

2006-11-28

## Facilitated Effect of Ag to Oxygen Transportation in PEM Fuel Cell Air Cathodes

Hong-feng XU

Jian-hua DONG

Xiang-li HOU

---

### Recommended Citation

Hong-feng XU, Jian-hua DONG, Xiang-li HOU. Facilitated Effect of Ag to Oxygen Transportation in PEM Fuel Cell Air Cathodes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2006 , 12(4): 434-438.

DOI: 10.61558/2993-074X.1768

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol12/iss4/17>

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.

# 银在质子交换膜燃料电池空气阴极内促进氧传递研究

徐洪峰\*, 董建华, 侯向理

(大连交通大学环境与化学工程学院, 辽宁 大连, 116028)

**摘要:** 利用离子交换及随后的氢还原, 将单质银负载在质子交换膜 (Nafion) 孔道内. TEM、XRD 表征载银 Nafion 膜的结构, 电化学极限电流法测定氧在载银 Nafion 膜内的扩散系数. 结果表明, 因银晶颗粒大于 Nafion 孔道直径, 致使 Nafion 孔道有所扩张; 氧在载银 Nafion 膜内的扩散系数是无银 Nafion 膜的 4 倍. 据此, 把银引入质子交换膜燃料电池空气阴极催化剂表面的 Nafion 薄层, 则电池的性能在高电流密度下有明显的提高, 显示了银对该电极内氧传递的促进作用.

**关键词:** 质子交换膜; 燃料电池; 银; 促进传递

**中图分类号:** TM911.4

**文献标识码:** A

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 能量转化效率高, 同时没有环境污染, 在分散发电、交通运输和便携电源等领域里具有广泛的应用前景. 从成本以及来源方面考虑, 除了航天或水下应用, PEMFC 的氧化剂通常都是空气. 但以空气代替纯氧, PEMFC 的性能会有明显下降. 为了提高氧在空气电极内的传递, 人们设想了减薄电极厚度<sup>[1]</sup>、增大电极空隙和使用高铂浓度的碳载铂催化剂<sup>[2]</sup>等诸多措施. 最近也有人开始在电极内引入富氧材料<sup>[3-5]</sup>, 以提高催化剂表面的氧浓度, 从而达到提高 PEMFC 性能的目的.

致密的银金属膜可以在高温下分离空气, 富集氧气<sup>[6]</sup>; 银负载在 Nafion 膜的纳米孔道内可以分离烯烃等不同极性气体<sup>[7]</sup>. 1987 年, Sakai 等发现银负载在 Nafion 膜内同样也可以分离空气<sup>[8]</sup>, 即在一定压力和温度下, 透过该复合膜的氧气浓度大于氮气. 那么能否利用这一结果在燃料电池空气阴极内富集氧气呢? 即如图 1 所示, PEMFC 的电极是多孔气体扩散电极, 由扩散层和催化层构成, 扩散层是经 PTFE 憎水处理的碳纸或碳布; 催化层是碳载铂催化剂与质子导体 (如 Nafion) 的混合物. 本文拟在这层 Nafion 薄膜中引入单质银, 促进氧气

通过溶解扩散向催化剂表面传递, 参与电化学反应, 以达到提高 PEMFC 性能的目的.

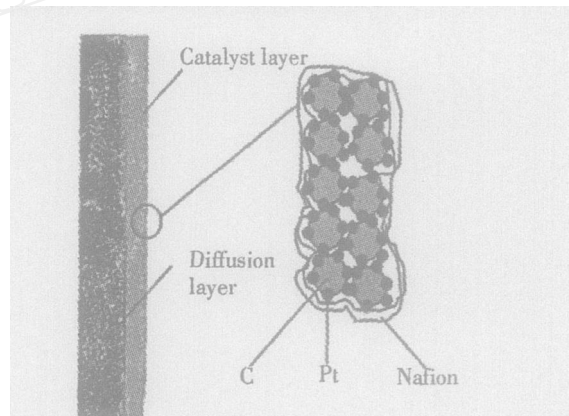


图 1 质子交换膜燃料电池电极结构

Fig 1 Electrode structure of PEMFC

## 1 实验部分

### 1.1 载银 Nafion 膜制备

裁剪数块大小适当的 Nafion1135 膜, 用 3% 的  $H_2O_2$  浸泡, 于 80 的水浴中加热 1 h 左右, 之后用蒸馏水清洗几次, 0.5 mol · L<sup>-1</sup>  $H_2SO_4$  溶液于 80 的水浴中加热约 1 h, 再用 80 的蒸馏水煮洗 3 ~ 4

次. 随后把膜放在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硝酸银溶液中过夜. 取出并用去离子水反复洗涤和浸渍, 直到无银离子检出为止. 放在水浴  $90^\circ\text{C}$  的反应器中, 通氢气还原, 12 h 以后取出, 将反应完全的膜放置于蒸馏水中保存待用.

## 1.2 载银 Nafion 膜结构分析

TEM 分析: JEOL TEM-2000EX 型透射电镜 (日本), 电压 120 kV, 放大倍数 100 000. XRD 分析: D/Max-3BX 射线衍射仪, 管压 40 kV, 管流 20 mA, 波长 1.5406, DS 狭缝  $1^\circ$ , RS 狭缝 0.3 mm, SS 狭缝  $1^\circ$ ; 连续扫描, 扫速  $4^\circ/\text{min}$ , 采样间隔  $0.02^\circ$ .

## 1.3 载银 Nafion 膜氧气扩散系数测定

参照文献 [9], 测定氧气在 Nafion 膜中的扩散系数, 测试装置如图 2 所示. 把一根细 Pt 丝 ( $0.1 \mu\text{m}$ ) 热压在两张各载银或不载银的 Nafion1135 (厚度为  $89 \mu\text{m}$ ) 膜中间, 再分别于两膜的外侧各压上一张多孔气体扩散电极. 以上述 Pt 丝为工作电极, 两气体扩散电极分别作对电极和参比电极. 用夹板把三电极夹紧, 同时向两气体扩散电极通入空气, 并与 Princeton-VMP2 电化学测试仪器连接, 测定氧气通过 Nafion1135 膜的极限电流并计算扩散系数,  $20^\circ\text{C}$ , 常压, 相对湿度为 100% 下测试.

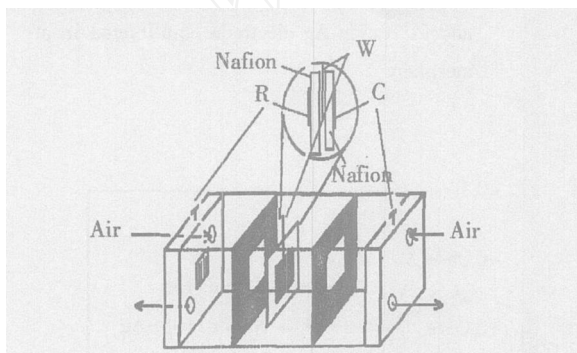


图 2 载银 Nafion 膜氧扩散系数电化学测试装置简图

Fig 2 Simple set of electro-chemistry test instrument for measuring the diffusion coefficient of  $\text{O}_2$  in Nafion-Ag

## 1.4 电极的制备

用 3% ~ 5% 的 PTFE 乳液浸渍碳纸 (日本 Toray 公司)、烘干、称量, 反复数次, 直到碳纸上的 PTFE 含量达到要求浓度 (10% ~ 15%), 再于  $340 \sim 350^\circ\text{C}$  下灼烧 30 min (熔融和分散 PTFE). 为了

减小接触电阻并促进排水, 在碳纸的表面涂上一层 PTFE 与碳黑 (XC-72) 混合物, PTFE 含量为 30% ~ 40%, 同样经  $340 \sim 350^\circ\text{C}$  下灼烧 30 min, 制得扩散层.

把含铂为 50% 的 Pt/C 催化剂与 Nafion 溶液 (美国 Dupont 公司) 按 Pt/C Nafion 为 3:1 的比例混合, 用异丙醇适当稀释, 经超声波分散均匀. 再用喷枪将其均匀地喷在上述碳纸扩散层上, 并在室温下晾干, 制得催化层, 催化剂含量为  $0.4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

## 1.5 电极上银的引入

将上述制备好的电极催化层面向下, 放在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的硝酸银溶液中浸泡 2 h, 使催化层 Nafion 膜中的磺酸基团由  $\text{H}^+$  型转换成  $\text{Ag}^+$  型. 随后用去离子水充分清洗电极, 直到无  $\text{Ag}^+$  离子检出为止, 再于  $90^\circ\text{C}$  氢气氛下把  $\text{Ag}^+$  还原为 Ag, 磺酸基团也同时重新转换为  $\text{H}^+$  型.

## 1.6 载银电极性能评价

分别以上述制备的含银和不含银电极作阴极, 不含银的电极作阳极, Nafion112 为电解质, 在  $140^\circ\text{C}$ 、8 MPa 下热压成膜电极组件, 并组装成单电池. 单电池双极板为石墨材料, 流场为平行沟槽, 有效面积为  $25 \text{ cm}^2$ .

使用 SUN-FTP500 (大连新源动力) 燃料电池评价装置评价膜电极. 操作温度  $70^\circ\text{C}$ , 操作压力分别为 0.1 MPa 和 0.2 MPa, 阳极和阴极增湿温度均为  $75^\circ\text{C}$ , 空气利用率为 40%, 氢气利用率为 80%.

## 2 结果与讨论

### 2.1 载 Ag Nafion 膜的结构

图 3 是载银后 Nafion1135 膜横断面的透射电镜照片. 可以看出, 银颗粒呈球状, 并以团簇的形式存在, 颗粒彼此之间有间隔, 粒径分布随机, 比较均匀. 平均直径约  $10 \text{ nm}$ , 比一般认同的 Nafion 膜的孔径 ( $4 \sim 5 \text{ nm}$ ) 要大. 分析原因可能是: 首先, 载银过程是在膜溶胀状态下进行的, 此时伴随全氟磺酸树脂的孔道涨大, 因而给银颗粒的沉积留有更大的空间, 加上银颗粒的堆积也会存在空隙以及树脂的塑性特点, 因而从透射电镜图看到的银颗粒粒径自然大于全氟磺酸树脂原先孔道的尺寸.

图 4 分别示出载银 (Ag/Nafion) 和不载银再铸 Nafion 膜的 XRD 图谱. 从图中可以看出, 再铸的 Nafion 膜显示 Nafion 特有的非晶衍射峰. 对于载银膜, 银的特征峰因其浓度过低而在图中显现不出

来,由于银颗粒的挤压和拉伸,使本来非结晶散射部分表现为晶体散射<sup>[10]</sup>.

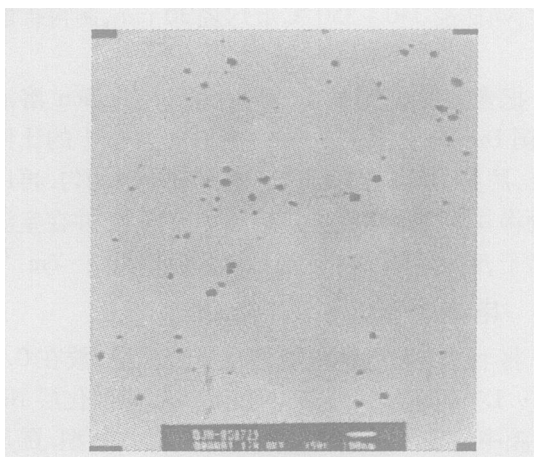


图 3 载银 Nafion膜横断面 TEM 显微照片

Fig 3 Transverse section TEM micrograph of the Nafion1135-Ag scale: 100 nm

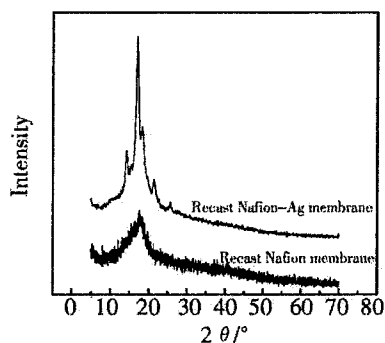


图 4 再铸膜与载银再铸质子交换膜的 XRD 谱图

Fig 4 XRD pattern for the recast Nafion and recast Nafion-Ag membrane

## 2.2 Ag对氧在 Nafion膜内传递的促进

图 5是氧在 Pt/Nafion和 Pt/Nafion-Ag界面的线性扫描伏安图,图 6是计时电流响应曲线.可以看出,氧通过载银 Nafion的极限电流明显高于无银 Nafion膜,在 -0.6V 下,两者的极限电流数相差约 4倍.

应用柱坐标质量扩散方程,可导出氧通过 Nafion膜的扩散系数,近似式为<sup>[11]</sup>:

$$D = \frac{I(\ln r_s - \ln r_0)}{2 zFC_0} \quad (1)$$

式中  $D$  是氧气在 Nafion中扩散系数 ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ );  $I$  是电流 (A);  $r_s$  是铂丝半径加膜厚度 (cm);  $r_0$  是铂丝半径 (cm);  $l$  是铂丝在电极内长度 (cm);  $z$  是电

荷转移数,  $F$  是法拉第常数 ( $96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $C_0$  是膜外层电极内氧气浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ).

表 1 列出据图 6按式 (1)计算的结果,可以看出,氧气在载银 Nafion中的扩散系数比不载银的提高了 3倍左右.但应指出,本文测试与计算的氧扩散系数较之文献报道值<sup>[8]</sup>约小一个数量级,可能是实验误差和采用的计算公式不同引起的.此处,仅是作为比较以上两个扩散系数之相对差异来验证 Nafion膜中作为对氧传递促进作用而言的.

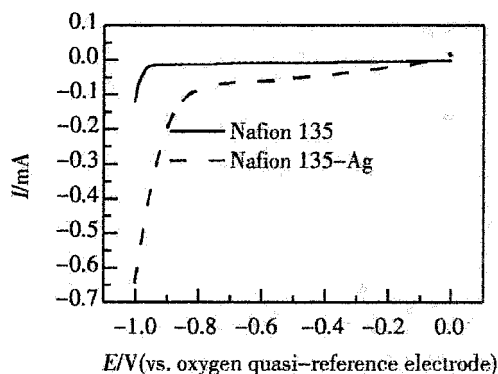


图 5 Pt/Nafion和 Pt/Nafion-Ag电极于空气氛中的线性扫描伏安曲线

Fig 5 Linear sweep voltammograms of the Pt/Nafion and Pt/Nafion-Ag electrode equilibrated in atmosphere

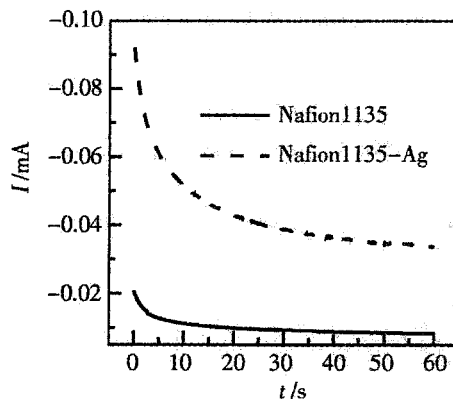


图 6 空气氛中氧在 Pt/Nafion和 Pt/Nafion-Ag电极上还原反应的电流-时间曲线

Fig 6 Chronoamperometric current response of oxygen reduction reaction on the Pt/Nafion and Pt/Nafion-Ag electrode equilibrated in atmosphere

表 1 由柱型微电极测定的氧气在 Nafion和 Ag-Nafion膜中的扩散系数

Fig 1 Diffusion coefficient of oxygen in Nafion 1135 and Nafion 1135-Ag measured using cylindrical microelectrodes at 100% RH and 20

Membrane	Limited current/mA	$D \times 10^6 / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Nafion1135	0.008	0.17
Nafion1135-Ag	0.034	0.71

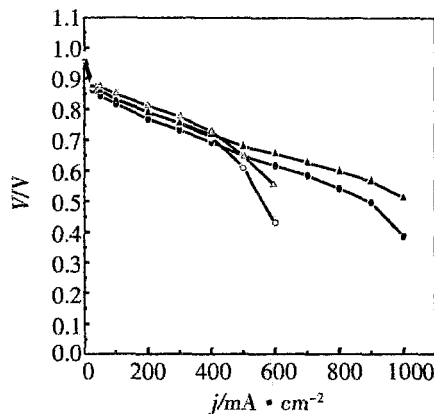


图 7 PEMFC对阴极催化层载入 Ag放电性能的影响

Fig 7 Effects of Ag in cathode catalyst layer on the discharge performance of PEMFC

0.2 MPa, Ag in cathode, 0.2 MPa, no Ag in cathode, 0.1 MPa, Ag in cathode, 0.1 MPa, no Ag in cathode

### 2.3 载银电极对 PEMFC单电池的影响

图 7 示出使用载银和不载银阴极 PEMFC 性能的比较. 如图可见, 无论操作压力是 0.1 MPa 还是 0.2 MPa, 该燃料电池于其放电过程中均在  $400 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  处发生转变, 电流密度小于  $400 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  以前, 无银的电极性能好一些, 但其后, 载银的电极性能提高明显. 这可能是银在电极催化层内对 PEMFC 性能的影响具有两个相反的作用, 一是促进氧通过 Nafion 薄层, 另一方面可能是阻挡质子传递, 降低其传递速率. 小电流密度下该电池电化学反应主要是电化学和欧姆极化控制, 此时, 银的引入会增大欧姆极化导致电极性能偏低. 但随着电流密度的增大, 浓差极化的影响越来越严重, 于是催化层内载入的银对氧的促进传递开始大于它对质子传递的阻挡作用, 从而提高了电池的放电性能. 为了减小载银对质子传递的影响, 作为下一步拟以硝酸银乙醇溶液与 Nafion 溶液相混的方式把

Ag 引入电极内, 使银不再是负载在 Nafion 离子通道之内, 减小它对质子传递的影响.

### 3 结论

于 PEMFC 阴极催化层 Nafion 上引入银可以提高该电池在高电流密度下的放电性能, 同时, 银的存在可能会阻挡质子的传递.

### 参考文献 (References):

- [1] Song GM, Cha S Y, Lee W M. Optimal composition of polymer electrolyte fuel cell electrodes determined by the AC impedance method [J]. J. Power Sources, 2001, 94: 78 ~ 84.
- [2] Xu Hongfeng (徐洪峰), Lin Zhiyin (林志银), Qiu Yanling (邱艳玲), et al Pt/C electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cell [J]. Chinese Journal of catalysis (in Chinese), 2003, 24 (2): 143 ~ 148.
- [3] XU Z Q, Qi Z G, Kaufman A. Effect of oxygen storage material on the performance of proton exchange membrane fuel cell [J]. J. Power Sources, 2003, 115: 40 ~ 47.
- [4] Yu H B, Kim J H, Lee H I, et al Development of nanophase  $\text{CeO}_2$ -Pt/C cathode catalyst for direct methanol fuel cell [J]. J. Power Sources, 2005, 140: 59 ~ 65.
- [5] Hou Xiangli (侯向理), Xu Hongfeng (徐洪峰), Dong Jianhua (董建华), et al Oxygen enrichment effect of  $\text{CeO}_2$  to the cathode performance of proton exchange membrane fuel cell [J]. Electrochemistry (in Chinese), 2006, 12 (1): 89 ~ 92.
- [6] Outlaw R A, Sankaran SN, Hofund GB, et al Oxygen transport through high purity large grain Ag [J]. J. Material Research, 1988, 3 (6): 1378 ~ 83.
- [7] Sungpet A, Way J D, Koval C A, et al Silver doped Nafion-poly (pyrrole) membranes for facilitated permeation of liquid-phase olefins [J]. Journal of Membrane Science, 2001, 189 (2): 271 ~ 79.
- [8] Sakai T, Takenaka H, Torikai E. Oxygen/nitrogen separation by a nafion-Ag microcomposite membrane [J]. Journal of Membrane Science, 1987, 31: 227 ~ 232.
- [9] Gode P, Lindbergh G, Sundholm G. In-situ measurements of gas permeability in fuel cell membranes using a cylindrical microelectrode [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2002, 518 (4): 115 ~ 122.
- [10] Mo Zhishen (莫志深), Zhang Hongfang (张宏放). Structure of Crystalline Polymers by X-ray Diffraction

(B) [M]. Beijing: Science Press, 2003. 186 ~ 187.  
[11] Wang Shaoting (王绍亭), Chen Tao (陈涛). Funda-

mental of Chemical Transport Process (B) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998: 207 ~ 208.

## Facilitated Effect of Ag to Oxygen Transportation in PEM Fuel Cell Air Cathodes

XU Hong-feng<sup>\*</sup>, DONG Jian-hua, HOU Xiang-li

(Dept. of Environmental & Chemical Eng., Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, Liaoning, China)

**Abstract:** Silver (Ag) was deposited in the pores of Nafion membrane by ion exchange and succedent hydrogen reduction; the structures of Nafion-Ag membrane were measured by TEM and XRD, the diffusion coefficients of oxygen in Nafion-Ag was determined by electrochemical limited current method. The results showed that after deposited silver, the pores in the Nafion were enlarged by silver grains; the oxygen diffusion coefficient was increased about four times. By introducing silver in the thin Nafion film around the cathode catalyst, the performance of PEM fuel cell have a evident increasing in high current density, which shows the facilitated effects of silver to oxygen transportation in PEM fuel cell.

**Key words:** Proton exchange membrane, Fuel cell, Silver, Facilitated transportation