

2003-11-28

Optimizing Catalyst Layer Composition of PEMFC by Orthogonal Method

Ming-hua WANG

Xin-jian ZHU

Guang-yi CAO

Sheng SUI

Qing-chun YU

Ming-ruo HU

Zheng-yu FAN

Recommended Citation

Ming-hua WANG, Xin-jian ZHU, Guang-yi CAO, Sheng SUI, Qing-chun YU, Ming-ruo HU, Zheng-yu FAN. Optimizing Catalyst Layer Composition of PEMFC by Orthogonal Method[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2003, 9(4): 433-438.

DOI: 10.61558/2993-074X.1529

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol9/iss4/9>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号:1006-3471(2003)04-0433-06

正交设计法优化 PEMFC 催化层的最佳配比

王明华*,朱新坚,曹广益,隋升,余晴春,胡鸣若,范征宇

(上海交通大学燃料电池研究所,上海 200030)

摘要: 利用正交实验设计法优选 PEMFC 电极催化层制备的最佳条件. 实验证实亲水电极(催化层中不含 PTFE)性能优于疏水电极. 在该工艺条件下,当 Nafion 的含量为 1.4 mg cm^{-2} , Pt 含量为 0.4 mg cm^{-2} 时,以常压的 H_2 和空气分别作为燃料气和氧化剂,电池的最高功率可达到 0.37 W cm^{-2} . 研究表明,提高 Pt/C 中的 Pt 含量将是提高催化剂性能的有效途径.

关键词: 正交设计法; PEMFC; 最优工艺条件; 电极; 催化层

中图分类号: TM 911.4

文献标识码: A

早在上世纪 60 年代,美国双子座太空船就以燃料电池作为辅助能源^[1],直到 90 年代,关于燃料电池的研究才蓬勃兴起,并取得了很大进展. 在工艺方面^[2],使用碳载铂代替纯铂做燃料电池的催化剂,即可降低电池制作成本. 又可大大提高电池的性能. 在质子膜的研究方面,已由杜邦公司生产的 Nafion117 发展到性能更好的 Nafion112, 1135 等系列. 在工程技术方面,各种线密封,面密封技术的使用使燃料电池的性能得到保证. 耐腐蚀,低电阻的石墨或金属双极板的使用也提高了电池的性能.

目前,质子交换膜燃料电池电极催化层的成分大多含有 Pt/C 催化剂, Nafion 以及 PTFE (聚四氟乙烯),但有关这 3 种成分在催化层中的适宜含量各文献所载各有不同. 徐洪峰,田颖等认为,由 Pt/C, PTFE 和 Nafion 组成的催化层,其电池的性能较差^[3]. 唐倩,韩明等研究了涂布法制备 PEMFC 亲水电极,其中催化层中 Nafion 含量为 1 mg cm^{-2} ,并指出该法制备过程简便,电极催化剂利用率高,初始活性好,但稳定性不好. 若加入 PTFE 则对电极性能影响不大,但可明显提高其稳定性^[4]. E. Passalacqua 和 F. Lufano 等人通过电化学研究发现,由 Nafion 和 Pt/C 电催化剂组成的催化层,当 Nafion 占总含量的 33% 时,电池的性能最优^[5]. J. M. Song 和 S. Y. Cha 研究发现,当 Pt 含量为 0.4 mg cm^{-2} 时,催化层中的 Nafion 含量以 0.8 mg cm^{-2} 为佳^[6]. Sergei Gamburzev 和 A. John. Appleby 明确提出了催化层由 Nafion 和 Pt/C 催化剂组成,制备 PEMFC 电极的方法^[7]. S.-Y. Ahn 和 S.-J. Shin 等使用制备亲水性电极的方法开发

收稿日期:2003-01-12

* 通讯联系人, Tel: (86-21)62933786 E-mail:wmh354@sina.com

出 kW 级 PEMFC 电堆,并进行了 1800 h 的寿命实验.分析表明,其性能的劣化是由于催化层和膜受污染引起的^[8].上述研究结果提示,有必要进一步研究电极的组成,确定催化层中各组分最佳含量,提高电池的性能.

本文采用正交实验方法对催化层中 4 种可能成分,即 Pt/C,PTFE,Nafion 和碳粉的含量进行了优化,从实验角度证明了这 4 种成分的含量对电池性能的影响,得出比较合理的电极催化层的组成,从而提高了 PEMFC 的性能.

1 实验部分

称取一定质量的 20% Pt/C 催化剂(John-mathhey),碳粉和 PTFE(30% 分散液)放在小烧杯中,加入乙醇再超声混合.混合后的膏状物涂覆在经过疏水处理涂有扩散层的 Toray 碳纸上,于 70 °C 烘干.在两片电极之间放上经过处理的 Nafion1135 质子交换膜,于热压机上 120 °C 热压 2 min,取下冷却后即可装配成单电池并进行性能测试.每片电极的面积为 25 cm²,在 H₂,空气的压力均为 0.1 MPa 下测试电池的性能,取电流密度为 200 mA·cm⁻²时的电池电压作为实验的目标值.

2 结果与讨论

2.1 因子与水平的选择

本实验以提高 PEMFC 在 200 mA·cm⁻² 电流密度下的电池电压为指标,探讨影响电池性能的主要原因.根据前人和本文作者经验,其最主要因素是催化层,而其催化效果则与 Pt/C,PTFE,Nafion 以及碳粉的含量是否适中,各成分的搭配比例是否合理有关.在 PEMFC 中 Pt/C 和碳粉乃为 H₂ 的氧化 O₂ 的还原提供了反应场所,加碳粉是为了提高 20% Pt/C 中铂的利用率.PTFE 的疏水性可以将增湿或反应产生的水隔离催化反应区,催化层中的 Nafion 则将反应生成的 H⁺ 传递到 Nafion 膜上.这 4 种成分比例务求适当,才能发挥出催化层的最佳效能.据此,兹将上述 4 种成分的含量定为 4 个因素,并参照文献资料将各成分含量的实验取值范围分别定为:Nafion (A):0.8~1.9 mg·cm⁻²;碳粉 (B):0.2~0.8 mg·cm⁻²;PTFE (C):0.8~2.2 mg·cm⁻²;Pt (D):0.4~0.8 mg·cm⁻².再从每一实验范围选取 3 个水平,设计成 4 因子 3 水平实验方案(见表 1).实验按 L₉^(3⁴) 正交表进行,结果如表 2 所列.

表 1 优化 PEMFC 催化层组成的正交实验因素水平表

Tab. 1 The factors and levels of orthogonal test for optimizing catalyst layer composition of PEMFC

Level factor	A(Nafion)	B(carbon powder)	C(PTFE)	D(Pt)
1	0.8	0.2	0.8	0.4
2	1.4	0.4	1.7	0.6
3	1.9	0.8	2.2	0.8

Note: All units of levels are mg·cm⁻²

表 2 优化 PEMFC 催化层组成正交实验 ($L_9^{(3^4)}$) 结果Tab. 2 The orthogonal test results with $L_9^{(3^4)}$ experimental for optimizing catalyst layer composition of PEMFC

	A	B	C	D	x
1	1	1	1	1	0.525
2	1	2	2	2	0.290
3	1	3	3	3	0.270
4	2	1	2	3	0.562
5	2	2	3	1	0.360
6	2	3	1	2	0.450
7	3	1	3	2	0.460
8	3	2	1	3	0.400
9	3	3	2	1	0.265
	1.085	1.547	1.375	1.150	
	1.372	1.050	1.117	1.200	
	1.125	0.985	1.090	1.232	
/3	0.362	0.516	0.458	0.383	
/3	0.457	0.350	0.372	0.400	
/3	0.375	0.328	0.363	0.411	
R	0.095	0.188	0.095	0.028	

2.2 正交实验结果与讨论

比较表 2 中的 R 值可知,4 种因素对电池性能的影响,按碳粉含量 ~ Nafion 含量 ~ PTFE 含量 ~ Pt 含量依次降低.但 Pt 含量影响不明显,反映出 Pt 的利用率不高.对照图 1,碳粉含量小于 0.2 mg cm^{-2} 时,电池性能较好(图 1a).Pt 含量越大电池性能越好(图 1b),PTFE 含量越小电池性能越好(图 1d),Nafion 含量在 1.4 mg cm^{-2} 时电池性能最好(图 1c).Pt/C 催化剂越多,电化学反应速率越快,所以电池性能越好.碳粉含量越小电池性能越好,表明在 20% 的 Pt/C 中,Pt 的分散度已经足够大,不需要进一步增加碳载体的含量,目前已有使用 40% Pt/C 的报道.虽然 PTFE 的加入增加了电极的疏水性,但却覆盖了部分 Pt/C 催化剂,使其无法与反应气体接触,这不仅降低了催化剂的利用率,同时也增加了电极电阻.因而催化层中 PTFE 的含量越小,电池性能越好.而 Nafion 含量之所以出现最佳(峰)值的原因是:含量太小,不足以将催化剂上产生的 H^+ 以足够快的速度运输到质子膜上,含量太大,则增加了电极电阻.

据上可得,在本实验条件范围内制备 PEMFC 电极催化层的最佳工艺条件为:Pt/C 含量

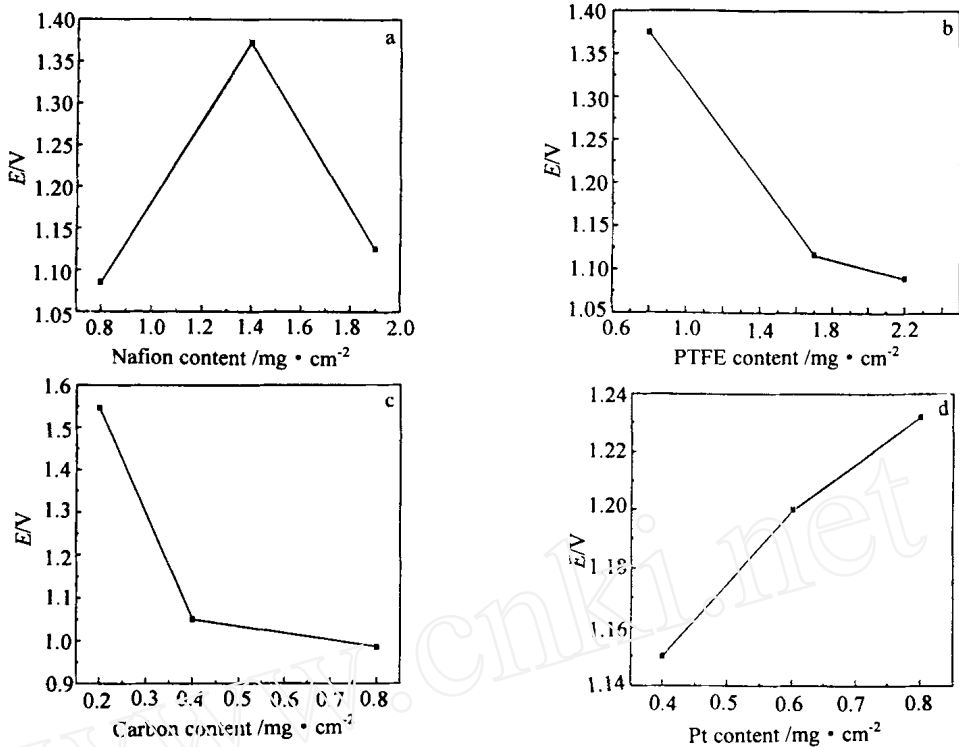


图 1 正交实验各因素水平对 PEMFC 电池电压的影响(电流密度 200 mA/cm^2)

Fig. 1 Effect of 4 factor's levels on the PEMFC potential at a current density of 200 mA/cm^2

$0.4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ (考虑到成本因素), Nafion 含量 $1.4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, 催化层中不必加入碳粉和 PTFE.

2.3 单电池放电性能

依照本实验范围内的最佳工艺条件制备电极催化层, 并进一步组装成单电池. 其放电性能测试结果如图 2 所示, 由图可见, 在 $200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下, 电池电压达到 0.78 V , 比前 9 次正交实验中最好的结果 (0.562 V) 高出 0.218 V , 其它电流密度下的放电电压值也有明显提高, 电池的最高功率密度在电流密度

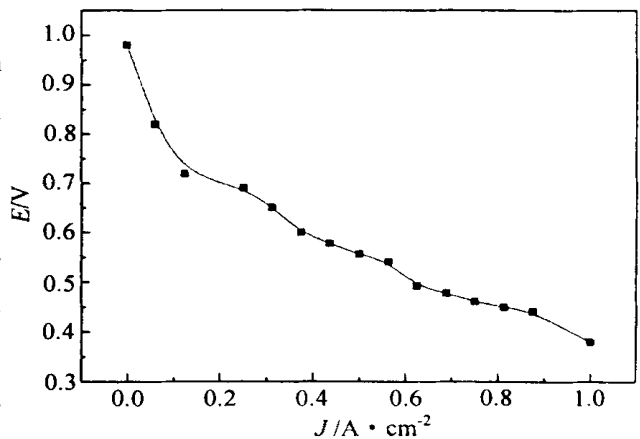


图 2 由最佳工艺条件制备的 PEMFC 性能曲线

Fig. 2 Performance curve of the PEMFC on optimal conditions

为 1 A cm^{-2} 时达到 0.37 W cm^{-2} . 表明该工艺条件基本实现了电极内部各成分的最佳搭配.

3 结 论

应用正交设计,通过实验确定了 PEMFC 电极催化层各组分的最佳配比,在 Pt 含量为 0.4 mg cm^{-2} 的情况下,其 Nafion 含量以 1.4 mg cm^{-2} 最为适宜,而且该催化层不需要再加入 PTFE 和碳粉. 为进一步提高电池性能,宜使用高 Pt 载量的电催化剂.

Optimizing Catalyst Layer Composition of PEMFC by Orthogonal Method

WANG Ming-hua^{*}, ZHU Xin-jian, CAO Guang-yi, SUI Sheng,
YU Qing-chun, HU Ming-ruo, FAN Zheng-yu

(*Institute of Fuel Cell, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China*)

Abstract: The optimal composition of catalyst layer in a PEMFC electrode was studied through orthogonal method. It was showed that the performance of hydrophilic electrodes, in which there is no PTFE in the catalyst layer, were more favorable than that of hydrophobic electrodes. According to this condition, the power density of PEMFC attained 0.37 w cm^{-2} when the Nafion loading was 1.4 mg cm^{-2} , and the Pt loading was 0.4 mg cm^{-2} in the catalyst layer, using H_2 as fuel and air as oxidant both at atmospheric pressure. Additionally, the results showed that increasing Pt loading in Pt/C catalyst was a reasonable way to improve PEMFC performance.

Key words: Orthogonal test method, PEMFC, Optimal technique process, Electrode, Catalytic layer

References:

- [1] Costamagna Pada, Srinivasan Supramaniam. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part . Fundamental scientific aspects[J]. Journal of Power Sources, 2001, 102(1): 242.
- [2] Paola Costamagna, Srinivasan Supramaniam. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part . Engineering technology development and application aspects[J]. Journal of Power Sources, 2001, 102(1): 253
- [3] XU Hong-feng(徐洪峰), Tian Ying(田颖), Yan Xi-qiang(燕喜强), et al. The preparation and analysis of proton exchange membrane fuel cell electrodes[J]. Journal of Dalian Railway Institute, 2000, 21(1): 85.
- [4] Tang Qian(唐倩), Han Ming(韩明), Lin Zhi-yin(林治银), Yi Bao-lian(衣宝廉). Hydrophilic electrodes of

- PEMFC prepared by plastering[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2001, 25(6) :387.
- [5] Passalacqua E, Lufrano F, Squadrito G, et al. Nafion content in the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells: effects on structure and performance[J]. Electrochimica Acta, 2001, 46:799.
- [6] Song J M, Cha S Y, Lee W M, et al. Optimal composition of polymer electrolyte fuel cell electrodes determined by the AC impedance method[J]. Journal of Power Sources, 2001, 94:78.
- [7] Sergei Gamburzev, John Appleby A. Recent progress in performance improvement of the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) [J]. Journal of Power Sources, 2002, 107:5.
- [8] Ahn S Y, Shin S J, Ha H Y, et al. Performance and lifetime analysis of the kW-class PEMFC stack[J]. Journal of Power Sources, 2002, 106:295.

www.cnki.net