Journal of Electrochemistry

Volume 14 | Issue 4

2008-11-28

Studies of Surface Diffusion in PEMFC Electrodes

Jiang-shui LUO

Jian CHEN

Bao-lian YI

Chuan-sin CHA

Hua-min ZHANG

Recommended Citation

Jiang-shui LUO, Jian CHEN, Bao-lian YI, Chuan-sin CHA, Hua-min ZHANG. Studies of Surface Diffusion in PEMFC Electrodes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(4): 369-372.
DOI: 10.61558/2993-074X.1923
Available at: https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss4/4

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.

DOI：10.13208/j.electrochem.2008.04.021

第 14卷 第 4期
2008年 11月

电化学
ELECTROCHEMISTRY

Vol.14 No.4
Nov. 2008

文章编号：1006-3471(2008)04-0369-04

PEMFC电极中表面扩散现象的初步研究

罗江水[1,2]，陈 剑[1*]，衣宝廉[1*]，查全性[3]，张华民[1]

(1. 中国科学院大连化学物理研究所燃料电池关键材料与技术研究组，辽宁 大连 116023;
2. 中国科学院研究生院，北京 100039; 3. 武汉大学化学与分子科学学院，湖北 武汉 430072)

摘要： 制作双催化层结构的 PEMFC电极.该双催化层由含有 Nafion的内催化层、无 Nafion的外催化层组成.循环伏安测试表明，未与 Nafion直接接触的外催化层 Pt/C催化剂也参与发生在“Pt/Nafion”界面氢原子的吸脱附反应和 Pt表面含氧粒子的电化学氧化还原.当电势扫描速率较低时，未与 Nafion直接接触的外层 Pt/C催化剂，其对氢脱附电流的贡献和直接与 Nafion接触的内催化层的 Pt/C催化剂大致相当.以双催化层电极作 PEMFC阴极，单电池(PEMFC)极化曲线测试表明，其阴极外催化层能明显地提高该单电池在活化极化区的输出性能.进一步证明了 PEMFC阴极外催化层不与 Nafion直接接触的 Pt/C催化剂可通过其表面吸附含氧粒子的表面扩散参与发生在“Pt/Nafion”界面氧的电化学还原反应.上述实验为设计 PEMFC电极提供了一定的新思路.

关键词： PEMFC; 表面扩散; 成流机理; 氧还原反应; 阴极催化层

中图分类号： TM911.4 **文献标识码：** A

质子交换膜燃料电池(PEMFC)因其具有高效的能量转换效率和环境友好等特点，已成为研究和开发的热点[1].为提高电极催化剂 Pt的利用率和电池性能，有许多研究者对电极结构进行了深入的研究.例如，张学伟等[2]提出一种双催化层阴极结构，其内催化层和外催化层分别采用 Nafion和聚四氟乙烯作为粘结剂，这种电极结构可提高阴极的气体传输和质子传递能力.“Pt/离子聚合物膜”界面是 PEMFC中的重要反应界面.欧胜等[3]制备了内层为 Nafion粘结的 Pt/C催化层、外层为 Pt黑或 Pt/C催化剂的双催化层电极，研究了电极表面氢氧化和氧还原的过程.结果表明未与 Nafion膜直接接触的催化剂主要通过反应物的吸附及吸附粒子的表面扩散参与电极反应.因而为优化 PEMFC电极结构设计，有必要考察电极催化层内电流的形成机理[3-9].

本文应用极化曲线和循环伏安等方法，研究了表面扩散对 PEMFC电极过程的作用和影响.

1 实验部分

1.1 膜电极制备

1)双催化层阴极的结构

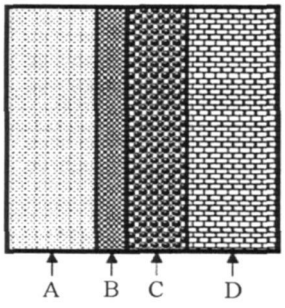

图 1 双催化层阴极的结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of the cathode with dual-layer catalyst layer

A) Nafion membrane; B) inner catalyst layer (Nafion-bonded Pt/C layer by direct membrane coating); C) outer catalyst layer (Pt/C layer without Nafion); D) gas diffusion layer (GDL)

图 1为双催化层阴极结构示意图.该双催化层

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk

收稿日期：2008-03-19，修订日期：2008-05-04 * 通讯作者，Tel：(86-411)84379669，E-mail：chenjian@dicp.ac.cn

由喷涂在 Nafion膜上含有 Nafion的内催化层和喷涂在气体扩散层上的不含 Nafion的外催化层组成.

2)阴极气体扩散层

用 Toray TGP-H060(Toray公司)碳纸作 PEMFC气体扩散层的支撑层.碳纸经疏水化处理后,其 PTFE含量约为 10% (by mass).之后,在碳纸制备微孔层[10]:将 Vulcan XC-72碳粉和 PTFE乳液(PTFE, TE-306A, DuPont)按一定的质量比在乙醇中分散,经超声波振荡混合均匀后,在 80℃的水浴中加热聚凝,形成粘稠状浆料,涂敷到憎水处理的碳纸表面上,室温晾干;240～250℃下焙烧 30 min,再于 340～350℃下烧结 40 min.所得微孔层中碳粉的担载量为 1.2 mg·cm^{-2}, PTFE含量约为 30%.

3)双催化层电极

内催化层 将 Pt/C催化剂(46.1% Pt/C, TKK Corp.)和 Nafion溶液(5%, EW 1100, DuPont)按一定质量比混合,经异丙醇稀释和超声波振荡均匀后,得墨水状催化剂浆料.用喷枪在氮气流的携带下将料液均匀喷在 Nafion 212(DuPont)膜的一侧,于室温下放置 24 h,使溶剂充分挥发,即得含有 Nafion的内催化层.其中 Pt担载量为 0.10 mg·cm^{-2}, Nafion含量为 25%.

外催化层 称取适量 Pt/C催化剂(46.1% Pt/C, TKK Corp.),分散在异丙醇中(催化剂与异丙醇质量比为 1∶100),经超声波充分振荡混合均匀形成浆料后,喷到上述气体扩散层的微孔层表面,于室温下搁置 24 h,以使催化层中的异丙醇充分挥发,得不含粘结剂的纯 Pt/C催化层.该催化层中 Pt担载量为 0.28 mg·cm^{-2}.

4)单催化层电极

单催化层电极制备方法与内催化层相同,其 Pt担载量为 0.10 mg·cm^{-2}, Nafion含量为 25%.

5)膜电极组件(MEA)

将上述带有内催化层的 Nafion 212膜在 160℃和 1.0 MPa下热压 5 min,使内催化层和膜接触紧密[10].再将自制的 Pt担载量为 0.40 mg·cm^{-2}的气体扩散电极(用作阳极)叠合在带内催化层的 Nafion 212膜的另一面,于 160℃和 1.0 MPa下热压 1 min,之后迅速冷却,即得"阳极/膜/阴极内催化层"组合体,随后,将带有外催化层的阴极气体扩散层置于阴极内催化层外侧,与上述组合体形成阴极为双催化层的 MEA.

将上述制备的"阳极/膜/阴极催化层"组合体与阴极气体扩散层(不带有催化层)组合,即成阴极为单催化层结构的 MEA.

以上 MEA的面积为 5 cm^2.这里需指出:阴极气体扩散层与直接喷涂在 Nafion膜上的内催化层之间的结合都未经热压处理,而是在组装电池时以 9 N·m的组装力使之结合.这种内催化层和外催化层分开的结构对发生在阴极不同部分的电极过程可更清晰地区分,又可避免内催化层的 Nafion因热压而渗透到不含 Nafion的外催化层中.

1.2 极化曲线

将 MEA与金属网流场和端板组装成 PEMFC单电池.用自制燃料电池测试系统测量单电池的极化曲线.电池温度为 80℃,阴极和阳极的反应气分别为氧气和氢气,进气压力均为 0.2 MPa,气体增湿温度分别为 85、90℃.先以 200 mA·cm^{-2}恒电流对电池处理 5 h,再以 1000 mA·cm^{-2}恒电流处理 4 h,待电池输出电压稳定后,测量电池极化曲线.

1.3 循环伏安曲线

用电化学工作站 CHI 634A(上海辰华)测量循环伏安曲线.电池阴极腔和阳极腔分别通入饱和增湿的高纯氮气和氢气.阳极为对电极和参比电极,阴极为工作电极.

1.4 电池内阻

用 KFM 2030阻抗仪(Kikusui Japan)在线测定电池的内阻.频率范围为 0.5 Hz～10 kHz.

2 结果和讨论

2.1 循环伏安曲线

图 2分别给出单催化层结构和双催化层结构的 PEMFC电极在氮气氛下的循环伏安曲线,扫速 50 mV·s^{-1}.如图所示,双催化层电极的氢吸附/脱附峰电流明显大于单催化层电极.表明前者外催化层中的 Pt虽远离"Pt/Nafion"界面,但该催化剂层表面仍参与了氢的吸附和脱附反应. McBreen[4]、Liu[7]及欧胜[3]等根据电极表面吸附氢原子的表面扩散机理,解释了远离"Pt/Nafion"界面的催化剂表面也在电极过程中参与了反应(产生电流).

据图 2 CV曲线,分别以双催化层电极和单催化层电极的氢脱附电量(分别为 0.0980 C和 0.0276 C)除以该电极中 Pt的总质量,即得两种电极表面的氢原子吸/脱附的"催化剂质量比电量",

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk

分别为 0.052 C/(mg·Pt)(双催化层电极)和 0.055 C/(mg·Pt)(单催化层电极).可见,二者数值大致相同,说明在 50 mV·s^{-1}的扫速下,双催化层电极中,外催化层 Pt表面的吸附氢原子确能快速扩散.又当电极电势大于 0.7 V时,对双催化层电极,其氧化还原电流明显地比单催化层电极的大.这意味着在该催化剂的表面同时发生了含氧粒子的表面扩散,从而使不与 Nafion接触的 Pt表面也参与了"Pt/Nafion"界面的电化学反应.

综上,尽管该电极外催化层的 Pt不与 Nafion形成界面,但仍明显增大电化学反应的活性界面.

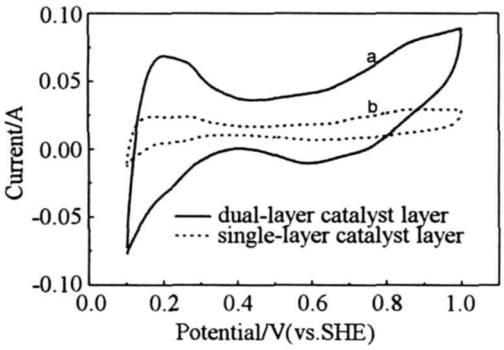

图 2　双催化层电极(a)和单催化层电极(b)的循环伏安曲线　电势扫描速率:50 mV/s

Fig. 2　Cyclic voltammograms of the PEMFC electrodes with dual-layer catalyst layer (a) and single-layer catalyst layer (b)　scan rate: 50 mV/s　cell temperature: 80℃, inlet gas: counter electrode and reference electrode: H_2; working electrode: N_2. Gas pressure: 0.2 MPa/0.2Mpa; humidification temperature: 90℃ (H_2)/85℃ (N_2)

另据 Wang等[9]报道,由多层碳纳米管修饰的 Pt圆盘电极,有含氧粒子的快速溢流现象,其电极厚度为纳米级.但本文电镜观测(照片略)显示,上述双催化层电极的外催化层厚度约为 10 μm.图 2表明,该双催化层电极外催化层的 Pt通过吸附粒子的表面扩散也能够参与产生电流的电极反应,这说明 80℃下 Pt的表面扩散在微米级的范围内仍然足够快.

2.2　PEMFC单电池的极化曲线

图 3为 PEMFC单电池的极化曲线(包括经 IR校正的极化曲线).如图所示,当电流密度小于 200 mA·cm^{-2}时,双催化层阴极单电池的输出电压都大于单催化层阴极单电池的输出电压.如在 50 mA·cm^{-2}下,两者输出电压之差约为 60 mV.显然,由于双催化层中不含 Nafion的外催化层可显著地降低氧还原电极的超电势,从而提高了 PEMFC在活化极化区的输出电压.

通常,PEMFC氢阳极的氧化超电势可被忽略.其电池的极化曲线即近似视为氧在阴极的电还原.根据塔菲尔关系式[11]:$\eta_c = \frac{2.3RT}{\alpha nF}\lg\frac{i}{i_0}$,由图 3可知,对双催化层阴极的氧还原,其超电势明显较单催化层阴极的小,而交换电流密度 i_0却比单催化层阴极的明显增大.这似乎也佐证了双催化层阴极外催化层的 Pt也同时参与了电极反应,或者说该催化层具有更大的有效活性比表面.

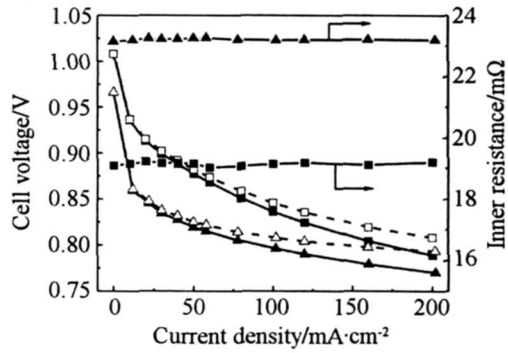

图 3　PEMFC单电池的极化曲线、R～I曲线和经 IR校正的极化曲线

Fig. 3　The V～I curve, R～I curve and IR-free V～I curve obtained with the PEMFC single cells
cell temperature: 80℃; inlet gas: H_2/O_2; gas pressure: 0.2MPa/0.2MPa; humidification temperature: 90℃ (H_2)/85℃ (O_2).
■ dual-layer catalyst layer; □ IR-free V～I curve for dual-layer catalyst layer; ▲ single-layer catalyst layer; △ IR-free V～I curve for single-layer catalyst layer

3　结　论

PEMFC双催化层电极明显地提高了单电池在活化极化区的输出性能,其电极过程机理是未与 Nafion直接接触的外催化层的 Pt/C催化剂,参与了发生在内催化层"Pt/Nafion"界面的氢原子的吸/脱附反应以及 Pt表面含氧粒子的氧化还原反应.而且当电势扫描速率较低时,未与 Nafion直接接触的 Pt/C催化剂对电流产生的贡献与和 Nafion直接接触的内催化层的 Pt/C催化剂大致相当.

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnk

参考文献(References):

[1] Steele B C H, Heinzel A. Materials for fuel-cell technologies [J]. Nature, 2001, 414(6861): 345-352.

[2] Zhang X W, Shi P F. Dual-bonded catalyst layer structure cathode for PEMFC [J]. Electrochemistry Communications, 2006, 8(8): 1229-1234.

[3] Ou S(欧胜), Kong D W(孔德文), He R(何锐), et al. Study of current generation mechanism in PEMFC catalyst layer [J]. Journal of Wuhan University of Technology (in Chinese), 2006, 28(z1): 417-421.

[4] McBreen J. Voltammetric studies of electrodes in contact with ionomeric membranes [J]. J Electrochem Soc, 1985, 132(5): 1112-1116.

[5] Jing J H, Wu B L, Cha C S, et al. Application of SPE composite microelectrodes to the study of the spillover of adsorbed species on electrode surfaces[J]. J Electroanal chem, 1998, 445(1～2): 13-16.

[6] Tu W Y, Liu W J, Cha C S, et al. Study of the powder/membrane interface by using the powder microelectrode technique. I. The pt-black/Nafion® interfaces [J]. Electrochim Acta, 1998, 43(24): 3731-3739.

[7] Liu W J, Wu B L, Cha C S. Surface diffusion and the spillover of H-adatoms and oxygen-containing surface species on the surface of carbon black and Pt/C porous electrodes [J]. J Electroanal Chem, 1999, 476(2): 101-108.

[8] Lin R B, Shih S M. Kinefic analysis of the hydrogen oxidation reaction on Pt-black/Nafion electrode[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2006, 10(4): 243-249.

[9] Wang X F, Zhan D P, Fu Y Y, et al. Spillover on a platinum electrode modified by MWNTs[J]. Chinese Chemical Letters, 2004, 15(12): 1480-1482.

[10] Wang X L, Zhang H M, Zhang J L, et al. Micro-porous layer with composite carbon black for PEM fuel cells [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(23): 4909-4915.

[11] Cha C S(查全性). Introduction to the kinetics of electrode processes [M]. Beijing: Science Press, 2002: 134-135.

Studies of Surface Diffusion in PEMFC Electrodes

LUO Jiang-shui[1,2], CHEN Jian[1*], YI Bao-lian[1*], CHA Chuan-sin[3], ZHANG Hua-min[1]

(1. PEMFC Key Materials and Technology Laboratory, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 3. College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: A PEMFC electrode consisting of dual-layer catalyst layer (CL) was fabricated in this work. The outer CL was Nafion-free, while the inner CL was Nafion-bonded. The effects of Pt/C catalyst in the outer CL that did not contact with Nafion on the current generation in PEMFC electrodes were investigated. Cyclic voltammetric studies indicated that the Pt/C catalyst in the outer CL without direct contact with Nafion was still electrochemically active in taking part in the adsorption/desorption of hydrogen and the electrochemical oxidation/reduction of the oxygen-containing species occurring at the interface of "Pt/Nafion" in the inner CL. The polarization curves showed that the output voltage of the single cell was enhanced obviously by the outer CL when the current density was lower than 0.2A/cm^2. The phenomena indicated that the Pt/C catalyst without direct contact with Nafion also participated in the electrochemical reduction of oxygen at the interface of "Pt/Nafion" via the surface diffusion of the adsorbed oxygen-containing species.

Key words: PEMFC; surface diffusion; current-generation mechanism; oxygen reduction reaction; cathode catalyst layer

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk