兴娟,王坤勋,刘庆祥. 燃料电池的研究进展及应用前景[J]. 炼油与化工, 2011, 22(1): 6-10.
- [9] 刘春娜. 燃料电池技术最新进展[J]. 电源技术, 2015, 39(3): 445-446.
- [10] Pei P, Chen H. Main factors affecting the lifetime of proton exchange membrane fuel cells in vehicle applications: A review[J]. Applied Energy, 2014, 125(21): 60-75.
- [11] 田甜,郑俊生,马建新. 质子交换膜燃料电池膜电极制备方法及部分改进策略[J]. 化工进展, 2013, 32(9): 2077-2084.
- [12] 任东华. 质子交换膜燃料电池性能影响研究[D]. 南京:南京理工大学, 2007.
- [13] 夏高强. 质子交换膜燃料电池膜电极及催化剂的研究[D]. 天津:天津大学, 2013.
- [14] 姜东. 质子交换膜燃料电池膜电极制备与性能研究[D]. 北京:北京有色金属研究总院, 2014.
- [15] 臧超. 质子交换膜燃料电池膜电极结构和性能研究[D]. 天津:天津大学, 2012. ■