

直接甲醇燃料电池变电流放电活化过程探究

阮建新^{1,2}, 唐雅芸^{1,2}, 夏蕾^{1,2}, 付旭东^{1,2}, 刘清亭^{1,2}

(1.绿色轻工材料湖北省重点实验室, 湖北武汉430068; 2.湖北工业大学材料与化学工程学院, 湖北武汉430068)

摘要: 为克服目前直接甲醇燃料电池(DMFC)活化效率低和耗时久等问题, 设计了一个变电流放电活化程序, 并运用电化学阻抗谱(EIS)对活化过程进行了探究。EIS显示, 变电流放电活化过程有效降低了DMFC阻抗, 活化仅用400min单电池性能达到最佳, 在电流密度为00mA/cm²条件下单电池性能提高了47.6%, 而单电池峰值功率密度提高了69.5%。电路模拟结果表明活化增大了双电层电容, 提高了催化剂活性。

直接甲醇燃料电池(DMFC)具备结构简单、燃料补充方便、体积和质量能量密度高等优点而受到广泛关注, 被视为最可

能应用于便携

式电子产品的电源之一, 然

而一些具备挑战性的问题亟待解决, 如怎样高效地进行活化等^[1]

。DMFC的活化本质上是提高DMFC核心部件膜电极(MEA)的性能。为使MEA较短时间内达到其最优放电性能, 需对其进行活化^[2]。

目前MEA活化的常用方法有放电、水煮、析氢等^[3]。朱科等^[4]

通过对质子交换膜燃料电池的MEA采取恒电流自然活化、恒电流强制活化和变电流强制活化等三种活化工艺进行活化。对比研究发

现, 变电流强制活化效果最佳,

且所用时间为9h, 是一种较好的活化方法。罗马吉等^[5]

采用设计的一套放电活化程序对PEMFC电堆进行活化后发现, 该活化方法可以在活化9h后使电堆性能达到最佳。Qi等^[6]

采用将MEA在沸水或热蒸汽中高温处理10min的方法对MEA进行活化, 发现活化后MEA催化层的活性位点增多, 该方法有较好的活化效果且适用于各种MEA。Silva等^[1]

先将MEA

采用水煮1h的方法

进行前期处理, 然后进行析氢活化,

活化后的DMFC峰值功率密度从8.8mW/cm²提高到了22.4mW/cm²。Liu等^[7]

采用多种活化方法联用, 将DMFC单电池装配好后

, 首先阳极通H₂SO₄

溶液(0.5mol/L)3h进行阳极质子活化, 再在阳极通H₂

进行析氢活化, 然后分别给阳极和阴极通入H₂和O₂

进行放电活化, 最后通甲醇溶液, 在200mA/cm²

电流密度下放电2h, 该联用活化方法相比单一的活化方法提升效果更明显。

上述活化方法普遍存在耗时久、过程繁琐或性能提高有限等问题。本文设计了一个变电流放电活化程序, 对DMFC单电池进行活化及相关电化学测试, 研究了活化过程中电池性能的变化趋势及影响因素。

1 实验

1.1 试剂、材料和仪器

阳极催化剂(质量分数为75%的Pt-Ru/C)和阴极催化剂(质量分数为60%的Pt/C)为英国Johnson Matthey公司产品, Nafion 115和质量分数为10%的Nafion溶液为美国Dupont公司产品, 质量分数为60%的PTFE乳液为日本Daikin公司产品, 碳纸为日本Toray公司产品, 炭黑(VulcanXC-72)为美国Cabot公司产品。异丙醇(分析纯)、硫酸溶液(0.5mol/L)、质量分数为3%的过氧化氢溶液购于国药集团化学试剂有限公司。测试用设备PARSTAT4000型电化学综合测试仪和DMFC测试系统分别为美国Ametek公司和武汉众宇动力系统科技有限公司制造。

1.2 MEA的制备

MEA制备主要有四个步骤：（1）Nafion 115膜的预处理。把Nafion 115膜先放入3%（质量分数）的过氧化氢水溶液中煮沸0.5h后，将膜取出用去离子水冲洗三次，然后放入煮沸的硫酸溶液中1h，去除无机杂质并使其质子化，接着用去离子水冲洗数次，保留在去离子水中备用；（2）扩散层的制备。将一定量的PTFE乳液、炭黑、Nafion溶液和异丙醇混合后通过超声波处理30min，然后滴涂在两块面积为20cm × 5cm的碳纸上，阳极微孔层以Nafion溶液为粘结剂，阴极微孔层以PTFE乳液作为粘结剂，将制备好的扩散层晾干备用；（3）催化层的制备。取一定量Pt-Ru/C和Pt/C分别加入一定比例的Nafion溶液和异丙醇，超声混合均匀后得到催化剂浆液，将此催化剂浆液多次喷涂在经过预处理的基底上，并在真空干燥箱中干燥12h；（4）MEA的热压成型。将上述两块含有扩散层和催化层的碳纸分别置于处理过的Nafion 115膜两侧，在120 °C和0.7MPa条件下热压5min后得到MEA。

1.3 单电池的组装及系统测试

将MEA放入两块面积为100cm²的石墨流场板中，两侧分别加上集流板、绝缘片和端板，在室温和1.6 × 10⁵Pa压力条件下压紧密封组装成单电池。单电池测试系统如图1所示。整个测试系统由燃料电池模块、甲醇系统、空气系统、水热管理系统、控制系统和单电池电压检测系统构成。实验主要参数条件为：甲醇浓度为1.0mol/L，甲醇计量比为2.0（对应的甲醇流速为8.0mL/min），空气计量比为2.0（对应的空气流速为1.3L/min），电池温度取甲醇溶液进口温度为65 °C。

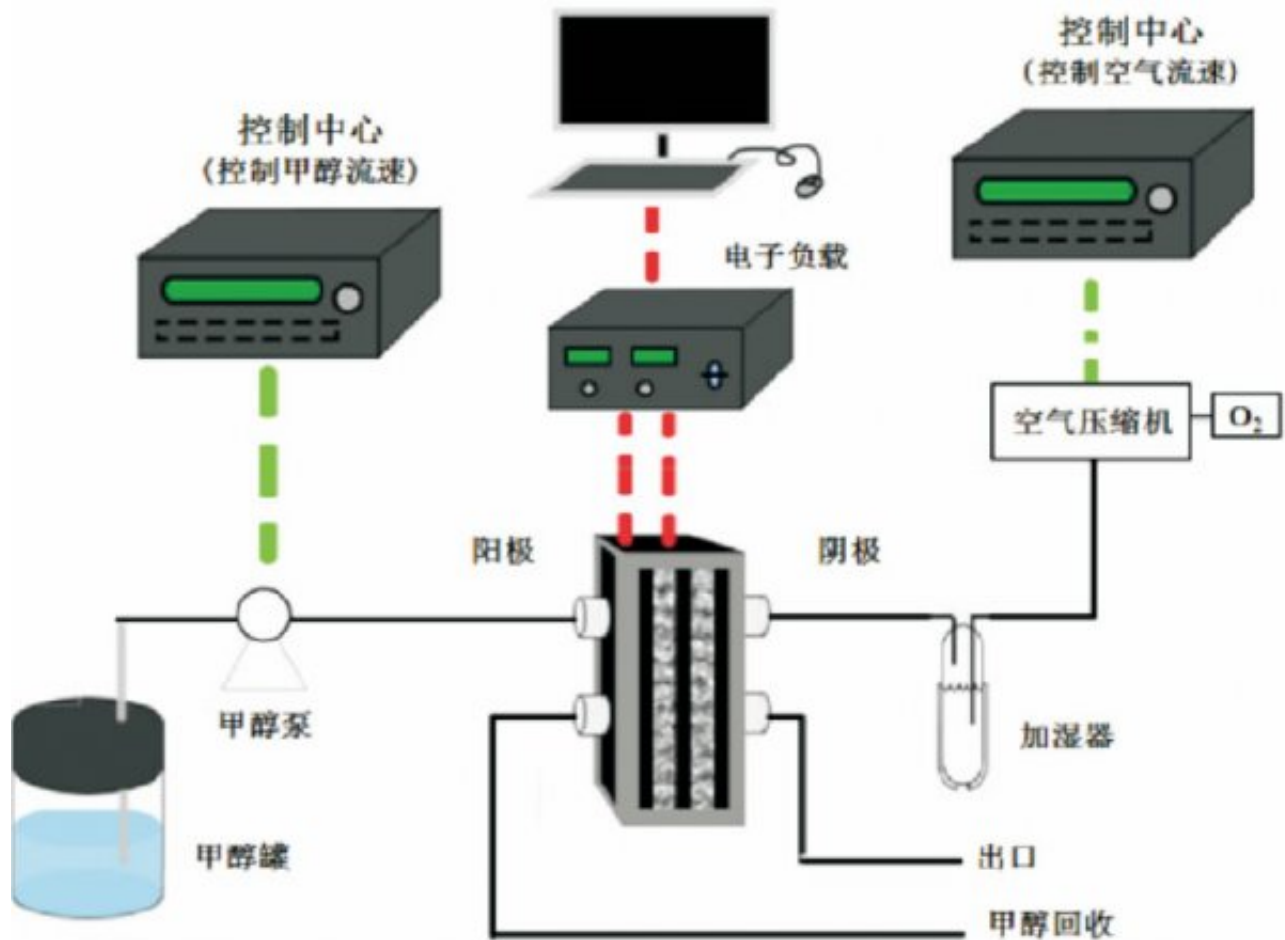


图 1 测试系统结构图

1.4 DMFC活化及电化学性能测试

采用变电流放电活化方法对DMFC单电池进行活化，环境温度为室温，相对湿度60%RH。变电流放电活化程序中放电电流密度随时间变化如图2所示。初始电流密度为10mA

A/cm²，逐渐增大电流密度，前5次每次增加10mA/cm²，后4次每次增加25mA/cm²。每次增加前将电流密度降为0mA/cm²并保持1min，然后增大到设定电流密度后运行10min，每组活化程序总用时100min。每组活化程序运行完成后快速测定一次单电池极化曲线。

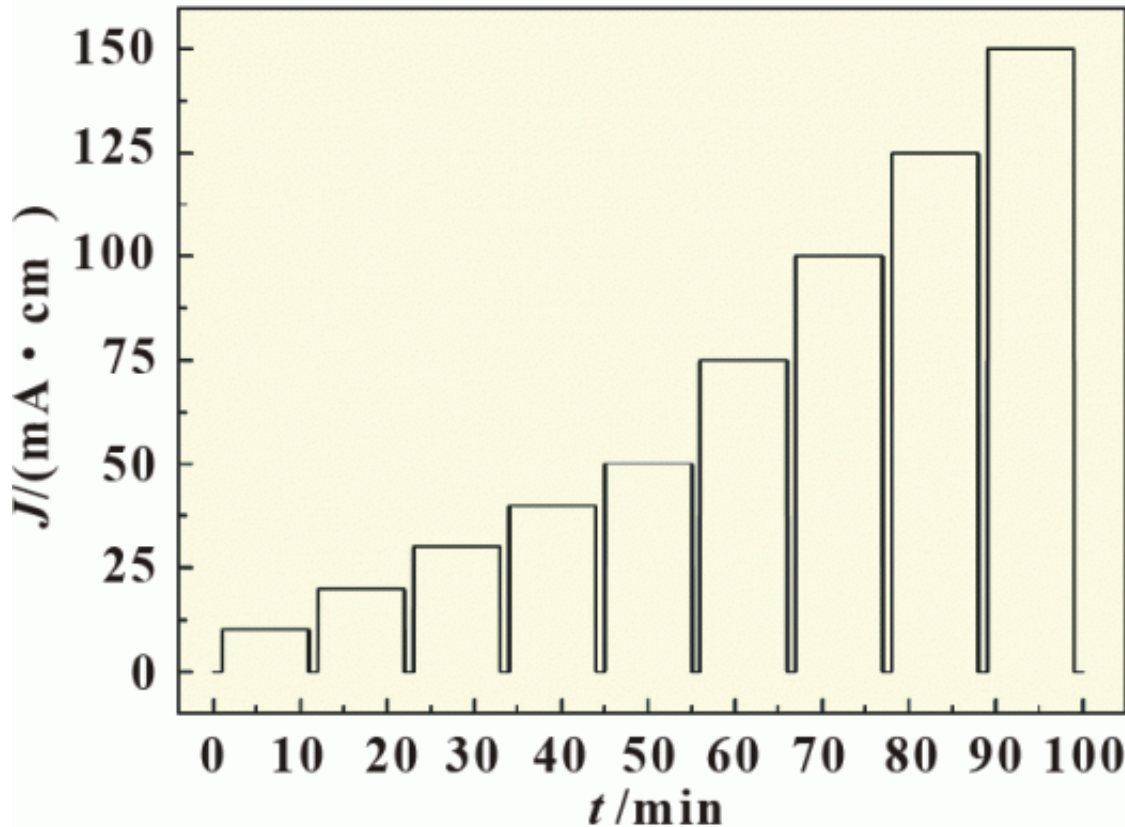


图 2 变电流放电活化过程中电流密度随时间变化

采用电化学工作站测量DMFC运行时的电化学阻抗谱（EIS）[8]。EIS测试交流信号频率范围为1kHz~0.01Hz，正弦波电位幅值为10mV。电化学工作站参比电极和辅助电极与DMFC的甲醇电极相连，工作电极与氧电极相连，使DMFC在运行活化程序过程中工作并同时EIS测试，所得谱图会采用Z-view进行等效电路的参数拟合。

2结果与讨论

2.1活化次数对单电池性能影响

图3为单电池不同活化时间时电池的极化曲线及功率密度曲线。表1为不同活化时间单电池峰值功率密度对比分析。本次实验共运行5组活化程序，活化总时间为500min。图3表明，随着活化次数的增加，单电池性能逐渐升高。活化前，单电池在200mA/cm²电流密度下电压为0.254V，峰值功率密度为50.9mW/cm²；活化100min时电池性能提升最明显，在200mA/cm²电流密度下电压为0.330V，相对于活化前提高了29.9%，随后活化过程中单电池性能提高放缓；活化400和500min后单电池性能极为接近，活化400min后在200mA/cm²电流密度下电压为0.375V，相对于活化前提高了47.6%，峰值功率密度提高至86.3mW/cm²，活化使单电池峰值功率密度提高了69.5%。因此认为采用该活化程序最佳活化时间为400min。

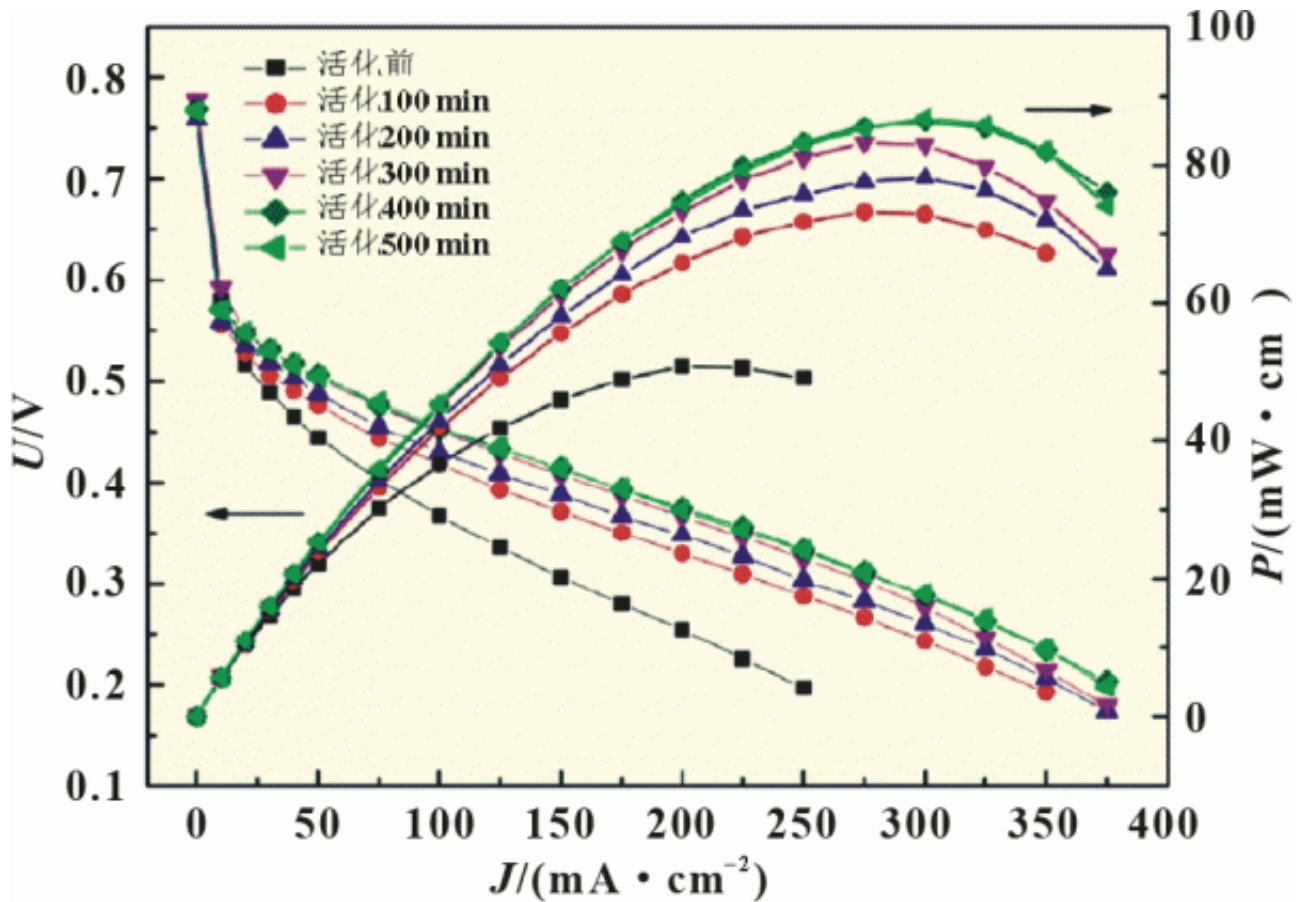


图3 活化对单电池性能影响

表1 活化前后峰值功率密度对比分析

DMFC 单电池	峰值功率密度/(mW·cm ⁻²)	峰值功率密度提高百分比/%
活化前	50.9	—
活化 100 min	73.7	44.8
活化 200 min	78.2	53.6
活化 300 min	83.2	63.5
活化 400 min	86.3	69.5
活化 500 min	86.9	70.7

2.2 单电池EIS测试结果

图4为不同活化时间对应的EIS测试结果。图4中不同活化时间时测得EIS曲线高频区阻抗分别为1.81、1.54、1.37、1.33和1.32W/cm²

，高频区阻抗值可以表征DMFC欧姆阻抗（MEA电阻和接触阻抗之和）。从图4可以看出，随着活化进行，DMFC单电池欧姆阻抗值随着活化的进行逐渐变小且变化越来越小。分析可能的原因是：随着活化的进行，MEA逐渐湿润，DMFC的欧姆阻抗值也在随之降低。

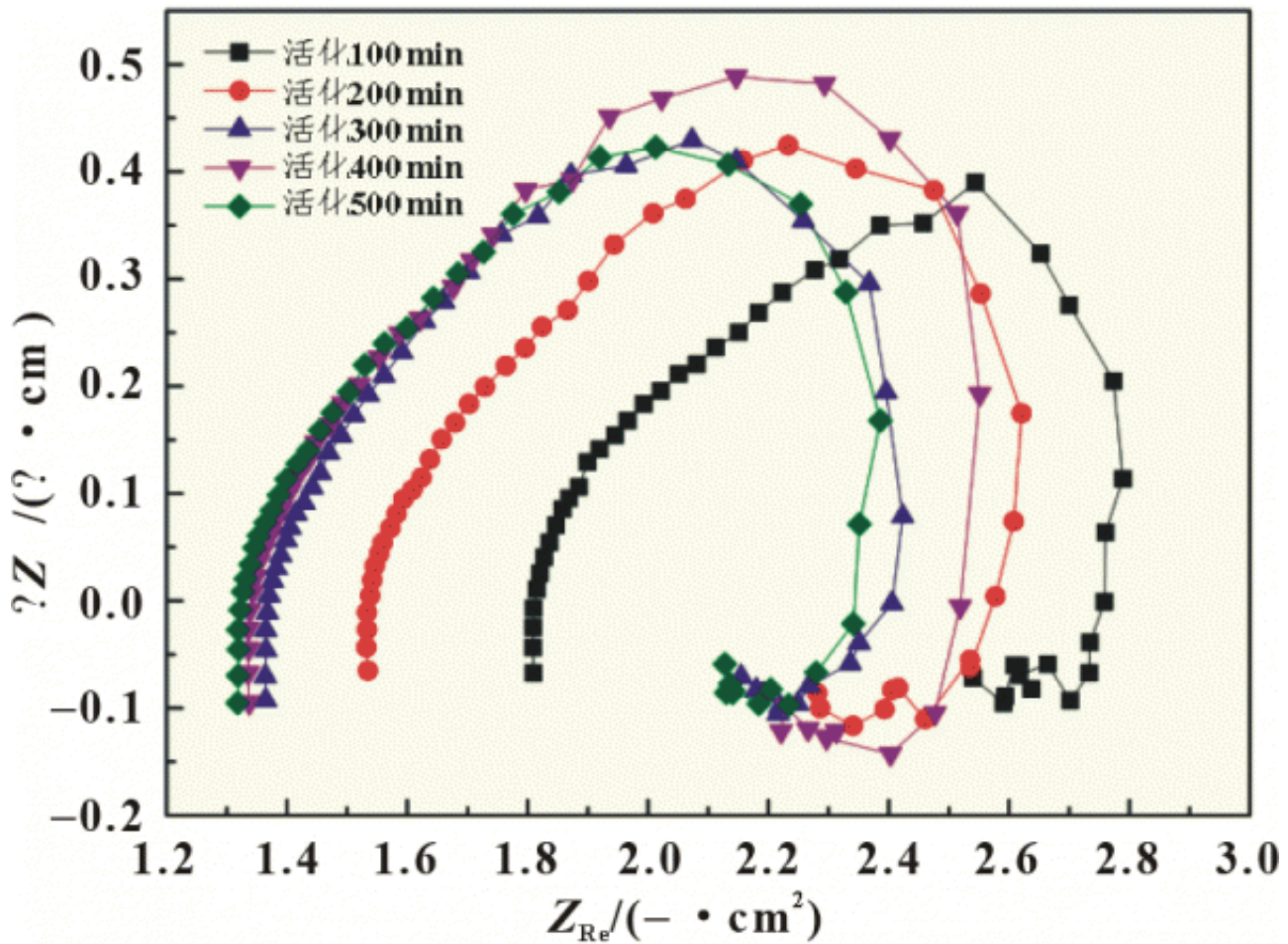


图 4 变电流放电 EIS 曲线

2.3 电化学等效电路模拟

本文对5组EIS图谱分别进行了电路模拟，采用的等效电路如图5所示。图5中C1和C2分别表示甲醇电极和氧电极的双电层电容，R1和R3分别表示甲醇电极和氧电极的电化学反应电阻，R2表示欧姆电阻。采用Z-view进行DMFC电路各参数拟合，要求每个参数元件拟合误差低于5%（实际拟合中，由于电极频响特性与“纯电容”并不一致，因此引入常相位角元件CPE，将拟合曲线参数CPE-T视为电容值[9]，且根据拟合数据需要去掉了ZIm=0以下的部分数据）。

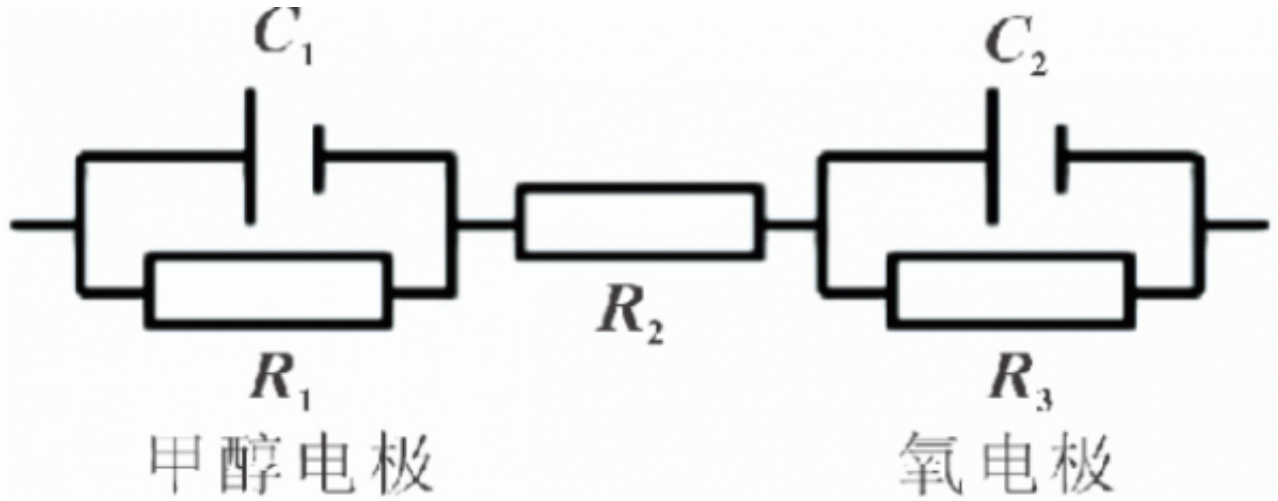


图 5 DMFC 等效电路

图6为EIS等效电路拟合曲线。表2为拟合出的DMFC等效电路中各个参数数值。从图6可以看出，5组电路拟合数据均可以较好地反映出活化过程中单电池阻抗和电容的变化，R2阻值基本与图4中高频区阻抗值相对应。从表2可以看出，双电极电容在经过数次活化后，均有了一定幅度的提高，而在实验条件相同的情况下，双电层电容与电极活性表面积成正比^[10]，说明该放电活化过程在降低了单电池阻抗值的同时还增大了MEA的活性表面积。

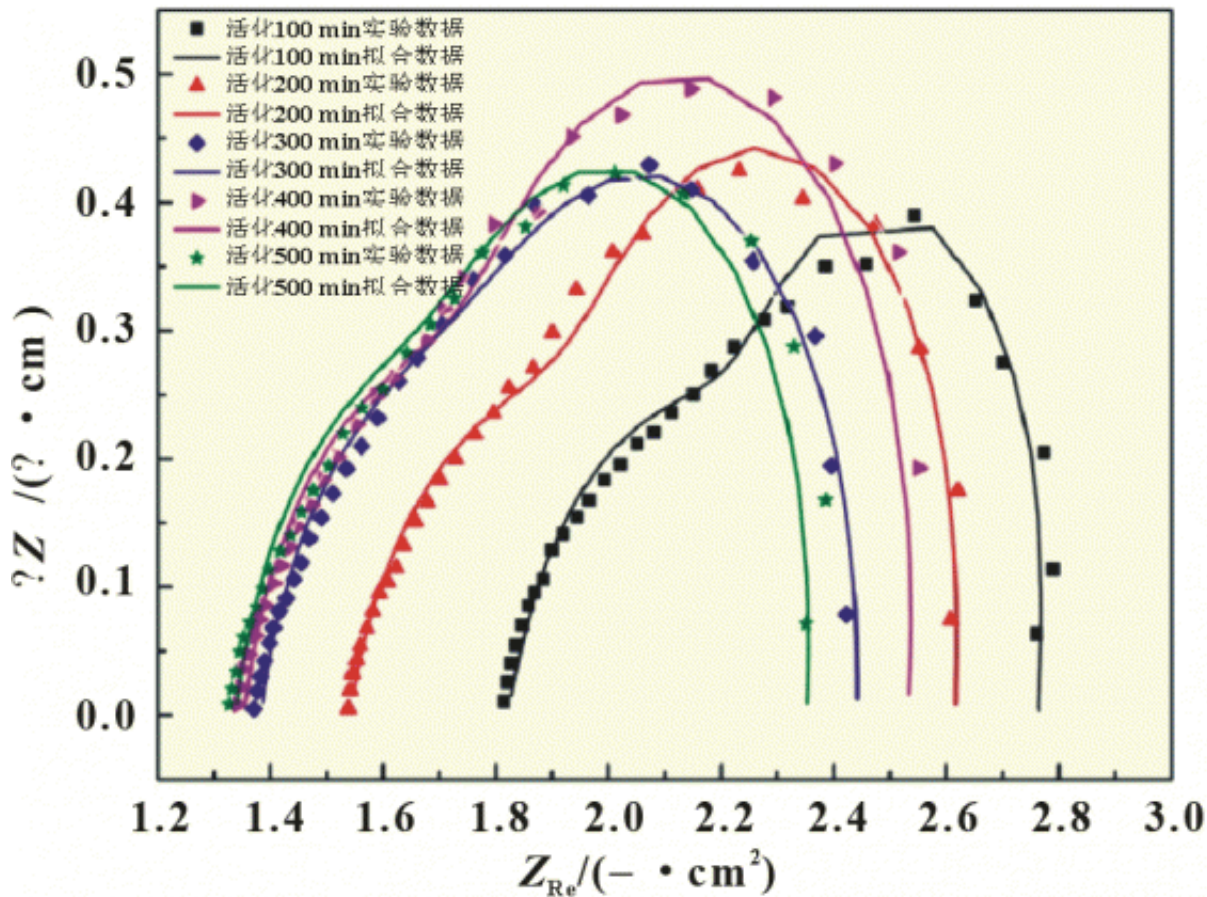


图 6 EIS 实验数据等效电路拟合

表 2 DMFC 等效电路各个元件模拟参数

DMFC 单电池	$R_1/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_2/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_3/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	C_1/mF	C_2/mF
活化 100 min	0.56	1.82	0.45	55.2	70.9
活化 200 min	0.52	1.54	0.56	70.5	100.8
活化 300 min	0.51	1.38	0.54	75.5	123.1
活化 400 min	0.52	1.35	0.56	78.9	146.5
活化 500 min	0.50	1.34	0.51	79.2	153.2

3结论

本文设计了一个变电流放电活化程序，采用该活化程序活化400min后，DMFC性能达到最佳。在电流密度为200mA/cm²

条件下单电池放电电压提高了47.6%，而峰值功率密度提高了69.5%。通过EIS对活化过程机理研究可知，活化可以降低单电池的欧姆阻抗，增大双电层电容，活化过程增大了电极活性表面积，提高了催化剂活性。

参考文献：

- [1] SILVA V B, ROUBOA A. In situ activation procedures applied to a DMFC: Analysis and optimization study[J]. Fuel, 2012, 93(1): 677-683.
- [2] KHO B K, OH I H, HONG S A, et al. The effect of pretreatment methods on the performance of passive DMFCs[J]. Electrochimica Acta, 2004, 50(2): 781-785.
- [3] 王松清, 陈胜洲, 叶飞, 等. 直接甲醇燃料电池堆结构及活化的研究进展[J]. 电源技术, 2011, 35(4):458-460.
- [4] 朱科, 陈延禧, 韩佐青, 等. 质子交换膜燃料电池膜电极活化工工艺及机理[J]. 电源技术, 2002, 26(4):267-268.
- [5] 罗马吉, 罗志平, 潘牧. 质子交换膜燃料电池电堆活化过程研究[J]. 武汉理工大学学报, 2006, 28(专辑 II):499-502.
- [6] QI Z, KAUFMAN A. Quick and effective activation of proton-exchange membrane fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2003, 114(1): 21-31.
- [7] LIU G, YANG Z, HALIM M, et al. A gradient activation method for direct methanol fuel cells[J]. Energy Conversion and Management, 2017, 138: 54-60.
- [8] ZHIANI M, MAJIDI S, SILVA V B, et al. Comparison of the performance and EIS (electrochemical impedance spectroscopy) response of an activated PEMFC (proton exchange membrane fuel cell) under low and high thermal and pressure stresses[J]. Energy, 2016, 97: 560-567.
- [9] HIRSCHORN B, ORAZEM M E, TRIBOLLET B, et al. Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(21): 6218-6227.
- [10] GIORGI L, ANTOLINI E, POZIO A, et al. Influence of the PTFE content in the diffusion layer of low-Pt loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells[J]. Electrochimica Acta, 1998, 43(24): 3675-3680.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/150701.html>