

2013-06-28

Influence of Electrode Hydrophobicity on Performance of Alkaline Polymer Electrolyte Fuel Cells

Li-sheng TAN

Jing PAN

Yao LI

Lin ZHUANG

Jun-tao LU

Recommended Citation

Li-sheng TAN, Jing PAN, Yao LI, Lin ZHUANG, Jun-tao LU. Influence of Electrode Hydrophobicity on Performance of Alkaline Polymer Electrolyte Fuel Cells[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2013 , 19(3): Article 2.

DOI: 10.61558/2993-074X.2949

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol19/iss3/2>

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.

碱性聚合物电解质燃料电池电极疏水性 对性能的影响

谭力盛, 潘婧*, 李瑶, 庄林*, 陆君涛

(武汉大学 化学电源材料与技术湖北省重点实验室, 化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072)

摘要: 本文报道 H₂-O₂ 型碱性聚合物电解质燃料电池(APEFC)电极疏水性对放电性能的影响. 以季铵化聚砜(QAPS)或自交联型季铵化聚砜(*x*QAPS)碱性聚电解质(APE)作为隔膜和电极中的电解质(Ionomer)、聚四氟乙烯(PTFE)作为疏水添加剂调控催化层疏水性. 结果表明, 阳极催化层疏水性的增强有利于提升电池放电性能, 而阴极催化层疏水性适中时电池性能最优. 采用疏水性较强的 *x*QAPS 作为电解质并在阳极催化层中添加适量 PTFE 疏水剂, 在 60 °C 和 100% 相对湿度的条件下, 280 mA·cm⁻² 电流密度时, 电池最高功率密度达 132 mW·cm⁻².

关键词: 碱性聚合物电解质燃料电池; 催化层; 疏水性; 季铵化聚砜; 聚四氟乙烯

中图分类号: O646.7

文献标识码: A

聚电解质燃料电池(PEFC)是一类高效、易于管理并且轻便、紧凑的燃料电池类型^[1]. 质子交换膜燃料电池(PEMFC)是目前发展较为成熟的一类 PEFC, 这类燃料电池具有较优的放电性能和稳定性, 已实现初步应用^[2]. 然而, PEMFC 的强酸性介质具有腐蚀性, 迫使其必须使用 Pt 等稀缺贵金属作为催化剂^[3-7]. 碱性 PEFC(APEFC)是以碱性的聚电解质作为隔膜和催化层中的聚电解质材料发展起来的一类新型燃料电池技术. APEFC 可彻底摆脱对 Pt 等贵金属催化剂的依赖, 同时可以避免使用 KOH 溶液的碱性燃料电池(AFC)存在的电解质碳酸化析盐的问题, 其研究正成为目前燃料电池界一个新的研究热点^[3-9].

“膜-电极组件”(MEA)是 PEFC 的核心部件, APEFC 的 MEA 由碱性聚电解质(APE)膜和紧贴于其两侧的阴、阳两电极组成. 在 APEFC 放电过程中, 氢气(H₂)进入电池的阳极发生氧化反应, 与 OH⁻ 复合生成水(H₂O), 同时放出电子; 电子通过外电路传递到阴极, 在 H₂O 的参与下, 将通入到电池阴极的氧气(O₂)还原为水, 生成 OH⁻, 生成的 OH⁻ 通过两电极之间的 APE 膜传递到阳极, 参与电极反应. 由此可见, MEA 作为 APEFC 中最重要的组

成部分, 是燃料电池电化学反应发生的场所, 起着催化电极反应和传递物质的作用. 在一个高性能的 MEA 中, APE 隔膜材料主要承担快速传导 OH⁻ 和 H₂O 的任务; 而催化层除须具有高效的催化性能, 还须具备良好的电子、离子和气体传输能力. 催化反应速率及离子和电子的传输能力主要由电催化剂和 APE 的性能决定, 气体在催化层中的传输速率则与催化层的疏水性质密切相关.

催化层的疏水性由催化层中材料的种类和组成决定. 因此, 当选定催化剂种类后, 调节催化层中 APE 的种类、用量及疏水添加剂的加入量便成为调控燃料电池催化层疏水性的有效方法. 根据这一思路, 本文选用自制的自交联型季铵化聚砜(*x*QAPS)膜作为隔膜材料, 以 Pt 作为催化剂, 季铵化聚砜(QAPS)或 *x*QAPS 作为催化层中 APE, 聚四氟乙烯(PTFE)作为疏水添加剂, 考察了催化层疏水性对 MEA 性能的影响, 总结了 APEFC 催化层疏水性的优化原则.

1 实验

1.1 材料

*x*QAPS (IEC = 1.34 mmol·g⁻¹) 隔膜材料及

QAPS ($\text{IEC}=1.18 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) 和 x QAPS ($\text{IEC}=1.34 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) 聚电解质溶液的制备参照文献方法进行^[10-12];阴、阳两电极均采用自制 40% Pt/C 作为催化剂; 疏水添加剂为 60% PTFE 乳液. 其余试剂纯度均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司.

1.2 催化层的制备

1) 无疏水添加剂的催化层

按一定比例称取 40% Pt/C 催化剂和 $0.05 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 QAPS 或 x QAPS 溶液, 以正丙醇作为溶剂稀释后, 超声分散形成均匀的催化剂墨水. 在 70°C 加热板上, 将墨水喷涂于 x QAPS 隔膜材料上, 制成催化剂附载的 APE 膜电极组件 (CCM), 电极中 APE 所占体积分数为 40%.

2) 含疏水添加剂的催化层

按一定比例称取 40% Pt/C 催化剂和 $0.05 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 x QAPS 溶液, 以正丙醇作为溶剂稀释后, 超声分散形成均匀的催化剂墨水. 将稀释为 10% 的一定质量的 PTFE 乳液滴加入上述墨水中, 超声分散数分钟. 在 70°C 加热板上, 将墨水喷涂于 x QAPS 隔膜材料上制成 CCM, 电极中 x QAPS 所占体积分数为 35%, PTFE 所占体积分数为 5%.

1.3 催化层疏水性的静态接触角测试

水在 CCM 的催化层上的静态接触角使用 DSA100 仪 (German, Krüss) 进行测量, 室温条件下, 将水滴在催化层的表面, 记录第 20 s 的静态接触角值.

1.4 APEFC 单电池测试

将 CCM 与憎水化处理的碳纸和石墨流场板组装单电池, 使用力兴 F1 燃料电池测试系统进行电池的放电测试. 将经过 100% 饱和增湿的氢气和

氧气分别通入单电池的阳极和阴极, 在 60°C 下测试 $\text{H}_2\text{-O}_2$ 燃料电池的性能.

2 结果与讨论

催化层中的电子、离子和气体三相传导通道之间有着相互促进又相互制约的微妙关系. 从燃料电池工作的整体性上看, 良好的气体通道保证反应物能迅速到达催化剂表面发生反应, 生成离子和电子; 而离子和电子则需通过优良的传导通道迅速迁移, 才能保证电极反应高效进行, 使电池性能得到保障. 然而, 同时具备优化的三相通道结构是一种很难实现的技术. 首先, 催化层是由离子导电、电子绝缘的 APE 和电子导电、离子绝缘的催化剂颗粒组成, 离子和电子传导通道的性能相互制约. 良好的离子通道要求催化层中必须具备高的离子和水含量, 因此要求催化层中的 APE 含量高; 但 APE 含量过高却会阻碍催化剂颗粒之间的接触, 使电子传导受阻, 不利于构建良好的电子通道. 再者, 反应物气体在水中的溶解度有限, 导致催化层中离子和气体传导通道之间也存在矛盾. 离子在催化层中的传输必须以水作为介质, 高的含水量可保证离子高效传导; 但含水量过高会堵塞催化层中的孔隙, 导致气体的传导受阻, 速率变慢, 气体反应物无法迅速达到催化剂表面, 使电极反应速率变低. 因此, 催化层应具备一定的疏水性, 是保证反应物气体高效传导的必要条件.

2.1 催化层疏水性的静态接触角分析

为了定量比较不同种类 APE 所制备的催化层的疏水性, 测量了水在组成不同的三类催化层上的静态接触角 (图 1). 从图 1 的结果可见, 以 QAPS 作为 APE 的催化层疏水性最弱, 水滴到达催化层

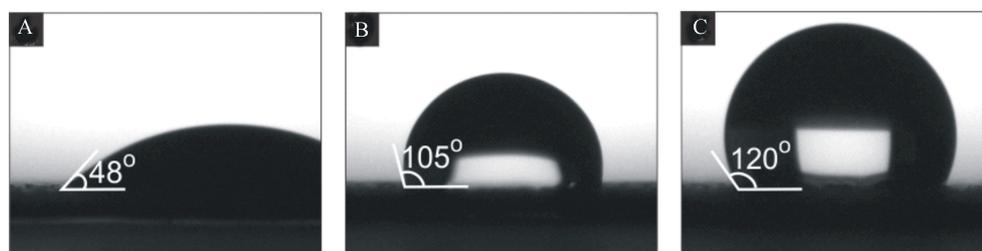


图 1 水在组成不同的催化层上形成的静态接触角照片

A. 以 QAPS 为 APE, 体积分数为 40%; B. 以 x QAPS 为 APE, 体积分数为 40%; C. 以 x QAPS 为 APE, PTFE 为疏水剂, 体积分数分别为 35% 和 5%

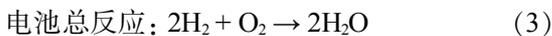
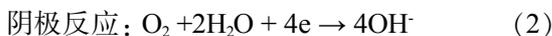
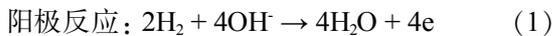
Fig. 1 The static contact angle of water droplet on different catalyst layers

A. 40% (V/V) QAPS in catalyst layer; B. 40% (V/V) x QAPS in catalyst layer; C. 35% (V/V) x QAPS and 5% (V/V) PTFE in anode

表面的初始时间段(约 20 s),静态接触角为 48° (图 1A),随时间延长(3 ~ 5 min),水滴在催化层上均匀铺展开,完全浸润催化层.相比之下, x QAPS 型催化层的疏水性则强得多,水滴在其表面能形成大于 90° 的静态接触角(图 1B),说明这类 APE 型催化层可表现出明显的憎水性,随着时间延长(约 1 h),水滴在催化层上形成的接触角值变小,但不能在催化层上完全铺展.上述结果表明,APE 的种类会在很大程度上影响催化层疏水性的强弱,比较以 QAPS 和 x QAPS 制成的两种类型的 APE,因 x QAPS 含水量较 QAPS 低,亲水性较弱,所制备的催化层表现出更强的疏水性.在 x QAPS 型催化层中添加一定量疏水剂 PTFE 后,催化层疏水性可进一步提高,静态接触角可达 120° (图 1C);随时间延长,接触角值虽有所下降,但仍大于 90° ,说明经历较长时间(约 1 h)的吸水过程后,催化层仍具有明显的疏水性,能够为气体的传导提供较优的通道.

2.2 催化层疏水性对 APEFC 性能的影响

APEFC 的阴阳两电极承担了不同的电化学反应过程,其反应如下:



在 APEFC 的阳极,氢氧化反应会产生一定量的水,及时将这些水从催化层中排出更有利于 H_2 在阳极的传输,保证电极反应高效进行.另一方面,在电池的阴极,氧还原反应需要水的参与,因此,催化层必须有一定的保水能力,以提供足够的反应物.由此可见,对 APEFC 而言,要获得最佳的电池放电性能,对阴、阳两电极催化层疏水性强弱的要求可能有所不同,在研究中应当区别对待.

1) 阳极催化层疏水性能

图 2 是固定阴极催化层的组成,改变阳极催化层疏水性所组装的 $\text{H}_2\text{-O}_2$ 型 APEFC 在 60°C 、100%相对湿度下的电池放电曲线(图 2A)和功率密度曲线(图 2B).从未添加 PTFE 的两电池性能数据发现,以疏水性更强的 x QAPS 制作阳极催化层所组装的 APEFC,电池性能明显优于 QAPS 型电池.随电池放电电流的增大, x QAPS 阳极的电池电压变化较平缓,因而功率密度较高,在所选定的放电条件下,其电池最高功率密度达 $123 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.此结果说明阳极催化层疏水性的提高有利于提升

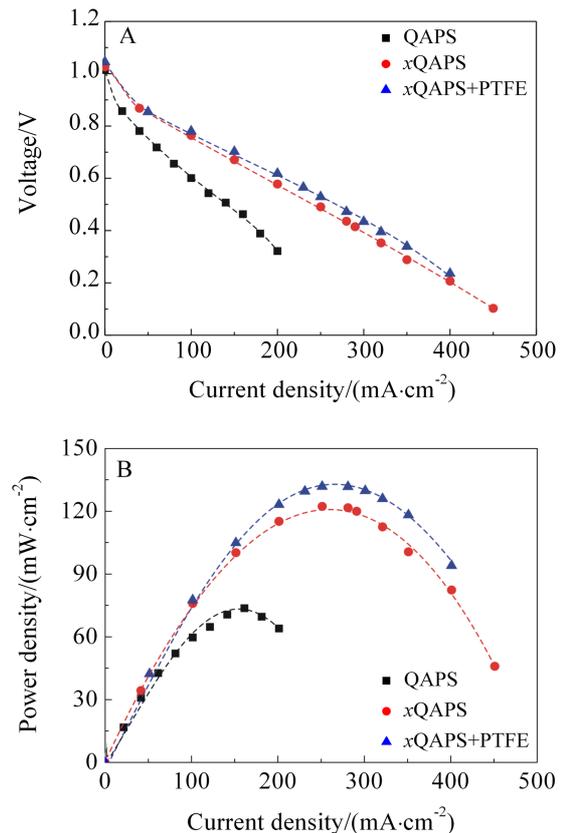


图 2 阳极催化层中不同 APE 组成的 $\text{H}_2\text{-O}_2$ 型 APEFC 的电池放电曲线(A)和功率密度曲线(B)(阴阳极电极面积均为 $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$, 自制催化剂为 40% Pt/C, Pt 载量为 $4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$; 阴极 x QAPS 作为 APE, 含量 40% 体积分数; 电池放电温度 60°C , 相对湿度 100%. ■ APE 为 QAPS, 含量为 40% 体积分数; ● APE 为 x QAPS, 含量为 40% 体积分数; ▲ APE 为 x QAPS, 疏水剂为 PTFE, 含量分别为 35% 和 5% 体积分数)

Fig. 2 I - V curves (A) and power density curves (B) of the $\text{H}_2\text{-O}_2$ APEFC with different kinds of APEs in anode, and 40% (V/V) x QAPS in cathode (The area of the electrodes is $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$, with 40% Pt/C as anode and cathode catalysts (Pt loading is $4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$). Operating condition: 100% relative humidity at 60°C . ■ 40% (V/V) QAPS in anode, ● 40% (V/V) x QAPS in anode, ▲ 35% (V/V) x QAPS and 5% (V/V) PTFE in anode)

APEFC 的放电性能,在催化层中电子和离子导电能力相当的情况下,疏水性高的 x QAPS 型阳极催化层可避免水淹,保证气体传导顺畅.

在 x QAPS 型阳极催化层中再添加疏水剂

PTFE 虽能够更大程度地提高催化层的疏水性,但电池性能的提升却并不显著,在电流密度为 $280 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下,电池电压为 0.47 V (图 2A),单电池最高功率密度为 $132 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (图 2B). 这可能是由于 PTFE 的加入在提升电极疏水性的同

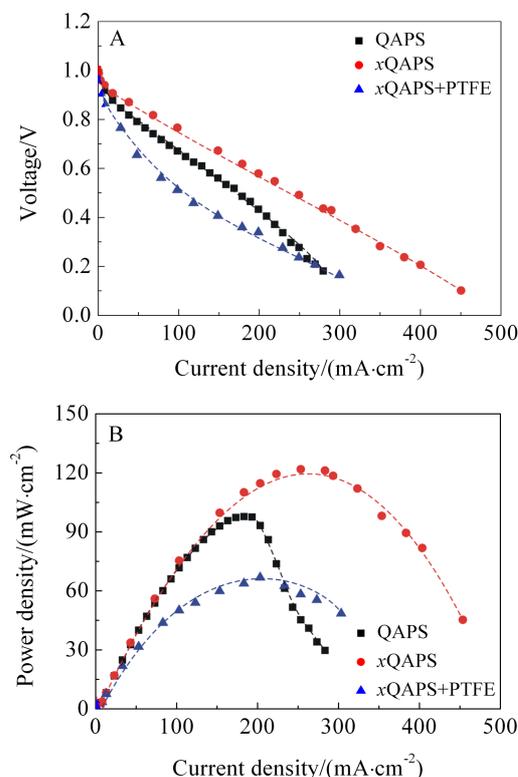


图 3 阴极催化层中不同 APE 组成的 $\text{H}_2\text{-O}_2$ 型 APEFC 的电池放电曲线(A)和功率密度曲线(B)(电池阴、阳极电极面积均为 $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$, 自制催化剂为 $40\% \text{ Pt/C}$, Pt 载量 $4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$; 阳极使用 $x\text{QAPS}$ 作为 APE, 含量为 $40\% \text{ 体积分数}$; 电池放电温度 $60 \text{ }^\circ\text{C}$, 相对湿度 100% ; ■ 阴极催化层中 APE 为 QAPS, 含量为 $40\% \text{ 体积分数}$; ● 阴极催化层中 APE 为 $x\text{QAPS}$, 含量为 $40\% \text{ 体积分数}$; ▲ 阴极催化层中 APE 为 $x\text{QAPS}$, 疏水剂为 PTFE, 含量分别为 35% 和 $5\% \text{ 体积分数}$)

Fig. 3 I - V curves (A) and power density curves (B) of the $\text{H}_2\text{-O}_2$ APEFC with different kinds of APEs in cathode, and $40\% \text{ (V/V)}$ $x\text{QAPS}$ in anode (The area of the electrodes is $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$, with $40\% \text{ Pt/C}$ as anode and cathode catalysts (Pt loading is $4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$). Operating condition: 100% relative humidity at $60 \text{ }^\circ\text{C}$. ■ $40\% \text{ (V/V)}$ QAPS in cathode, ● $40\% \text{ (V/V)}$ $x\text{QAPS}$ in cathode, ▲ $35\% \text{ (V/V)}$ $x\text{QAPS}$ and $5\% \text{ (V/V)}$ PTFE in cathode)

时,使催化层中 APE 的相对含量降低,离子导电能力有所下降,因此电池性能未能大幅提升.

2) 阴极催化层疏水性与 APEFC 性能

相比于阳极催化层,阴极催化层的疏水性对 APEFC 放电性能的影响规律更加复杂.当阴极催化层中使用的 APE 由 QAPS 改为疏水性较强的 $x\text{QAPS}$ 后,电池的放电性能也有较大程度的提升(图 3),说明阴极催化层中的电化学反应虽需要水的参与,但仍需保持一定的疏水性,以利于氧气在催化层中的扩散.

添加 PTFE 可进一步增强阴极催化层疏水性后,电池放电性能显著下降,其单电池的最高功率密度低于阴极疏水性最弱的 QAPS 型电池,在 $200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下,电池最高功率密度仅为 $67.8 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (图 3B). 阴极疏水性过高,不仅使得催化层保水能力下降,还减弱了催化层的离子导电性,降低了阴极反应效率,因此电池性能显著下降.

3 结 论

以 QAPS 或 $x\text{QAPS}$ 作为催化层中的聚电解质,PTFE 作为疏水添加剂,分别研究了阳极和阴极催化层疏水性的变化对 APEFC 放电性能的影响.就文中所涉及的三类组成不同的催化层而言,增强阳极催化层疏水性,可避免阳极水淹,有利于氢气在催化层中的传输,因而提升了电池的性能;增强阴极催化层疏水性虽有利于氧气的传输,但疏水性过强却不能保证反应物水的供应和催化层中离子的高效传导,因此阴极催化层应保持适中的疏水性,这是获得高性能 APEFC 的关键.以 $x\text{QAPS}$ 为阴阳两电极中的 APE,并在阳极催化层中添加适量的 PTFE 作为疏水剂,可获得较优的 APEFC 性能,在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 100% 相对湿度条件下,电流密度为 $280 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,该电池最高功率密度可达 $132 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

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] Borup R, Meyers J, Pivovar B, et al. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(10): 3904-3951.
- [3] Pan J, Chen C, Zhuang L, et al. Designing advanced alkaline polymer electrolytes for fuel cell applications[J]. Accounts of Chemical Research, 2012, 45(3): 473-481.

- [4] Pan J, Chen C, Zhuang L, et al. Structure-performance relationship study of alkaline polymer electrolytes[J]. ECS Transactions, 2011, 41(1): 69-72.
- [5] Tang D P, Pan J, Lu S F, et al. Alkaline polymer electrolyte fuel cells: Principle, challenges, and recent progress [J]. Science China Chemistry, 2010, 53(2): 357-364.
- [6] Lu S F, Pan J, Huang A B, et al. Alkaline polymer electrolyte fuel cells completely free from noble metal catalysts[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences USA, 2008, 105(52): 20611-20614.
- [7] Varcoe J R, Slade R C T. Prospects for alkaline anion-exchange membrane in low temperature fuel cells[J]. Fuel cells, 2005, 5(2): 187-200.
- [8] Merle G, Wessling M, Nijmeijer K. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 377(1/2): 1-35.
- [9] Wang Y, Li L, Hu L, et al. A feasibility analysis for alkaline membrane direct methanol fuel cell: Thermodynamic disadvantages versus kinetic advantages[J]. Electrochemistry Communications, 2003, 5(8): 662-666.
- [10] Pan J, Lu S F, Li Y, et al. High-performance alkaline polymer electrolyte for fuel cell applications [J]. Advanced Functional Materials, 2010, 20(2): 312-319.
- [11] Pan J, Li Y, Zhuang L, et al. Self-crosslinked alkaline polymer electrolyte exceptionally stable at 90 °C[J]. Chemical Communications, 2010, 46(45): 8597-8599.
- [12] Pan J, Tan L S, Zhuang L, et al. A study of the preparation and performance of self-crosslinking alkaline polymer electrolytes workable at 90 °C[J]. Science China Chemistry, 2011, 41(12): 1848-1856.

Influence of Electrode Hydrophobicity on Performance of Alkaline Polymer Electrolyte Fuel Cells

TAN Li-sheng, PAN Jing*, LI Yao, ZHUANG Lin*, LU Jun-tao

(College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: In the present work, we study the influence of the electrode hydrophobicity on the performance of alkaline polymer electrolyte fuel cells (APEFCs). QAPS or α QAPS is employed as the membrane and the ionomer, while PTFE is used as a hydrophobic additive in order to adjust the electrode hydrophobicity. We find that enhancing the hydrophobicity of anode can promote the performance of APEFCs, while a moderate hydrophobicity of cathode is required to achieve optimal performance. By using α QAPS as the electrolyte and adding some PTFE in the anode, a peak power density of 132 mW·cm⁻² can be obtained at a current density of 280 mA·cm⁻² when the APEFC single cell is operated under 100% RH at 60 °C.

Key words: alkaline polymer electrolyte fuel cells; catalyst layer; hydrophobicity; quaternized polysulfone; polytetrafluoroethylene