

2002-08-28

Optimum of Catalyst Layers for Direct Methanol Fuel Cells

Jun ZHANG

Lei Li

Li XU

Yu-xin WAN

Recommended Citation

Jun ZHANG, Lei Li, Li XU, Yu-xin WAN. Optimum of Catalyst Layers for Direct Methanol Fuel Cells[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2002, 8(3): Article 14.

DOI: 10.61558/2993-074X.3299

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol8/iss3/14>

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(2002)03-0315-06

直接甲醇燃料电池催化活性层的优化

张 军, 李 磊, 许 莉, 王宇新 *

(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要: 本文考察了直接甲醇燃料电池 (DMFC) 不同催化剂载量的膜电极性能. 对催化剂层中 Nafion 含量进行优化, 研究了 Nafion 含量对电池的阻抗的影响. 实验发现: DMFC 适宜的阳极 Pt-Ru/C 载量为 Pt 4 mg/cm², Nafion 质量百分含量为 21.4%; 高电流密度下, 阴极 Pt/C 载量为 Pt 4 mg/cm², Nafion 质量百分含量为 21.4% 时, 有较好的放电性能, 继续增加 Nafion 含量, 阴极的欧姆极化和浓差极化增大, 电池性能下降.

关键词: 直接甲醇燃料电池; 膜电极; 固体聚合物电解质; 电催化剂

中图分类号: TM911.4

文献标识码: A

直接甲醇燃料电池 (DMFC) 作为潜在的移动电源和便携电源, 在交通、国防和通信等领域有着广泛的应用前景, 正受到国内外越来越多的关注^[1,2].

DMFC 的膜电极由一片质子交换膜和粘结在其两侧的阴极、阳极构成, 阴极和阳极通常包括扩散层和催化剂层. 膜电极的组成和结构优化是提高 DMFC 性能, 降低成本, 加速其商业化的关键技术之一. Liu L 等^[3]研究发现, 用 Pt-Ru/C 作阳极催化剂, 当 Pt 载量超过 0.5 mg/cm² 时, 继续增加用量并不能提高膜电极性能. 文献报道的 DMFC 催化剂载量通常为 Pt 1~8 mg/cm²^[4,5]. Arico A S 等^[6]研究表明, 催化层结构形态优化对改善膜电极性能十分重要. 用 Pt-Ru/C 作阳极催化剂时 (载量为 Pt 2 mg/cm²), 含量为 33 wt % 的催化剂层 Nafion 其膜电极性质较之含量为 15 wt % 的高, 但如用 Pt-Ru 黑作阳极催化剂, 效果则相反. Hogarth M 等^[7]等将 PTFE、Nafion 溶液和催化剂均匀混合, 得到膜电极峰功率为 0.008 W/cm²; 但如先将聚四氟乙烯 (PTFE) 和催化剂混合制得的电极, 在 20 Mpa 下冷压 10 min 后 350 °C 下烧结, 于催化剂层表面刷上 Nafion 溶液, 则膜电极峰功率增大到 0.079 W/cm².

本文对膜电极内催化剂载量和 Nafion 用量进行了优化. 运用交流阻抗 (EIS) 法, 从电池极化阻抗的角度分析了 Nafion 含量对膜电极性能的影响.

收稿日期: 2001-12-19, 修订日期: 2002-02-19

* 通讯联系人, Tel: (86-22) 27890515

基金项目: 国家重大基础研究规划 (G20000264), 天津市重点攻关 (003100911), 天津市自然科学基金 (023607011) 资助

1 实 验

1.1 试剂、材料及仪器

所用 Nafion 115 膜及 Nafion 溶液 (5%, 质量百分数, 下同) 购自 Dupont 公司 (美国), 阴极和阳极催化剂分别为 Johnson Matthey 公司 (英国) 的 Pt/C (20 wt % Pt) 和 Pt-Ru/C (20 wt % Pt, 10 wt % Ru). 碳纸购自 Toray 公司 (日本), 其 PTFE 含量均为 20 wt %. 恒电位仪和频率分析响应仪为荷兰 ECO CHEMIE 公司的 Autolab - PGSTATE20 型.

1.2 膜电极的制备与测试

制备膜电极时, 将一定量催化剂放在适量的去离子水中, 超声分散 30 min 后, 添加计量的 Nafion 溶液, 再超声分散 30 min, 于 50 °C 下干燥成膏状, 将其涂敷在碳布或碳纸扩散层表面并凉干, 随后在表面刷上一薄层 Nafion 溶液分别制得阴极和阳极. 将这两片电极置于预处理过的质子交换膜 (处理方法按文献 [8]) 两侧, 热压 120 s, 制得面积为 4 cm² 的膜电极. 用自制的测试台测量膜电极性能. 以 2.0 mol/L 的甲醇水溶液为燃料, 氧化为氧化剂. 蠕动泵将甲醇溶液以 20 mL/min 的流量从燃料罐送入预热盘管, 热至 80 °C 输入电池的阳极. 未反应的甲醇经冷却后回收进入烯料罐. 阴极氧气压力为 0.1 MPa, 流量 75 mL/min. 通过加热石墨流场板控制电池的温度 (80 °C). 为保证电极在稳态工作, 测量电池放电性能时每 3 min 采集 1 个数据.

由于氢在 Pt/C 多孔电极中的氧化和扩散速度很高, 其性能与动态氢参比电极 (DHE) 相似^[9], 故自身的阻抗可忽略不计. 为此阳极阻抗即按下述方法测量: 在电池实际操作条件下, 以一定的流量向阴极通入氢气 (0.1 MPa), 作为参比电极和对电极, 测得阳极和 DHE 之间的阻抗, 包括阳极和质子交换膜的总阻抗, 对阳极相同、阴极 Nafion 含量不同的电池. 整体电池的阻抗变化可归因于阴极阻抗的改变. 本文采用整电池的阻抗变化定性解释阴极 Nafion 含量对 DMFC 阻抗的影响. 方法是在阴极侧通入氧气, 于 50 mA/cm² 的放电电流密度下, 测量电池的阻抗, 测量频率为 1 000 ~ 0.25 Hz. 图 1 是阻抗测量装置示意图.

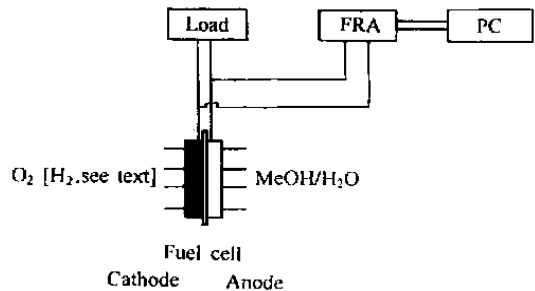


图 1 测量 DMFC (或其阳极) 阻抗的实验装置示意图
Fig. 1 Experimental setup for measuring

2 结果与讨论

2.1 催化剂载量对膜电极性能的影响

图 2 示出阴极 Pt 载量为 2 mg/cm², 阳极 Pt-Ru/C 催化剂 Pt 载量不同的电池放电性能变化. 如图, 阳极 Pt 载量从 1 mg/cm² 增加到 4 mg/cm² 时, 膜电极性能上升, 但若 Pt 载量大到 5 mg/cm², 膜电极性能反而下降, 这可能是随着催化剂量的增加, 增大了甲醇氧化反应面积, 放电电流密度增大; 但由于催化剂层的增厚, 也加大了二氧化碳从电极活性层的透出阻力, 大电

流密度放电时,可能造成二氧化碳在催化活性层中积聚,使甲醇不能扩散到达部分催化剂表面,导致阳极反应面积降低.

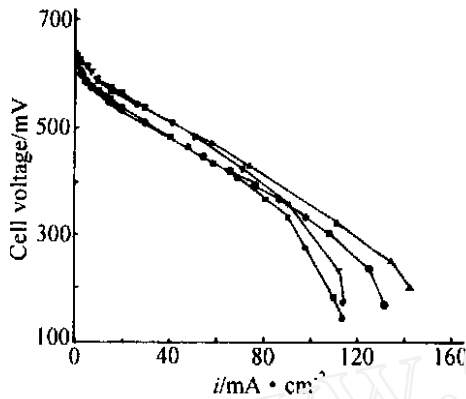


图 2 不同 Pt 载量的阳极电池性能

Fig. 2 Performances of DMFCs with different anode Pt loading. anode: Nafion 21.4 wt %. cathode: Pt 2mg/cm², Nafion 35.3 %. diffusing layer: carbon cloth
anode Pt loading: —○— 1 mg/cm²; —□— 2 mg/cm²; —△— 4 mg/cm²; —●— 5 mg/cm²; —■— 6 mg/cm²

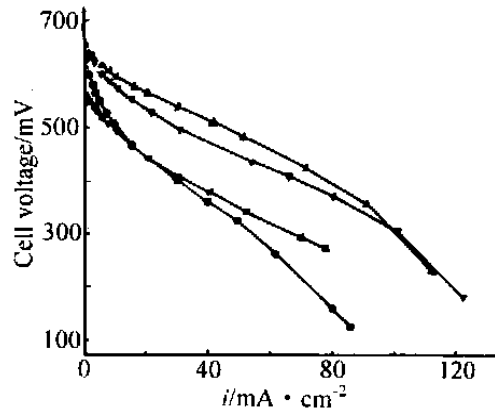


图 3 不同 Pt 载量的阴极电池性能

Fig. 3 Performances of DMFCs with different cathode Pt loading. anode: Pt 4mg/cm², Nafion 21.4 wt % cathode: Nafion 21.4 wt %. diffusing layer: carbon cloth
anode Pt loading: —○— 1 mg/cm²; —□— 2 mg/cm²; —△— 4 mg/cm²; —●— 5 mg/cm²; —■— 6 mg/cm²

图 3 示出阳极催化剂载量为 4 mgPt/cm², 阴极催化剂 Pt 载量不同的电池稳态极化曲线. 由图可见: 阴极 Pt 载量为 1 mg/cm² 时, 开路电压仅 563 mV. Pt 载量增至 2~6 mgPt/cm², 开路电压上升到 650 mV 左右. 总体上, 阴极 Pt 载量为 4 mg/cm² 时, 膜电极性能最好. 这是因为 Nafion 膜的阻醇性能本来不高, 甲醇从阳极透过膜到达阴极后, 会在阴极与氧形成混合电位, 造成阴极电压下降. 故当阴极催化剂载量过低时, 由于被甲醇占据的 Pt 表面相对于阴极总反应面积比例甚大, 从而混合电位的影响可能更为显著. 虽然增加阴极 Pt/C 催化剂用量, 会因氧还原反应面积增大, 使电池性能上升. 但随着催化剂层的逐渐增厚, 层中水的排出更为困难, 阴极被淹程度愈甚, 氧扩散至靠近膜表面 Pt 位的阻力增大, 而在此处的催化剂又最具反应活性. 总之催化剂载量过高, 将导致阴极性能下降.

2.2 催化剂层 Nafion 含量不同的膜电极性能

DMFC 的电极反应只能在 Nafion、催化剂和反应物共存的三相区发生. 无论阳极还是阴极, 若 Nafion 含量过低, 则电极反应面积小而且催化剂层的离子导电性差. 增加 Nafion 用量, 可同时增大催化剂层的电化学活性表面积和离子电导率. 但 Nafion 的用量不能过大, 否则聚合物可能在催化剂层表面形成较厚的电子绝缘层, 以致电子传输能力下降. 即如图 4 所示, Nafion 含量以 21.4% (质量百分数, 下同) 为宜. 图 5A 是图 4 所示阳极 (包括膜) 在 300 mV 下的阻抗图, 图 5B 是其高频区的放大图. 显然, 随着 Nafion 含量的增加高频弧的起点向右移动,

这表明阳极的欧姆电阻增磊. 图 5A 中, 阳极阻抗圆弧直径随 Nafion 含量从 12.0 % 增加到 21.4 % 而减小, 对应于电极阻抗减小. Nafion 含量继续提高, 圆弧直径逐渐增大, 阻抗增加, 电池性能下降.

阳极组成为 Pt 4mg/cm², Nafion 21.4 wt %, 阴极催化剂载量为 Pt 4 mg/cm², 不同 Nafion 含量的 DMFC 性能如图 6 所示. 如图, 在较低的电流密度区, Nafion 含量的为 29.0 wt % 时, 电池电压最高, 在较高电流密度区, Nafion 含量超过 21.4 wt % 后, 电池性能随 Nafion 含量增加而下降, 而且放电电流愈大, 性能下降愈显著. 按文献[10]方法, 将 50 mA/cm² 的电流密度下测量的 DMFC 和负载的总阻抗, 减去负载电阻, 得如图 7 所示 DMFC 阻抗图 (膜电极组成同图 6). 由图可见, 阴极聚合物含量超过 21.4 wt %, 圆弧的起点逐渐右移, 且直径增大, Nafion 含量达到 45.0 wt % 时, DMFC 阻抗图为一接近 45 的直线. 这表明, DMFC 欧姆电阻增大, 且阴极氧的浓差极化更为严重, 由于氧在 Nafion 中的扩散速率较低, 过量的 Nafion 增加了 Pt 催化剂表面聚合物的厚度, 使 O₂ 需要通过的扩散距离增加, 传质阻力增大. 同时, Nafion 含量增加也可能加剧阴极被淹程度, 使电池性能下

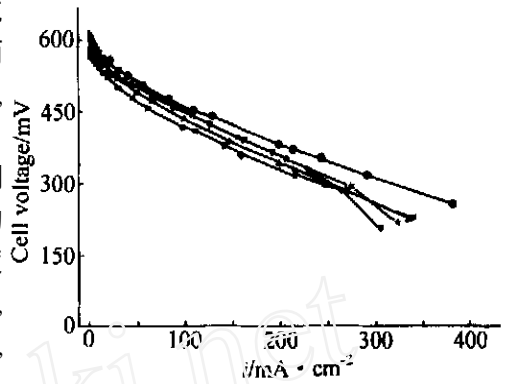


图 4 阳极 Nafion 含量不同的 DMFC 性能
 Fig. 4 Performances of MDFCs with different anode Nafion loading anode: Pt 4 mg/cm², cathode: Pt 4 mg/cm², Nafion 21.4 wt %
 anode Nafion loading: — — 12.0 wt %; — — 21.4 wt %; — — 29.0 wt %; —▲— 35.3 wt %; —■— 45.0 wt %

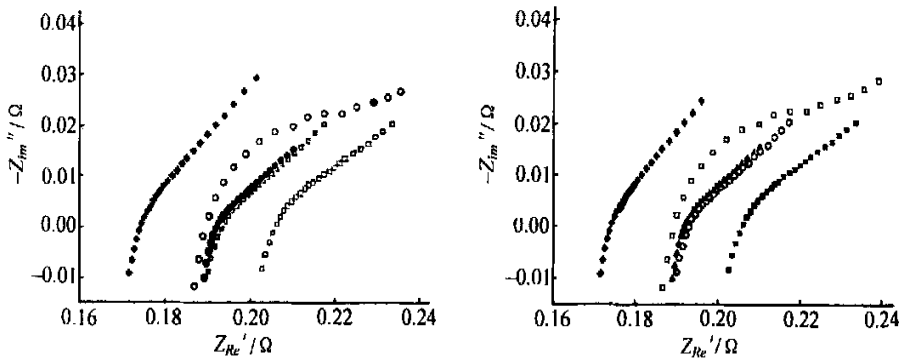


图 5 300 mV 下 Nafion 含量对阳极阻抗的影响
 Fig. 5 Effect of Nafion loading on OMFC anode impedance plots at 300 mV. A plots of the frequency from 1 kHz to 0.25 Hz. B high-frequency arc of the plots. anode: Pt 4 mg/cm². cathode: Pt 4 mg/cm², Nafion 21.4 wt %
 Anode Nafion loading: A: 12.0 wt %; 21.4 wt %; 29.0 wt %; 35.3 wt %; 45.0 wt %; B: 12.0 wt %; 21.4 wt %; 29.0 wt %; 35.3 wt %; 45.0 wt %

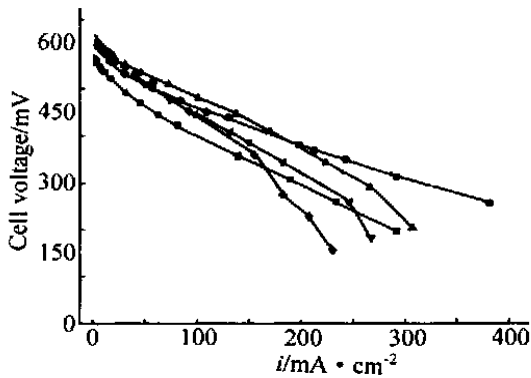


图 6 阴极 Nafion 含量不同的 DMFC 性能

Fig. 6 Performances of DMFCs with different cathode Pt loading; cathode: Pt 4 mg/cm², anode: Pt 4 mg/cm², Nafion 21.4 wt %
cathode Nafion loading: — 12.0 wt %; — — 21.4 wt %; — — 29.0 wt %; —▼— 35.3 wt %; — — 45.0 wt %

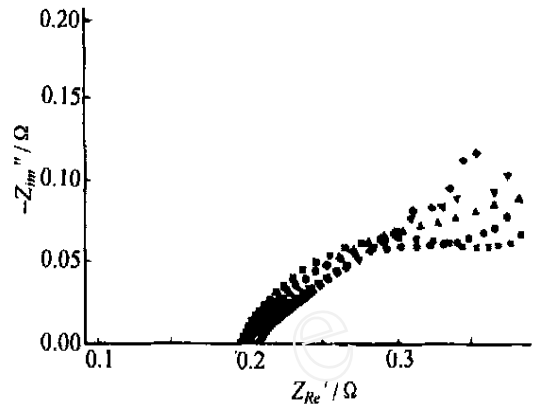
图 7 50 mA/cm² 放电时 Nafion 含量对阴极阻抗的影响

Fig. 7 Effect of Nafion loading on DMFC cathode impedance plots at 50 mA/cm². cathode: Pt 4 mg/cm², anode: Pt 4 mg/cm², Nafion 21.4 wt %
Cathode Nafion loading: 12.0 wt %; 21.4 wt %; 29.0 wt %; ▼ 35.3 wt %; 45.0 wt %

降. 简言之, 阴极 Nafion 的用量受到催化剂层有效比表面积和氧扩散的共同控制.

3 结 论

膜电极的催化剂载量、Nafion 含量对催化剂层有效比表面积、反应物和产物的传质、电极的电子、质子传递存在显著的影响. 阳极 Pt-Ru/C 载量为 Pt 4 mg/cm²、Nafion 质量比为 21.4 wt % 的 DMFC 阻抗最小, 放电性能最高; 阴极 Pt/C 的适宜载量为 Pt 4 mg/cm², 在较高电流密度下, Nafion 含量为 21.4 wt % 时, 电池能获得较好的性能, 继续增加 Nafion 含量, 阴极的欧姆极化和浓差极化增大, 电池性能下降.

Optimum of Catalyst Layers for Direct Methanol Fuel Cells

ZHANG Jun, Li Lei, XU Li, WAN Yu-xin

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The performances of membrane electrode assemblies (MEAs) with various Pt loading were compared. The amount of Nafion in a catalytic layer was optimized, and the effect of Nafion

loading on the resistance of MEAs was investigated with ac impedance spectroscopy. For a MEA with both Pt 4 mg/cm² in the anode and the cathode, suitable Nafion loading was 21.4 wt % in the anode. With 21.4 wt % Nafion loading in the cathode, the Direct Methanol Fuel Cells(DMFC) showed the highest performance at high current density. While, the DMFC performances came down, as Nafion loading increasing, for ohm and concentration polarization.

Key words: Direct methanol fuel cells, Membrane electrode assembly, Solid polymer electrolyte, Electro-catalyst

References:

- [1] Ren X M, Zelenay P, Thomas S, et al. Recent advances in direct methanol fuel cells at Los Alamos National Laboratory[J]. J. Power Sources, 2000, 86:111~116.
- [2] Mencil B D, Rand D A J, Williams K R. Direct methanol-air fuel cells for road transportation[J]. J. Power Sources, 1999, 83:15~31.
- [3] Liu L, Pu C, Viswanathan R, et al. Carbon supported and unsupported Pt-Ru anodes for liquid feed direct methanol fuel cells[J]. Electrochimica Acta, 1998, 43(24):3657~3663.
- [4] Scott K, Taama W M, Argyropoulos P. Material aspects of the liquid feed direct methanol fuel cell[J]. J. Applied Electrochemistry, 1998, 28:1389~1397.
- [5] Baldauf M, Preidel W. Status of the development of a direct methanol fuel cell[J]. J. Power Sources, 1999, 84:161~166.
- [6] Arico A S, Shukla A K, El-khatib K M, et al. Effect of carbon-supported and unsupported Pt-Ru anodes on the performance of solid-polymer-electrolyte direct methanol fuel cells[J]. J. Appl. Electrochem. 1999, 26:671~676.
- [7] Horath M, Christensen P, Hamnett A, et al. The design and construction of high-performance direct methanol fuel cells, 1. Liquid-feed systems[J]. J. Power Sources, 1997, 69:113~124.
- [8] Jung H D, Lee C H, Kim C S, et al. Performance of a direct methanol polymer electrolyte fuel cell[J]. J. Power Sources. 1998, 71:169~173.
- [9] Mueller J T, Urban P M. Characterization of direct methanol fuel cells by ac impedance[J]. J. Power Sources, 1998, 75:139~143.
- [10] Diard J P, Gorrec B Le, Montella C, et al. Impedance measurements of polymer electrolyte membrane fuel cells running on constant load[J]. J. Power Sources, 1998, 74:244~245.