

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2021.06.006

甘油对聚苯并咪唑基膜电极结构和性能的影响

唐琪雯, 井德水, 南温暖

(常州博能新能源有限公司, 江苏 常州 213100)

摘要:为使膜电极发挥最佳性能,一般需要对其进行活化,而膜电极的孔结构往往对活化起到关键性作用。通过在催化剂浆料中添加不同含量的甘油,制备了不同孔结构的膜电极,并考察了甘油含量对聚苯并咪唑(PBI)基膜电极的结构和性能的影响。结果表明:随着甘油含量增加,100 μm 左右的大孔含量随之增加,气体扩散电极表面接触角依次降低;膜电极性能达到平稳所需的时间越短,活化前后膜电极性能提升的幅度越小;当甘油含量进一步提升至 3.0 mg/cm^2 时,膜电极的性能却出现了明显的下降,最佳甘油含量为 1.5 mg/cm^2 。

关键词:高温质子交换膜燃料电池;膜电极;孔结构;活化

中图分类号:TK 91

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2021)06-0037-06

Influence of Glycerol on the Structure and Performance of PBI Based Membrane Electrode Assemblies

TANG Qiwen, JING Deshui, NAN Wennuan

(Changzhou Palcan New Energy Co., Ltd., Changzhou 213100, China)

Abstract: In order to maximize the performance of membrane electrode assembly (MEA), it is necessary to activate it. The pore structure of MEA often plays a key role to activation. In this paper, the MEAs with different pore structure was prepared by adding different content of glycerol into catalyst slurry, and the effect of glycerol content on the structure and performance of PBI based MEAs was investigated. The results showed that, with the increase of glycerol content, the macropore content of about 100 μm increased, and the surface contact angle of GDE decreased in turn. The shorter the time required for the performance of MEA to reach stability, the smaller the improvement of MEA performance before and after activation. However, when the glycerol content increased to 3.0 mg/cm^2 , the performance of the MEA decreased significantly. The optimum glycerol content was 1.5 mg/cm^2 .

Key words: HT-PEMFC; MEA; pore structure; break-in

收稿日期:2021-07-24。

基金项目:江苏省六大人才高峰资助项目(XNYQC-036)。

作者简介:唐琪雯(1986—),女,四川眉山人,博士,工程师。E-mail: jelly.tang@palcan.com.cn

引用本文:唐琪雯,井德水,南温暖.甘油对聚苯并咪唑基膜电极结构和性能的影响[J].常州大学学报(自然科学版),2021,33(6):37-42.

质子交换膜燃料电池(PEMFC)可分为高温质子交换膜燃料电池(HT-PEMFC)和低温质子交换膜燃料电池(LT-PEMFC)。通常 LT-PEMFC 的使用温度不超过 100 °C,质子传导的介质是水。而 HT-PEMFC 的使用温度范围为 100~200 °C,质子传导的介质为非水质子溶剂^[1]。与 LT-PEMFC 相比,HT-PEMFC 系统的优点有:①电化学反应活性提高。温度升高,电极反应动力学和反应物的扩散速率得以提高^[2-3]。②简化水管理系统。由于高温条件下质子不再依赖液态水传输,因此无需额外增湿。③简化热管理系统。由于电池运行温度高,冷却剂和燃料电池堆之间的温差变大,使得电堆散热需求降低。④杂质气体耐受性提高^[4-6]。温度升高,可以减少 CO、H₂S 等杂质气体在催化剂表面的吸附,从而提高催化剂的杂质耐受性,200 °C 条件下催化剂的 CO 耐受体积分数达到 3%~5%,这使得重整气无需经过净化处理即可直接作为 HT-PEMFC 的燃料。上述优点使 HT-PEMFC 在热电联产微电站、替代远程柴油发电机的备用电源及车载应用中的混合燃料电池/电池等方面具备应用价值^[2,7]。

膜电极是电化学反应发生的场所,为发挥其最佳性能,在组装成电池(电堆)后,需要进行活化。聚苯并咪唑(PBI)基高温膜电极的活化方法普遍是使用纯氢作为燃料,以恒电流放电模式长时间运行,直至性能达到平稳状态,活化时间往往需要 50~100 h^[8-9]。PBI 基高温膜电极活化方法的研究报道较少。对于 LT-PEMFC,文献中建议的活化方法包括将膜电极暴露在高温高压下、循环负载、氢气氧化与一氧化碳氧化溶出或几种方法的组合^[10-11]。TINGELÖF 等^[12]使用 BASF 的 Celtec-P1000 膜电极研究了几种活化方法,认为在 200 °C 和 160 °C 下连续进行 1 d 的恒电流活化,能达到较好的活化效果。上述活化方法均使用纯氢作为活化燃料,对于使用重整气为燃料的 HT-PEMFC,需要另外搭建活化测试平台。活化测试平台的搭建,一方面需要使用大量的氢气,所需场地大;另一方面设备的投入和纯氢燃料的消耗使得电堆活化成本较高。

膜电极活化的过程为在气体扩散电极(GDE)内部建立良好的反应物、产物以及质子传输通道的过程^[13]。三相反应界面即固态催化剂、气态反应物和液态质子导体(磷酸)充分接触并发生电化学反应的界面。构建三相反应界面是提高电化学反应效率,提高传质效率的有效途径。对于 PBI 基的高温膜电极,质子传输依赖的是催化层中的液态磷酸,而液态磷酸进入催化层需要依赖其中的孔结构,构建合适的孔结构将有利于磷酸快速在催化层中分布,有利于膜电极的活化。

文章通过在催化剂浆料中添加可造孔的甘油,对气体扩散电极进行设计,构建合适的孔结构有利于反应物、产物以及质子的传输,可缩短膜电极纯氢活化的时间,节省大量的氢气和设备投入。

1 实验部分

1.1 膜电极的制备

1.1.1 质子交换膜的处理

将 PBI 膜(FuMA-Tech, AP-45 型号)裁剪成需要的尺寸,并置于质量分数为 85%的磷酸(PA)溶液中,80 °C 浸泡 6 h。将浸泡好的聚苯并咪唑-磷酸(PBI-PA)复合膜取出,用滤纸吸取表面自由酸,根据浸泡前后膜的质量计算磷酸掺杂量,然后置于自封袋中保存备用。

1.1.2 GDE 的制备

阳极催化剂浆料的制备:称取 Pt 质量分数为 60%的 Pt/C 催化剂(Johnson Matthey),再加入少量去离子水润湿催化剂,然后加入适量异丙醇作为溶剂,超声震荡 15 min 后,加入质量分数为 60%的聚四氟乙烯(PTFE)乳液(DuPont),继续超声搅拌 15 min,即可得到阳极催化剂浆料。

阴极催化剂浆料的制备:称取一定量的上述 Pt/C 催化剂,加入适当去离子水润湿催化剂,然后加入

适量异丙醇作为溶剂,超声震荡 15 min 后,再加入所需量的质量分数为 60% 的 PTFE 乳液和甘油,继续超声搅拌 15 min,即可得到阴极催化剂浆料。

GDE 的喷涂:将上述浆料通过超声喷涂机均匀地喷涂在带有微孔层的气体扩散层(GDL, Freudenberg, H2315-CX196 型号)表面,调节喷涂速率以使每次喷涂后能及时干燥。采用称量法确定所喷涂催化剂的载量,阳极载量为 0.3 mg/cm^2 ,阴极载量为 0.6 mg/cm^2 。

GDE 的烧结:将喷涂得到的 GDE 置于马弗炉中,氮气置换 10 min 后以 $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速率程序升温至 $340 \text{ }^\circ\text{C}$,并在该温度下保持 1 h,之后自然降温至室温。

1.1.3 膜电极的组装

裁取长 \times 宽为 $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ 的阴、阳极 GDE 各一张,内框长 \times 宽为 $4.6 \text{ cm} \times 4.6 \text{ cm}$ 的聚酰亚胺(PI)膜 2 张,并将阳极 GDE、PI 膜、PBI-PA 膜、PI 膜、阴极 GDE 依次叠合,控制膜中 PA 含量为 20 mg/cm^2 ,在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$, 1.0 MPa 下热压 5 min,冷却后得到膜电极,电极的有效面积为 21.36 cm^2 。

1.2 膜电极的表征

采用带有能量色散 X 射线光谱仪(Oxford INCA)的扫描电子显微镜(FEI Nova NanoSEM450)进行催化剂的元素分析。选取样品的不同区域进行能谱扫描,取 3 次测量的平均值作为测试结果。采用 PORE MASTER-60(QUANTA CHROME Corp.)压汞仪测量固体样品的孔径分布。压汞法测量的是在外压力作用下进入经脱气处理的固体样品孔道内的汞含量,再换算为不同孔尺寸的孔体积^[14]。采用 JY-PHb 型接触角测试仪测试样品的表面接触角。为保证测试结果的准确性,每个样品均选择 4 个点任意测量,取其平均值作为该样品的表面接触角。

1.3 电池组装与测试

将膜电极固定在两个带密封圈的蛇形石墨流场之间,两端再分别与进气端板组成单电池。采用自制的测试平台,对高温膜电极进行活化并评价其性能。对于纯氢测试,干燥的氢气(99.95%)和干燥的空气分别供应给电池的阳极和阴极,流量分别为 0.1 L/min 和 0.4 L/min 。在记录 I - V 极化曲线之前,膜电极需要在 $160 \text{ }^\circ\text{C}$,小电流放电(0.2 A/cm^2)的恒流模式下持续运行一段时间,直至电压平稳。

对于重整气测试,将 $n(\text{甲醇}):n(\text{水})=1:1.5$ 混合溶液注入气化室,经高温气化后通入重整室,得到的重整气不经任何处理直接通入阳极。阴极通入干燥的空气。阳极燃料(甲醇/水混合溶液)和阴极空气的流速分别为 $0.2, 0.4 \text{ L/min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 甘油含量对膜电极结构的影响

图 1 为添加不同含量甘油的催化剂浆料所制阴极 GDE 表观形貌。甘油添加至催化剂浆料中,一方面起到“增稠剂”的作用,提高催化剂浆料的黏度,另一方面起到稳定剂的作用,提高催化剂浆料的稳定性,使催化剂浆料在更长的时间内不发生沉降。同时,由于甘油沸点在 $290 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右,在催化剂喷涂和干燥的过程中甘油不会从 GDE 表面挥发,而是在烧结过程中($340 \text{ }^\circ\text{C}$)蒸发,从而在催化层中留下孔洞,增加催化层孔容。由图 1 可见,添加不同含量甘油的催化剂浆料所制阴极 GDE 的表面催化剂和 PTFE 所形成的团聚体形态有明显差别。未添加甘油的 GDE 表面呈现更多的小孔,随着甘油含量的增加,GDE 表面的颗粒呈现出团聚现象,且出现更多的大孔结构。当甘油含量增加至 3.0 mg/cm^2 时,GDE 表面呈现出“黏稠”状,可能是由于一部分甘油在烧结过程中未完全除去。

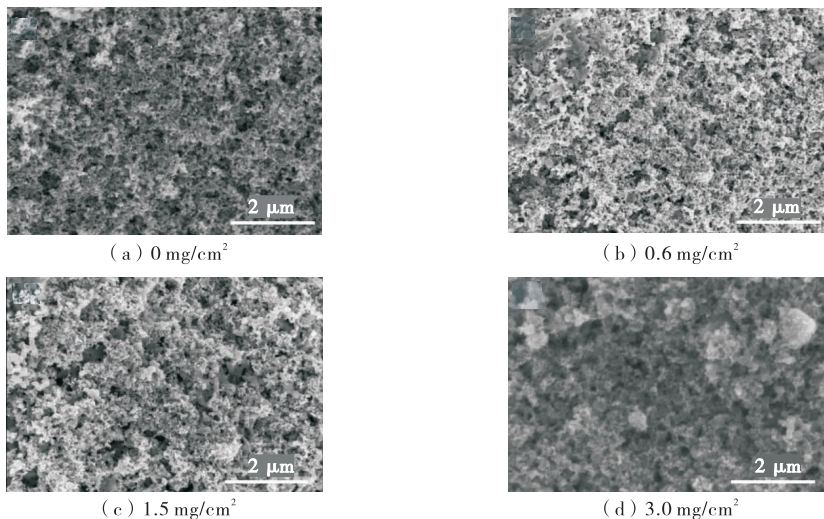


图 1 添加不同含量甘油的催化剂浆料所制阴极 GDE 的 SEM 照片

Fig.1 SEM photos of GDE produced with different glycerol contents of catalyst ink

为了更好地理解催化剂浆料中不同甘油含量对 GDE 结构的影响,采用压汞法测试了 GDE 的孔结构,其孔径分布曲线如图 2 所示。孔结构和孔分布是 GDE 的重要参数,因为反应气体和产物(水蒸气和残余的未参与反应的气体)的输送需要由 GDE 中的孔道来完成。根据孔径大小,可将孔分为 3 类:微孔($0.03 \sim 0.1 \mu\text{m}$),中孔($0.1 \sim 5 \mu\text{m}$),大孔($5 \sim 100 \mu\text{m}$)。由图 2 可见,4 个 GDE 均有明显的微米级孔径分布特点,除了大孔区域,其他区域的孔结构分布类似,分别在 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$, $10 \sim 90 \mu\text{m}$, $100 \mu\text{m}$ 左右有明显的孔分布,随着甘油含量的增加, $100 \mu\text{m}$ 左右的大孔含量随之增加,这是由于甘油在 GDE 高温烧结过程中蒸发,留下的大孔结构增加。

KONG 等^[15]在催化层的孔结构研究中提出催化层中的孔是由孔径为 $0.02 \sim 0.04 \mu\text{m}$ 的一次孔和孔径为 $0.04 \sim 1 \mu\text{m}$ 的二次孔两部分构成,电化学反应主要发生在二次孔内。本文中,随着催化层中甘油含量的增加,二次孔体积逐渐增加,意味着更高的电化学活性。

为保持电极内的电化学反应连续进行,反应物/产物需要连续不断地通入/排出电极,这种物质传递过程不仅与膜电极外层的扩散层结构有关,还与催化层和扩散层/催化层界面相关。甘油含量可能影响其表面孔结构和亲/疏水性,进而影响扩散层/催化层界面的水、气传递。表 1 为不同甘油含量时阴极 GDE 的表面接触角测试结果。由表 1 可见,随着甘油含量增加,GDE 表面接触角依次降低,说明催化层表面的亲水性依次增强。这是由于甘油本身亲水,且在 GDE 烧结过程中甘油蒸发所形成的大孔亲水,有利于水或磷酸的进入。

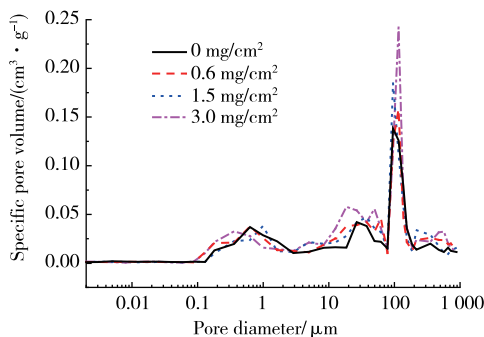


图 2 添加不同含量甘油的催化剂浆料所制阴极 GDE 的孔径分布图

Fig.2 Specific pore volume distribution of cathode GDE produced by catalyst inks with different glycerol contents

表 1 不同甘油含量时阴极 GDE 的接触角

Table 1 Contact angle of GDE with different glycerol content

No.	Glycerol content/ ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Contact angle / ($^{\circ}$)
1	0	150.6
2	0.6	146.2
3	1.5	141.0
4	3.0	139.2

2.2 甘油含量对膜电极活化与性能的影响

图3为不同甘油含量的阴极GDE所组装膜电极的电压-时间图。膜电极组装为单电池后,先进行恒电流放电活化,待输出稳定后测试 I - V 极化曲线,测试条件为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0\sim 0.8\text{ A}/\text{cm}^2$ 。图3可以看出,随着甘油含量的增加,膜电极性能达到平稳所需的时间越短,活化前后膜电极性能提升的幅度越小。但是,当甘油含量提升至 $3.0\text{ mg}/\text{cm}^2$ 时,膜电极的性能出现了明显的下降,下降的原因将结合 I - V 极化曲线进行分析。图4为不同甘油含量的膜电极活化前后电压的提升值,当催化剂浆料中不含甘油时,经 11 h 纯氢活化后膜电极性能提升 33 mV ,而甘油含量为 $1.5, 3.0\text{ mg}/\text{cm}^2$ 时,活化前后膜电极性能仅提升 7 mV 和 5 mV 。这意味着在生产过程中可以缩短活化时间,节省大量的氢气和活化测试平台,有利于提高生产效率,同时降低生产成本。

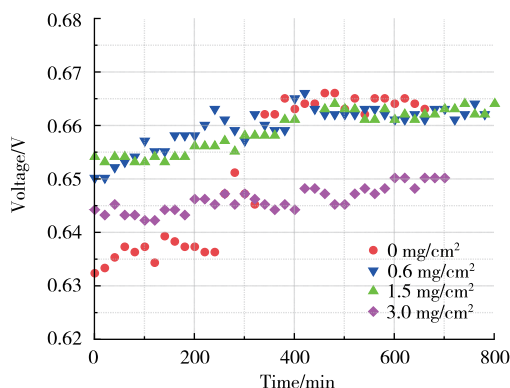


图3 不同甘油含量的膜电极的电压-时间图

Fig.3 The break-in process of MEAs with different glycerol content: voltage-time curves

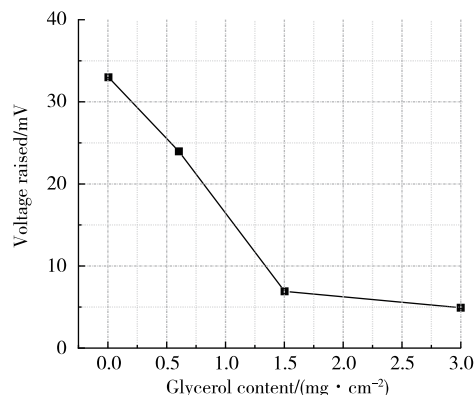


图4 不同甘油含量的膜电极活化前后电压提升值

Fig.4 Raised voltage of MEAs with different glycerol content

图5为不同甘油含量的膜电极的 I - V 极化曲线。由图5可以看出, $0\sim 1.5\text{ mg}/\text{cm}^2$ 甘油含量的膜电极经活化后的性能相近,随着甘油含量的进一步增加($3.0\text{ mg}/\text{cm}^2$),膜电极性能出现了较为明显的衰减,特别是大电流密度放电时。甘油在催化层中的作用主要是造孔,甘油在烧结过程中蒸发,留下尺寸较大的孔道。这些孔道是亲水的,有别于PTFE在烧结过程中形成的疏水孔道,有利于液态的磷酸电解质进入,在催化层中起到传输质子的作用。但磷酸本身溶氧性差,亲水孔道过多不利于氧气在催化层中的传输,从而造成大电流放电时膜电极性能的降低^[16]。此外,甘油含量过多时大电流放电性能快速下降,可能还与甘油在GDE中的残留相关,这一方面将会导致Pt颗粒表面被甘油覆盖,所暴露的活性位减少,从而造成活化极化损失;另一方面残留的甘油会堵塞气孔,造成传质极化方面的损失。

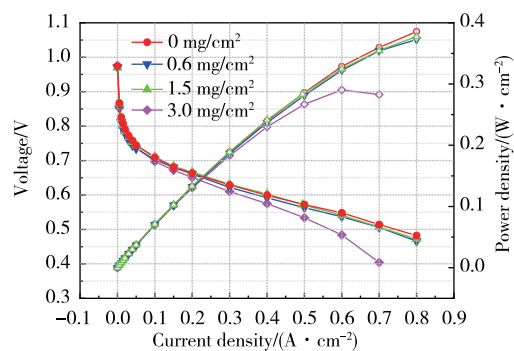


图5 不同甘油含量的膜电极的 I - V 极化曲线

Fig.5 I - V polarization curves of MEAs with different glycerol content

3 结论

通过在催化剂浆料中添加不同含量的甘油,制备了不同孔结构的膜电极,并考察了甘油含量对PBI

基膜电极的结构和性能的影响,结果表明:①随着甘油含量增加,100 μm 左右的大孔含量随之增加,GDE 表面接触角依次降低,说明催化层表面的亲水性依次增强。②随着甘油含量的增加,膜电极性能达到平稳所需的时间越短,活化前后膜电极性能提升的幅度越小。但是,当甘油含量提升至 3.0 mg/cm^2 时,膜电极的性能出现了明显的下降,最佳甘油含量为 1.5 mg/cm^2 。

本文的工作可以缩短膜电极的活化时间,节省氢气和活化测试平台,有利于提高生产效率,同时降低生产成本,对膜电极/电堆的活化工艺提供了新的思路。

参考文献:

- [1] ARAYA S S, ZHOU F, LISO V, et al. A comprehensive review of PBI-based high temperature PEM fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(46): 21310-21344.
- [2] HAQUE M A, SULONG A B, LOH K S, et al. Acid doped polybenzimidazoles based membrane electrode assembly for high temperature proton exchange membrane fuel cell: a review[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(14): 9156-9179.
- [3] SONG C, ZHANG J. Fuel cell electro-catalyst and catalyst layers, fundamentals and applications[M]. London: Springer, 2008: 861-888.
- [4] KRISHNAN P, PARK J S, KIM C S. Performance of a poly(2, 5-benzimidazole) membrane based high temperature PEM fuel cell in the presence of carbon monoxide[J]. Journal of Power Sources, 2006, 159(2): 817-823.
- [5] GARSANY Y, GOULD B D, BATURINA O A, et al. Comparison of the sulfur poisoning of PBI and nafion PEMFC cathodes[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2009, 12(9): B138.
- [6] LI Q F, HE R H, GAO J A, et al. The CO poisoning effect in PEMFCs operational at temperatures up to 200 $^{\circ}\text{C}$ [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 150(12): A1599.
- [7] MCCONNELL V P. High-temperature PEM fuel cells: hotter, simpler, cheaper[J]. Fuel Cells Bulletin, 2009, 2009(12): 12-16.
- [8] GALBIATI S, BARICCI A, CASALEGNO A, et al. On the activation of polybenzimidazole-based membrane electrode assemblies doped with phosphoric acid[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(19): 14475-14481.
- [9] BOAVENTURA M, MENDES A. Activation procedures characterization of MEA based on phosphoric acid doped PBI membranes[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(20): 11649-11660.
- [10] XU Z Q, QI Z G, KAUFMAN A. Activation of proton-exchange membrane fuel cells via CO oxidative stripping[J]. Journal of Power Sources, 2006, 156(2): 281-283.
- [11] HE C Z, QI Z, HOLLETT M, et al. An electrochemical method to improve the performance of air cathodes and methanol anodes[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2002, 5(8): A181.
- [12] TINGELÖF T, IHONEN J K. A rapid break-in procedure for PBI fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(15): 6452-6456.
- [13] LITSTER S, MCLEAN G. PEM fuel cell electrodes[M]//Fuel Cells Compendium. Amsterdam: Elsevier, 2005: 443-468.
- [14] 辛勤. 固体催化剂研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [15] KONG C S, KIM D Y, LEE H K, et al. Influence of pore-size distribution of diffusion layer on mass-transport problems of proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2002, 108(1/2): 185-191.
- [16] KAMAT A, HERRMANN M, TERNES D, et al. Experimental investigations into phosphoric acid adsorption on platinum catalysts in a high temperature PEM fuel cell[J]. Fuel Cells, 2011, 11(4): 511-517.

(责任编辑:谭晓荷)