

质子交换膜燃料电池性能及催化剂表征

陈 羚¹, 程 璇^{2*}, 张 颖¹, 彭 程¹, 姜燕平¹, 范钦柏³

(1. 厦门大学材料科学与工程系, 2. 厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005; 3. 美国气体技术研究院, 美国 伊利诺伊斯 60018)

摘要:设计并组装了燃料电池寿命测试系统,对单个质子交换膜燃料电池(单电池)进行了各种寿命测试.在单电池运行过程中记录电池的工作曲线及性能曲线,了解电池的性能变化及运行状况.通过 XRD、TEM 和 SEM 等手段对运行时间为 200,500,700,1 000 和 2 000 的三合一膜电极(MEA)中的阴、阳极催化剂分别进行了表征,获得催化剂晶态、表面形态及颗粒大小等变化信息,考察催化剂晶胞参数、颗粒大小等变化对电池寿命及性能的影响.

关键词:质子交换膜燃料电池;电池寿命;电池性能;催化剂

中图分类号: TM 911.4

文献标识码: A

质子交换膜燃料电池是以质子交换膜为电解质,氢气和氧气(或空气)为燃料的发电装置.它相对于其他燃料电池,具有高效率、启动快、工作温度低、无污染等诸多优点.其应用于电动汽车、便携式发电装置等具有广阔前景^[1].

近年来,各国科研工作者对其展开了各方面的研究.目前,阻碍其商业化进程的有诸多因素如质子交换膜价格、催化剂类型、催化剂载量、电池寿命等.目前广泛应用于质子交换膜燃料电池中的催化剂,阴极为 Pt/C,阳极催化剂 Pt-Ru/C.影响电池寿命的因素有很多,如催化剂活性,质子交换膜的电导率,反应物的迁移速率等.其中催化剂的活性及寿命是影响电池性能和运行寿命的一个重要原因.众所周知,催化剂颗粒越小,其表面活性区域越大,催化剂活性越高^[2].Pt/C 颗粒大小对于氧还原反应具有重要作用,不仅影响催化剂的电催化活性,且影响催化剂的实际应用^[3].从另一方面说,减小催化剂颗粒也有利于降低 Pt 载量,从而降低燃料电池的成本.

XRD 是表征晶体结构、组成、晶粒大小及分布的有效手段.许多研究者对所制备的催化剂进行

XRD 表征^[4,5].Marc-Simon Löffler 等对所制备的 Pt 催化剂进行了 XRD 表征,获得了粒度分布等信息^[5].SEM 和 TEM 则可用于表征催化剂的颗粒大小、形态及 MEA 的结构.Cheng XL 等用 SEM 对催化剂层中的 PTFE 及 Nafion 形态进行表征,考察 PTFE 及 Nafion 对 Pt 催化剂利用率的影响^[6].于景荣等用 SEM 对制备的 MEA 三层结构进行了表征,发现 MEA 结构紧密^[7].

目前,关于质子交换膜燃料电池寿命研究报道的文献较少,而关于实际运行条件下质子交换膜燃料电池寿命、性能及催化剂与电池性能衰减的关系未见报道.因此,我们一方面考察电池的性能及寿命,一方面通过 XRD 及 SEM,TEM 研究实际运行环境下,催化剂颗粒大小、形态的变化,来获得催化剂活性、效率等信息,了解其对燃料电池寿命、性能的影响,从而对以后提高催化剂利用率、降低催化剂用量提供指导.

1 实 验

本工作所用单电池、MEA 和催化剂粉末均由美国气体技术研究院提供.MEA 中质子交换膜为 Nafion 112(E. I. Du Pont),阳极催化剂为 30% 碳载 Pt-Ru(1 1),阴极催化剂为 40% 碳载 Pt.催化剂载量都为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$.电池所用燃料分别为高纯度的氢气和空气.单电池运行过程结束后,将经过不同运行时间后的 MEA 自单电池中取出,经液氮冷却后,切成几个小块,分别用日本理学公司 D/max-RC 转

收稿日期:2003-01-24

基金项目:美国气体技术研究院和国家自然科学基金(K81033)共同资助

作者简介:陈羚(1979-),女,硕士研究生.

* Corresponding author

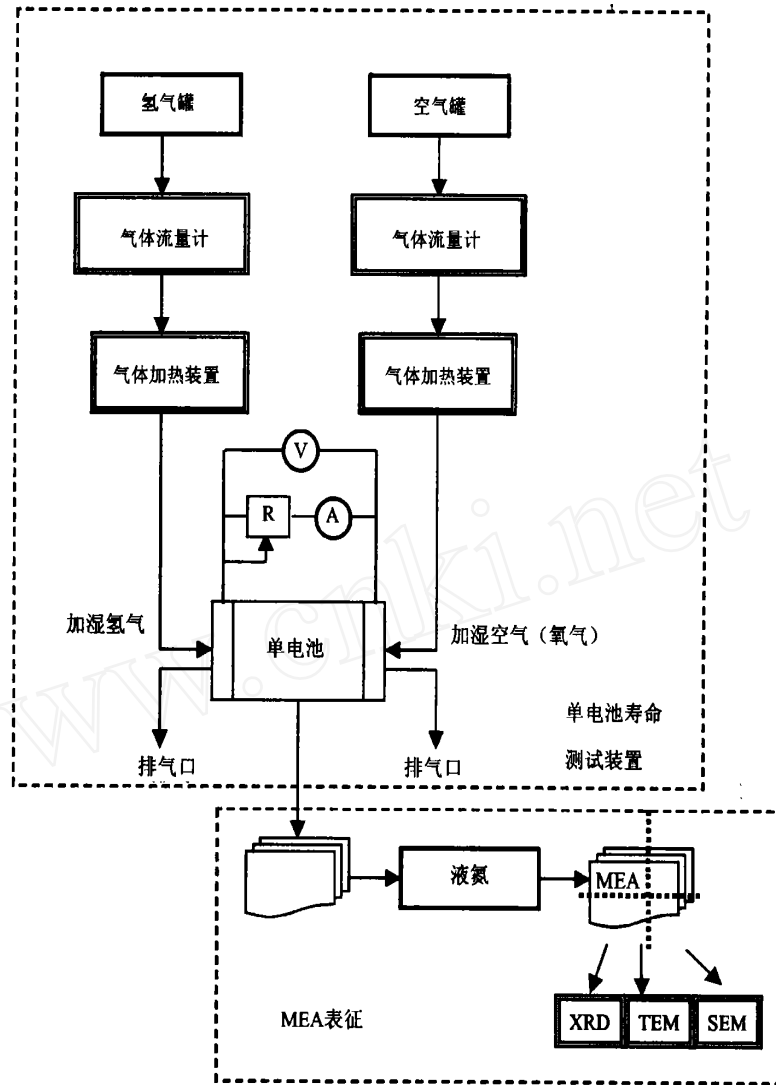


图 1 单电池寿命测试装置及 MEA 表征示意图

Fig. 1 Diagrammatic sketch of life time test device and characterization of MEA

靶射线衍射仪和德国 LEO 1530 场发射高分辨扫描电镜对运行前后的 MEA 样品进行 XRD 及 SEM 表征,以获得催化剂形态、晶粒大小等变化信息。此

外,我们还对催化剂进行透射电镜 TEM 表征(JEM 100 CX II transmission electron microscope, JEOL Co., Japan)。TEM 分析前,催化剂用乙醇作分散剂超声搅

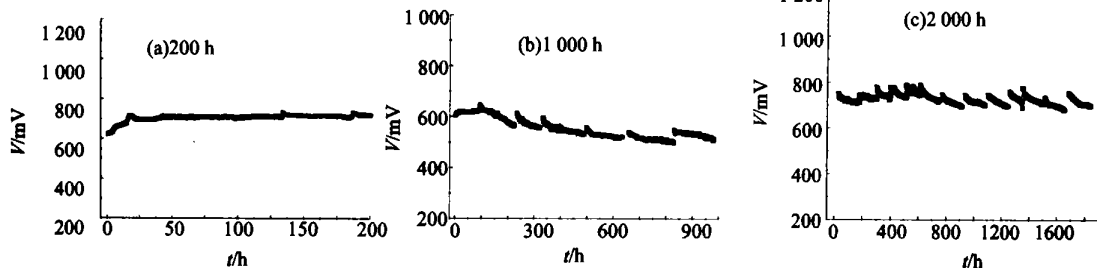


图 2 单电池运行寿命测试电压~时间曲线

Fig. 2 Voltage ~ Time curve of single cell life time test

拌 10 min. 为便于比较,同时也对原始催化剂粉末进行了 XRD, SEM 及 TEM 分析.

2 结果及讨论

2.1 单电池寿命测试系统组装

为了进行单电池寿命研究,我们特别设计并组装了单电池寿命测试装置,其示意图见图 1. 储气罐中的反应气体经过气体流量计控制流量,阳极氢气压力为 0.12 MPa,流量为 47.2 mL/min,阴极空气压力为 0.18 MPa,流量为 186.7 mL/min,再通过加热控温装置对气体加热增湿(氢气:72.5,空气:62.5,相对湿度:50%),最后分别进入单电池的阳极与阴极. 经单电池反应后的产物水及余气由橡皮管排出. 单电池两端接有负载及两个并联电阻箱,调节电阻箱电阻分别为 3.1. 为了实时记录单电池的运行过程,通过 A/D 板与计算机连接,并编写了计算机控制程序,以便在单电池连续运行过程中,由电脑每隔十分钟自动记录单电池运行的电流、电压及时间,以获得电池运行的工作曲线. 在单电池运行的不同阶段,通过改变负载电阻测定其极化曲线,以了解其性能变化. 我们分别对单电池进行了 200、500、700、1 000、2 000 的连续运行测试,每次运行都采用新的相同成分及制备条件的 MEA.

2.2 单电池寿命及性能测试

质子交换膜燃料电池的寿命对于其商业化进程至关重要,因此研究单电池性能及运行寿命,了解其性能衰减原因意义重大. 图 2 为单电池电压随时间

变化的工作曲线,运行时间分别为 (a) 200 h, (b) 1 000 h, (c) 2 000 h. 从图 (a) 中可看出,单电池开始运行后,电压随时间的增加而升高,达到平衡后电压趋于稳定,基本不变. 从图 (b) 和图 (c) 中可看出,电池运行电压基本维持在 600 ~ 700 mV 左右. 从图 (c) 2 000 h 曲线可看出,电池运行到 1 800 h 以后,已出现一定程度的电压衰减.

但是,1 000 h 及 2 000 h 的工作曲线出现不连续的现象,其主要原因在于:长期运行过程中需周期性地停止电池运转 5 ~ 10 min 以便更换气罐和补充水,重新启动电池会导致电池电压暂时增大,然后逐步到达平衡. 图中有部分地方出现电压上升幅度不同,其原因在于有些是由于加水引起的,而有些是由于换气引起的(换气还有换 H₂ 或空气的不同). 在后续的单电池运行实验中,注意加水的方式及时机,并尽量缩短换气的的时间,使工作曲线不连续现象有了较大的改善.

为进一步了解运行不同阶段后电池的性能,每隔一段时间(约 200 h)测定一次极化曲线,所得极化曲线在图 3 中进行比较. 从电压极化曲线可看出,各条曲线开路电压都保持在 0.95 V 左右. 其中由 212 h 及 581 h 曲线可知,电池在运行的开始阶段性能保持良好,而从 742 h 开始已有一定程度的衰减,且随运行时间增长衰减程度增大. 由功率极化曲线,发现电池最大功率达到了 2.2 W. 各条曲线比较与电压极化曲线类似,随运行时间增长出现了轻微的衰减趋势.

2.3 XRD 及 TEM 分析

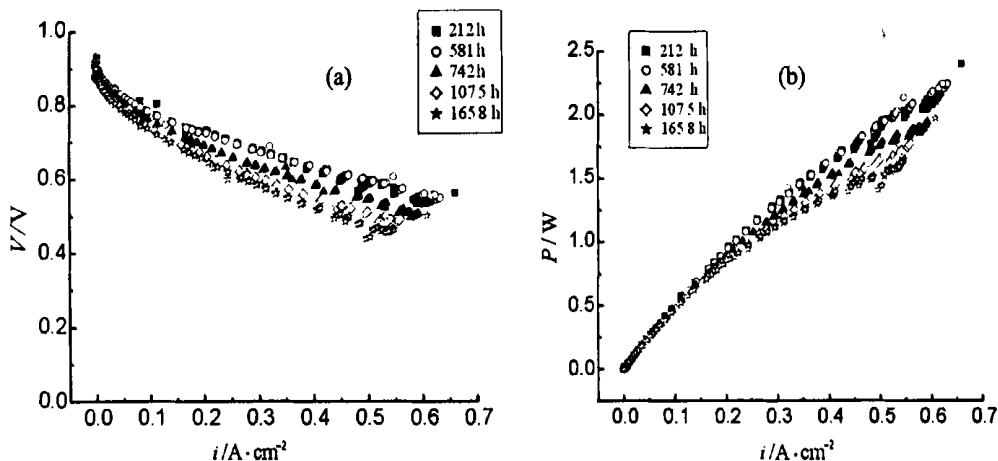


图 3 不同运行阶段单电池性能曲线比较

(a) 电压 ~ 电流密度; (b) 功率 ~ 电流密度

Fig. 3 A comparison of cell performance during different stages of single-cell operation

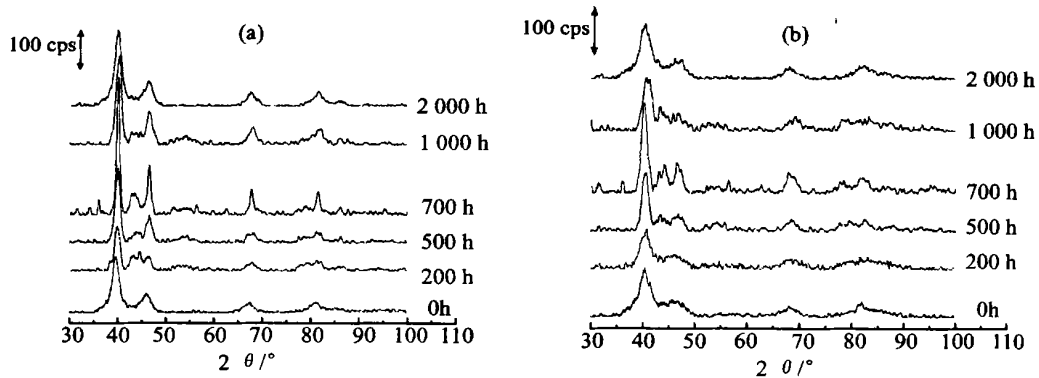


图 4 不同运行时间 MEA 中催化剂 XRD 衍射图比较
(a) 阴极催化剂; (b) 阳极催化剂

Fig. 4 XRD patterns of MEAs after different lifetime tests

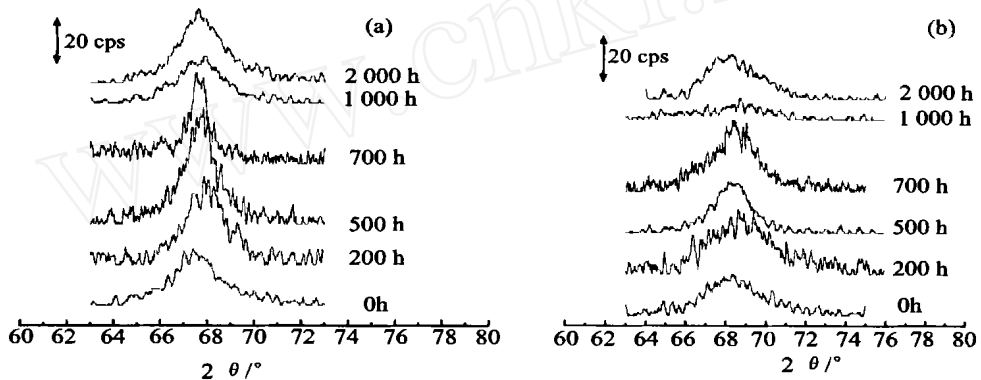


图 5 不同运行时间 MEA 中催化剂 XRD (220) 峰比较
(a) 阴极催化剂; (b) 阳极催化剂

Fig. 5 XRD (220) patterns of MEAs after different lifetime tests

MEA 中催化剂的活性对质子交换膜燃料电池的寿命有很大的影响,为了解催化剂晶粒大小与其催化活性的联系,对运行不同时间的 MEA 阴、阳极催化剂进行了 XRD 测试.图 4 为各自衍射图比较,扫描范围为 $30 \sim 100^\circ$,扫描速度为 4.9 min .从图中 200、500、700 h 曲线比较,发现运行时间越长,其衍射峰越尖锐,而 1 000 h 及 2 000 h 的衍射峰相对于 200 h 及 500 h 更为尖锐,却不如 700 h 的衍射峰尖锐.衍射峰越尖锐的则结晶性越好,颗粒越大.从图中还可看出阳极催化剂的衍射峰较阴极催化剂宽,其原因在于碳载 Pt-Ru 催化剂存在不规则的单面心立方固溶体^[8],也可能是晶粒过小和晶格应变的原因.为获得平均粒度大小及晶胞参数,我们对 Pt (220) 峰进行慢扫 (0.69 min),其比较图见图 5.选择 Pt (220) 峰的原因在于,其角度较高且为单峰计算结

果较为准确.经 Lorentzian 函数拟和 Pt (220) 峰半峰宽,用 Scherrer 公式计算获得的平均粒度大小.由 Pt (220) 衍射峰,还得到了平均晶胞参数大小.阴极 Pt 催化剂为面心立方结构,阳极 Pt-Ru 催化剂也为面心立方结构.

从表 1 平均粒度大小比较结果可知,催化剂颗粒大小随着运行时间的增长有增大趋势,从运行前 (0 h) 至运行了 700 h,阴极催化剂由原来的 4 nm 增大到 12 nm,阳极催化剂也由原来的 2 nm 增大到 4 nm.运行 1 000 h 及 2 000 h 的催化剂又出现了减小的趋势,但仍然比未运行过的催化剂颗粒大.从整体上看,经过电池运行了的催化剂相对未运行的催化剂均出现了颗粒增大的现象,其原因可能为,经长时间运行,催化剂颗粒发生了一定程度的团聚,使颗粒变大,由于颗粒的增大,使催化剂表面的活性区域减

表 1 不同运行时间催化剂平均颗粒大小及晶胞参数比较

Tab. 1 Particle size and cell parameter of catalyst after different lifetime test

	阴 极		阳 极	
	颗粒大小 $D/$ nm	晶胞参数 $a/$ nm	颗粒大小 $D/$ nm	晶胞参数 $a/$ nm
原始粉末	3.6	0.391 52	2.5	0.387 43
0 h(未运行)	4.2	0.392 07	2.9	0.387 95
200 h	5.1	0.389 83	2.5	0.385 78
500 h	6.5	0.391 13	4.8	0.387 90
700 h	11.9	0.391 52	3.8	0.387 34
1 000 h	4.3	0.391 14	2.6	0.386 98
2 000 h	4.5	0.391 07	3.2	0.388 30

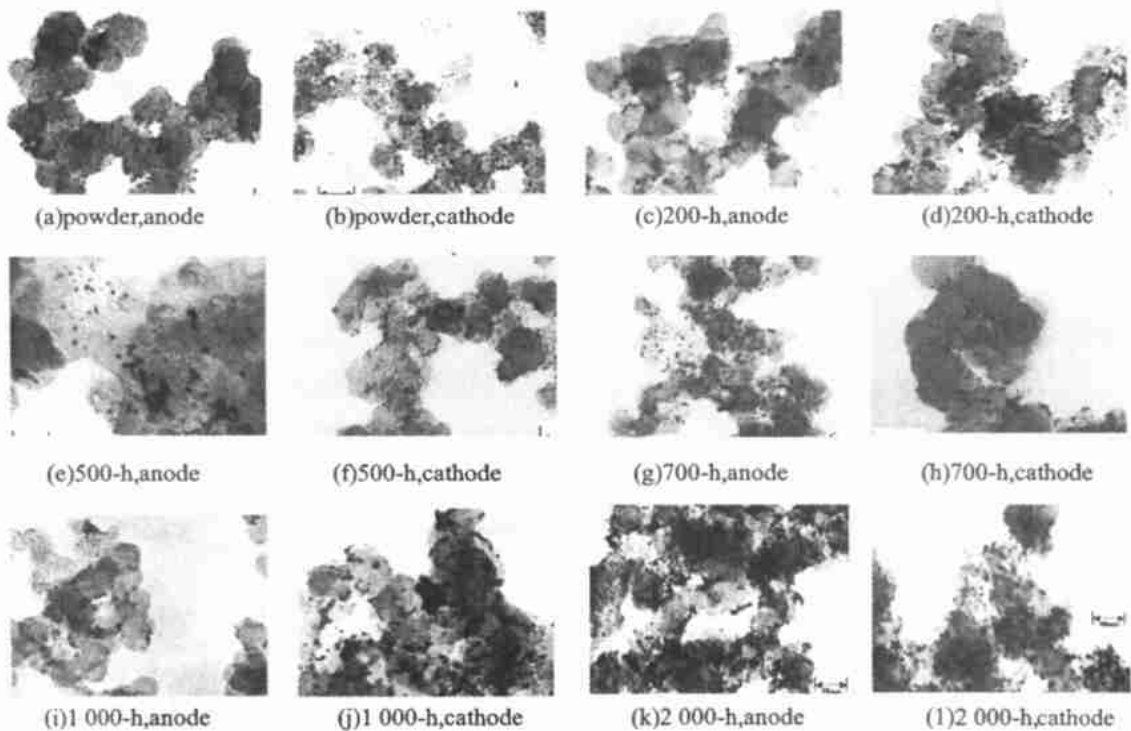


图 6 不同运行时间催化剂 TEM 比较

Fig. 6 TEM images of anode and cathode catalysts from the powder samples and the MEAs after different lifetime tests

小,这是导致电池的性能衰减的一个重要因素.运行 1 000 h 及 2 000 h 的催化剂并没有出现颗粒增长大于 700 h 的现象,这说明颗粒大小与运行时间长短并不存在正比关系.

从表 1 平均晶胞参数比较的结果看,阳极催化剂的晶胞参数小于阴极催化剂,其原因在于阳极催化剂为 Pt-Ru 合金,而 Ru 的原子半径小于 Pt 原子,在面心立方结构中取代了 Pt 原子的位置,因此晶胞参数小于阴极 Pt 催化剂.晶胞参数大小与运行时间长短并未发现存在联系.

从图 6 TEM 结果可以看出经过单电池运行后,催化剂出现了不同程度的团聚现象. Endoh 等曾报道了 Pt 催化剂经 5 000 h 的运行后从 2 nm 增大至 5 nm^[9]. TEM 的结果验证了 XRD 计算结果,即经运行后,催化剂确实出现了团聚增大现象.

2.4 SEM 测试

为进一步直观了解催化剂表面形态及催化剂颗粒大小变化状况,我们对不同运行时间后的 MEA 进行 SEM 观测.图 7 为经过 200 h 和 2 000 h 运行后的 MEA 三层结构及阴、阳极催化剂比较. MEA 三层结

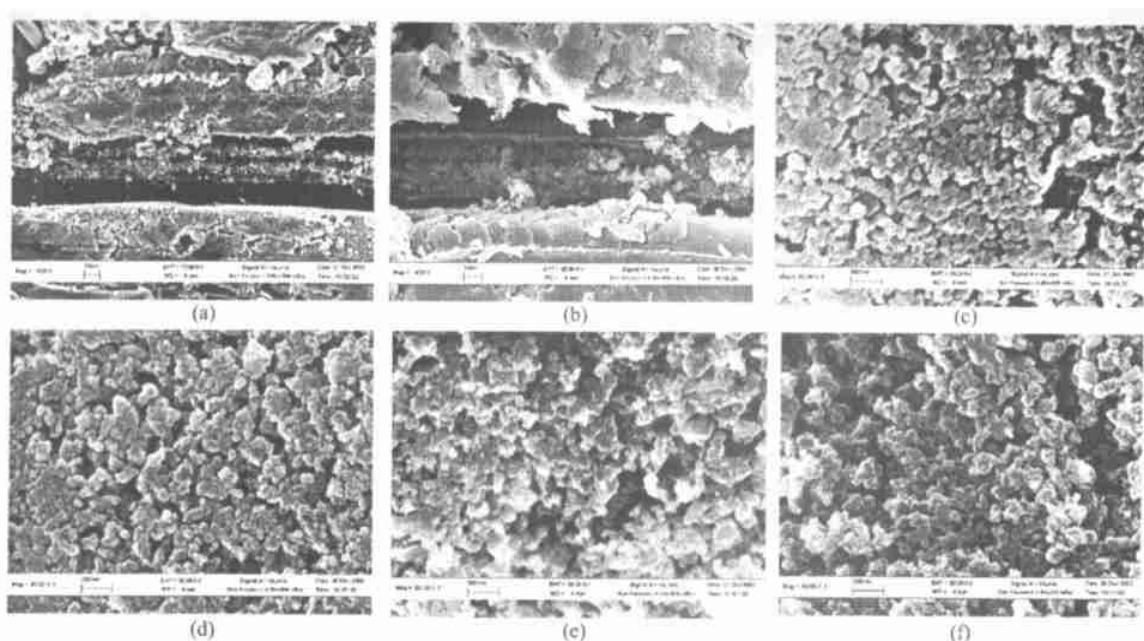


图7 不同运行时间MEA的SEM比较图

(a) 200 h MEA 三层结构; (b) 2 000 h MEA 三层结构; (c) 200 h 阳极催化剂;

(d) 2 000 h 阳极催化剂; (e) 200 h 阴极催化剂; (f) 2 000 h 阴极催化剂

Fig. 7 SEM images of anode and cathode catalysts after different lifetime tests

构中间为 Nafion 膜,上下两层分别为阴阳极催化层。从图中可看出经 2 000-h 运行后的 MEA 的三层结构比 200-h 的松散,且 2 000-h 阴、阳极催化剂出现较多孔洞,并有一定程度的团聚。相比之下,200-h 的 MEA 三层结构紧密,且催化剂颗粒均匀致密。SEM 的结果从一定程度上证实了 XRD 的结论:由于催化剂的团聚,其颗粒大小随电池运行时间增长而增大。

3 初步结论

通过自行设计和组装质子交换膜燃料电池的供气、加温、加湿和自动记录系统,进行了单电池的寿命及性能测试,我们对质子交换膜燃料电池的性能有了一定的了解。结果表明,单电池在长期运行过程中基本能维持较稳定的性能,但在连续运行 1 800 h 后出现了一定程度的电压衰减,在运行超过 700 h 后电池性能有所下降。通过 XRD、TEM 及 SEM 表征,获得了催化剂表面形态及颗粒大小等信息,了解了其对催化剂活性有一定的影响。随着运行时间的增长,催化剂由于团聚等原因,颗粒变大,催化剂表面活性区域减小,从而影响了电池的性能及寿命。

参考文献:

- [1] 黄倬,屠海令,张冀强,等. 质子交换膜燃料电池的研究开发与应用[M]. 北京:冶金工业出版社,2000. 146.
- [2] Ross P N. Electrocatalysis, the Science of Electrocatalysis on Bimetallic Surfaces [M]. New York: Wiley-VCH, 1998. Chap. 2.
- [3] Myoung-ki Min, Jihoon Cho, Kyuwoong Cho, et al. Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications[J]. Electrochimica Acta, 2000, 45: 4 211.
- [4] Andrea E Russell, Stephanie Maniguet, Rebecca J Mathew, et al. In situ X-ray absorption spectroscopy and X-ray diffraction of fuel cell electrocatalysts[J]. Journal of Power Sources, 2001, 96: 226.
- [5] Marc-Simon Löffler, Harald Natter, Rolf Hempelmann, et al. Electrochemical deposition and characterization of nanocrystalline catalyst particles in membrane-electrode-assemblies for polymer electrolyte membrane fuel cells[A]. Proceedings of the 1st European PEFC Forum[C]. Switzerland, 2001. 255.
- [6] Cheng X L, Yi B L, Han M, et al. Investigation of platinum utilization and morphology in catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells [J]. J. Power Sources, 1999, 79 (1): 75.
- [7] 于景荣,衣宝廉,韩明,等. 高功率密度质子交换膜燃料电池研究电源技术[J]. 电源技术, 2000, 24(3): 34.

- [8] Gasteiger H A, Markovic N, Ross P N Jr, et al. Methanol electrooxidation on well-characterized platinum-ruthenium bulk alloys[J]. *J. Phys. Chem.*, 1993, 97:12 020.
- [9] Endoh E, Terazono S, Hardiyanto W. Studies on durability of MEA for PEMFC[A]. The 202nd Meeting of the Electrochemical Society Inc, Absrac [C]. Pennington, New Jersey, USA: The Electrochemical Society, Inc, 2002. 89.

Cell Performance and Characterization of the Catalysts in PEMFC

CHEN Ling¹, CHENG Xuan^{2*}, ZHANG Ying¹, PENG Cheng¹,
JIANG Yan-ping¹, FAN Qir-bai³

(1. Department of Materials Science & Engineering, Xiamen University, 2. Department of Chemistry, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 3. Gas Technology Institute, Des Plaines, IL 60018, USA)

Abstract: A specially designed experimental set-up including heating, humidifying, controlling and acquiring system was fabricated to operate a PEMFC single cell. The cell performance was studied by examining the cell working curves and polarization curves. A group of reproducible MEAs were used in the single-cell lifetime test under different time periods, namely 200, 500, 700, 1 000, 2 000 hours. In order to investigate the change of catalyst particles and morphology, we used XRD, TEM and SEM techniques to characterize the catalysts in MEAs before and after various single-cell lifetime tests. It was found that the mean particle sizes of catalysts in MEAs increased after the lifetime test, which might be responsible for slight degradation in cell performance.

Key words: PEMFC; cell lifetime; cell performance; catalyst