

研究论文

结构参数对质子交换膜燃料电池 阴极有序催化层的影响

杜春雨, 程新群, 尹鸽平, 史鹏飞

(哈尔滨工业大学应用化学系, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 建立了质子交换膜燃料电池阴极有序催化层的稳态数学模型, 目的是研究催化层厚度、铂载量、电解质体积含量和碳载体直径等设计参数对催化层性能的影响。模型方程涉及质子、电子和氧气的传递以及电化学反应等过程。计算结果与实验数据吻合。模拟表明, 一定范围内较薄的催化层有利于性能提高, 但厚度太小反而不利; 提高电解质体积含量和铂载量可以明显改进催化层工作特性, 但存在优化值, 高于此值, 催化层性能迅速下降; 较细的碳载体直径会适当改善催化层性能。

关键词: 质子交换膜燃料电池; 阴极; 有序催化层; 优化; 数学模拟

中图分类号: TM 911.4

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 01-0212-05

Influence of structural parameters on ordered cathode catalyst layer in proton exchange membrane fuel cells

DU Chunyu, CHENG Xinqun, YIN Geping, SHI Pengfei

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, Heilongjiang, China)

Abstract: A steady-state numerical model was developed for an ordered cathode catalyst layer of proton exchange membrane fuel cells. The governing equations account for proton and electron transfer, oxygen diffusion and electrochemical reaction kinetics. The simulation results were consistent with the experimental data. The dependence of the ordered catalyst layer (OCL) performance on structural parameters was investigated. It was revealed that the OCL performance was much sensitive to electrolyte volume fraction and platinum loading, and there were optimal values above which the performance dropped quickly. Carbon support with a smaller diameter and thickness is beneficial to the OCL performance.

Key words: proton exchange membrane fuel cell; cathode; ordered catalyst layer; optimization; mathematical model

引 言

尽管近来质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 技术取得飞速发展, 但仍受限于成本和性能, 无法实现大规模商业化, 而阴极催化层较高的铂载量和较

差的 O_2 还原反应活性是其中的关键因素之一^[1]。理论上, 真正高效的阴极催化层必须确保所有的催化剂能顺利地同时得到电化学反应所需的质子、电子和 O_2 。而目前的 PEMFC 催化层通常由 Pt/C 催化剂和电解质 (常为 Nafion) 等成分随机混合而

2005-12-21 收到初稿, 2006-03-27 收到修改稿。

联系人及第一作者: 杜春雨 (1975-), 男, 博士, 讲师。

基金项目: 哈尔滨工业大学优秀青年教师培养计划资助 (HIT. 2006. XX)。

Received date: 2005-12-21.

Corresponding author: Dr. DU Chunyun. E-mail: cydu@hit.edu.cn

Foundation item: supported by the Development Program for Outstanding Young Teachers in Harbin Institute of Technology.

成，一方面导致许多催化剂无法同时得到质子、电子和 O₂ 而被浪费；另一方面这种随机混合很难平衡催化层的质子、电子和 O₂ 传递能力，改善某一种传递能力通常要以其他传递能力的明显降低为代价，因此改进这种传统催化层结构势在必行^[2-3]。

最近提出并实现的一种有序结构的催化层可以克服上述传统催化层面临的问题^[4-5]。这种催化层由垂直于电极表面的有序碳载体阵列组成，催化剂分散于碳表面，而电解质则覆盖在催化剂上。显然，有序催化层中的质子、电子和气体传递都以几乎最短的距离进行，大大提高了催化层性能；而且所有催化剂都能同时获得质子、电子和 O₂，因此利用率接近 100%^[4]；此外，催化层结构还很容易进行精细控制，可以说有序催化层是很理想的 PEMFC 催化层。然而，目前有序催化层刚刚提出，性能远未达到优化，分析催化层结构参数对其性能的影响可以得出有序催化层的优化设计方向。本文在作者以前工作的基础上^[6]进一步完善了 PEMFC 阴极有序催化层的稳态数学模型，分析了催化层厚度、碳载体直径、电解质体积含量、催化剂载量和孔率等参数对催化层性能的影响，从而为催化层的优化设计提供理论指导。

1 模型建立

图 1 为有序催化层结构和传质过程示意图。假定整个催化层由垂直于电极表面的有序纳米复合体阵列组成，每一复合体由内而外依次为碳载体、催化剂层和电解质膜，其中催化剂均匀分布在碳载体上。同时模型假定催化层处于稳态等温状态。

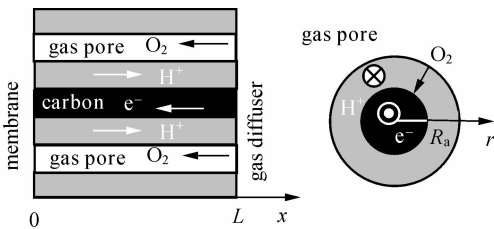


图 1 PEMFC 阴极有序催化层示意图

Fig. 1 Schematic diagram of ordered PEMFC cathode catalyst layer

在上述假设基础上，模型考察了有序催化层中的质子、电子和 O₂ 传递以及电化学反应等过程。其中，考虑到催化层孔径的实际大小，O₂ 传递可以忽略 Knudsen 扩散的影响，而由 Fick 定律描述^[7-8]

$$\frac{d}{dx} \left(D_{O_2, \text{eff}} \frac{dc_{O_2, g}}{dx} \right) = \frac{i}{nF} \quad (1)$$

式中 $c_{O_2, g}$ 为 O₂ 的气相浓度， $D_{O_2, \text{eff}}$ 为 O₂ 的有效扩散系数， n 为 O₂ 还原反应转移的电子数， F 为法拉第常数，而 i 则为电化学反应的体积速率。考虑到有序孔体系的 O₂ 传递与随机孔体系不同，模型采用线性关系来校正 O₂ 的有效扩散系数^[6]

$$D_{O_2, \text{eff}} = D_{O_2, g} \epsilon \quad (2)$$

式中 ϵ 为催化层孔率，可通过式 (3) 确定

$$\epsilon = 1 - \epsilon_N - \epsilon_s \quad (3)$$

式中 ϵ_N 为电解质的体积含量，而 ϵ_s 为催化剂和碳的体积分数。 ϵ_s 可由催化层的铂载量 ml_{Pt} 和铂碳质量比 mp_{Pt} 等参数确定^[9]

$$\epsilon_s = \left(\frac{1}{\rho_{Pt}} + \frac{1 - mp_{Pt}}{mp_{Pt} \rho_C} \right) \frac{ml_{Pt}}{L} \quad (4)$$

式中 ρ_{Pt} 和 ρ_C 分别为铂和碳的密度， L 为催化层厚度。

催化层中的质子和电子传递遵循欧姆定律，并根据连续性方程可分别表示为

$$\frac{d}{dx} \left(\sigma_{m, \text{eff}} \frac{d\varphi_m}{dx} \right) = -i \quad (5)$$

$$\frac{d}{dx} \left(\sigma_{s, \text{eff}} \frac{d\varphi_s}{dx} \right) = i \quad (6)$$

式中 φ_s 和 φ_m 分别为碳相和电解质膜相电位，而 $\sigma_{s, \text{eff}}$ 和 $\sigma_{m, \text{eff}}$ 分别为催化层有效电子和质子传导率。与 O₂ 的有效扩散系数类似， $\sigma_{s, \text{eff}}$ 和 $\sigma_{m, \text{eff}}$ 也通过线性关系校正^[6]

$$\sigma_{s, \text{eff}} = \sigma_s \epsilon_s \quad (7)$$

$$\sigma_{m, \text{eff}} = \sigma_m \epsilon_N \quad (8)$$

求解式 (1)、式 (5) 和式 (6) 的关键是得到电化学反应的体积速率 i ，下面推导 i 的计算公式。有序催化层中每一个纳米复合体可看作是一个圆柱电极，由于催化剂表面电解质膜的厚度与催化层厚度相差几个数量级，可以忽略膜相中 x 方向的 O₂ 扩散，所以 O₂ 透过电解质膜到达催化剂表面的扩散方程可表示为^[10]

$$D_{O_2, m} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dc_{O_2, m}}{dr} \right) = 0 \quad (9)$$

式中 $D_{O_2, m}$ 和 $c_{O_2, m}$ 分别为 O₂ 在电解质膜中的扩散系数和浓度。求解式 (9) 需给出在电解质膜与气相界面和催化剂表面的边界条件。在电解质膜和气相界面，O₂ 的浓度分配遵循亨利定律

$$c_{O_2, m} = \frac{c_{O_2, g}}{H_{O_2}} \quad (10)$$

式中 H_{O_2} 为亨利常数，其经验关系式为^[9]

$$H_{O_2} = \frac{1}{RT} \exp\left(-\frac{666}{T} + 14.1\right) \quad (11)$$

式中 T 为温度, R 为气体常数。在催化剂表面, O_2 的消耗速率为

$$D_{O_2,m} \frac{dc_{O_2,m}}{dr} = \frac{i^0}{nF} \frac{c_{O_2,m}}{c^{ref}} \exp\left[-\frac{\alpha F}{RT} (\varphi_s - \varphi_m - 1.23)\right] \quad (12)$$

式中 i^0 为交换电流密度, c^{ref} 为 O_2 的参比浓度, α 为转换系数。其中 i^0 与温度密切相关, 可由如下经验公式给出^[11]

$$\lg i^0 = 3.507 - \frac{4001}{T} \quad (13)$$

结合边界条件式 (10) 和式 (12) 可求解式 (9), 并进一步得到电化学反应体积速率 i 的计算公式为^[7]

$$i = \frac{2R_a}{(R_a + L_m)^2} \frac{(1 - \epsilon)c_{O_2,g}}{\left[1 + kR_a \ln\left(\frac{R_a + L_m}{R_a}\right)\right]} \frac{Ai^0}{c^{ref}} \times \exp\left[-\frac{\alpha F}{RT} (\varphi_s - \varphi_m - 1.23)\right] \quad (14)$$

式中 R_a 为碳载体直径, L_m 为催化剂表面电解质膜厚度, A 为催化剂的比表面积, k 定义为

$$k = \frac{Ai^0 \exp\left[-\frac{\alpha F}{RT} (\varphi_s - \varphi_m - 1.23)\right]}{c^{ref} D_{O_2,m} nF} \quad (15)$$

而 A 则可以由式 (16) 计算

$$A = \frac{ml_{Pt}A^0}{L} \quad (16)$$

式中 A^0 为单位质量催化剂的表面积。

微分方程式 (1)、式 (5) 和式 (6) 通过 Runge-Kutta 法求解, 所用到的边界条件是: 在催化层和气体扩散层界面, O_2 浓度和碳相电位为定值, 质子流量为零; 在催化层和质子交换膜界面, O_2 和电子流量为零, 而电解质相电位为定值。基态求解所用参数和工作条件列于表 1。

表 1 基态模拟采用的工作条件和结构参数

Table 1 Operating and structural parameters used in base-case simulation^[6]

Symbol	Value	Symbol	Value
A^0	$112 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	ml_{Pt}	$3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$
c^{ref}	$1.2 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$	R_a	$4.0 \times 10^{-8} \text{ m}$
$D_{O_2,g}$	$2.837 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	T	343 K
$D_{O_2,m}$	$6.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	α	0.58
F	$96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$	ϵ_N	0.25
L	$1.5 \times 10^{-5} \text{ m}$	σ_s	$72700 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$
mp_{Pt}	0.2	σ_m	$7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$
R	$8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$		

2 结果与讨论

2.1 催化层厚度的影响

图 2 为有序催化层厚度对其极化行为的影响。与传统催化层 (图中的 CCL) 相比, 有序催化层性能明显提高, 整个电流密度范围内有序催化层的电位要比传统催化层平均高约 20%, 这与实验研究结果吻合^[5]。而且, 在一定范围内, 随催化层厚度降低, 由于质子、电子和 O_2 的传递路径缩短, 催化层性能明显改善, 并且效果越来越显著。但催化层厚度太低, 其性能反而下降, 由式 (3) 和式 (4) 可知, 这是因为在铂载量和电解质体积含量一定的条件下, 催化层厚度降低到一定程度时会导致催化层孔隙率明显下降, 进而严重影响 O_2 传递过程, 造成催化层的整体性能恶化。因此催化层厚度须维持在优化值附近, 过大或过小都会降低催化层性能。

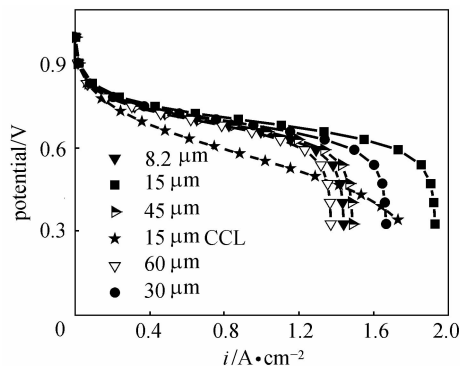


图 2 催化层厚度对极化性能的影响

Fig. 2 Effects of catalyst layer thickness on polarization behavior

2.2 碳载体直径的影响

图 3 为碳载体直径对催化层工作电流密度的影响。在电位一定时 (0.6 V), 增加碳载体直径, 催化层电流密度不断降低, 说明采用细小的碳载体有利于提高催化层性能。当然这是理想状态, 实际上碳载体尺寸太小会降低铂载量, 反而不利于催化层性能。催化层性能随碳载体直径的变化可归因于催化剂表面电解质膜厚度的变化。在其他条件不变时, 催化剂表面的电解质膜厚度随碳载体直径增加而增大 (图 3), 导致催化层性能降低。

2.3 电解质体积分量的影响

典型工作电位 (0.6 V) 下催化层的电流密度随电解质体积分量的变化如图 4 所示。显然, 电解

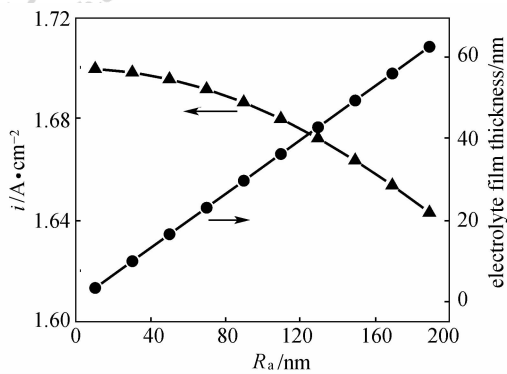


图3 0.6 V 电位下碳载体直径对电流密度和电解质膜厚度的影响

Fig. 3 Dependence of current density at 0.6 V and electrolyte film thickness on carbon support radius

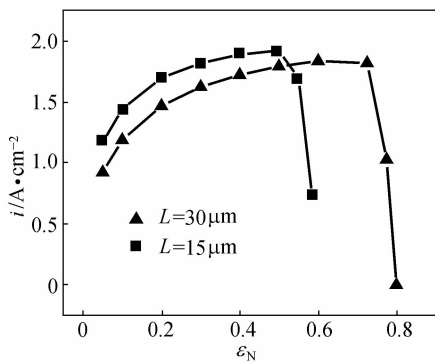


图4 0.6 V 电位下电解质体积含量对电流密度的影响

Fig. 4 Effects of electrolyte volume fraction on current density at 0.6 V

质体含量存在一优化值, 高于和低于此优化值, 催化层性能都会降低。这种影响是几种作用综合的结果。电解质含量较低时, 质子传递对催化层影响很大, 此时增加电解质含量, 质子传递能力明显改善, 催化层性能也相应提高; 但同时, 催化剂表面的电解质膜厚度会随之增加而催化层孔率会随之降低, 这都增加了 O_2 传递阻力, 当 O_2 传递阻力增加的影响超过质子传递改善的影响后, 催化层的总体性能就会下降。值得注意的是, 高于优化值, 催化层性能对电解质体积分量的变化非常敏感, 因此, 在电解质体积含量较高时, 须仔细控制以防止催化层性能迅速恶化。

2.4 铂载量的影响

图5为铂载量对有序催化层极化性能的影响。提高铂载量由于增加了催化层的活性表面积, 催化层性能明显改善, 但铂载量较高时其效果降低, 而且过高的铂载量还会造成催化层性能下降, 这与电

解质体积分量的影响类似。根据式(3)和式(4), 在电解质体积分量一定时, 随铂载量提高, 催化层孔率不断降低, 当其影响超过活性表面积增加的影响时, 催化层的总体性能就会下降, 因此, 有序催化层的铂载量并非越高越好, 要综合考虑成本和性能等方面的因素。

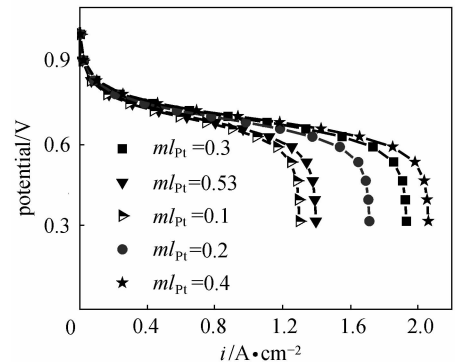


图5 催化层铂载量对极化曲线的影响

Fig. 5 Effects of platinum loading on catalyst layer polarization curves

3 结论

建立了质子交换膜燃料电池阴极有序催化层的稳态数学模型, 并研究了催化层厚度、碳载体直径、电解质体积分量和催化剂载量等结构参数对催化层性能的影响。结果表明: 较薄催化层有利于性能提高, 但厚度太小反而会降低性能; 只要技术上可行, 采用较细的碳载体改善催化层性能; 电解质体积分量和铂载量对催化层性能影响明显, 并且存在优化值, 高于此优化值, 催化层性能下降明显。

References

- [1] Hu Jun (胡军), Yi Baolian (衣宝廉), Hou Zhongjun (侯中军), Cai Yinghua (才英华), Zhang Huamin (张华民). Numerical simulation of proton exchange membrane fuel cell cathode with conventional flow field (II): Analysis of influence on performance of PEMFCs. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2004, **55** (1): 96-100
- [2] Cheng X., Yi B., Han M., Zhang J., Qiao Y., Yu J. Investigation of platinum utilization and morphology in catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells. *J. Power Sources*, 1999, **79**: 75-81
- [3] Litster S., McLean G. PEM fuel cell electrodes. *J. Power Sources*, 2004, **130**: 61-76
- [4] Sun W., Peppley B A., Karan K. An improved two-

- dimensional agglomerate cathode model to study the influence of catalyst layer structural parameters. *Electrochimica Acta*, 2005, **50**: 3359-3374
- [5] Middelman E. Improved PEM fuel cell electrodes by controlled self-assembly. *Fuel Cells Bulletin*, 2002, **2002** (11): 9-12
- [6] Du C Y, Cheng X Q, Yang T, Yin G P, Shi P F. Numerical simulation of the ordered catalyst layer in cathode of proton exchange membrane fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 2005, **7** (12): 1411-1416
- [7] Wang Q, Song D, Navessin T, Holdcroft S, Liu Z. A mathematical model and optimization of the cathode catalyst layer structure in PEM fuel cells. *Electrochimica Acta*, 2004, **50**: 725-730
- [8] Broka K, Ekdunge P. Modelling the PEM fuel cell cathode. *J. Appl. Electrochem.*, 1997, **27**: 281-289
- [9] Marr C, Li X. Composition and performance modeling of catalyst layer in a proton exchange membrane fuel cell. *J. Power Sources*, 1999, **77**: 17-27
- [10] Zhang Zuxun (张祖训), Wang Erkang (汪尔康). Theory and Method of Electrochemistry (电化学原理和方法). Beijing: Science Press, 2000
- [11] Song D, Wang Q, Liu Z, Navessina T, Holdcroft S. Numerical study of PEM fuel cell cathode with non-uniform catalyst layer. *Electrochimica Acta*, 2004, **50**: 731-737