

文章编号: 0253-2409(2012)12-1454-05

碳纤维基 PtSn 催化剂直接乙醇燃料电池制备及性能研究

王旭红^{1,2}, 袁善美¹, 朱昱¹, 倪红军¹

(1. 南通大学 机械工程学院, 江苏 南通 226009; 2. 常熟理工学院 新型功能材料实验室, 江苏 常熟 215500)

摘要: 采用自制的碳纤维基 PtSn 催化剂薄膜作为阳极催化剂, 商用 Pt/C 作为阴极催化剂, Nafion 115 膜作为质子交换膜, 通过热压制成膜电极, 组装平板型直接乙醇燃料单电池, 搭建测试系统并进行性能测试, 研究了温度、乙醇浓度、溶液流量、进气流量等参数对 DEFC 的影响。结果表明, 当乙醇溶液浓度为 1.0 mol/L、溶液进样流量为 1.0 mL/min、溶液温度为 80 °C、氧气进样流量为 100 mL/min 时结果较优, 单电池的最高功率密度达 18.2 mW/cm²。

关键词: 直接乙醇燃料电池 (DEFC); 碳纤维; PtSn 催化剂; 膜电极

中图分类号: TM 911.4 **文献标识码:** A

Preparation and performance research of PtSn catalyst supported on carbon fiber for direct ethanol fuel cells

WANG Xu-hong^{1,2}, YUAN Shan-mei¹, ZHU Yu¹, NI Hong-jun¹

(1. School of Mechanical Engineering, Nantong University, Nantong 226009, China;

2. Jiangsu Laboratory of Advanced Function Materials, Changshu Institute of Technology, Changshu 215500, China)

Abstract: PtSn anode catalyst supported on carbon fiber was taken as the anode catalyst of the MEA. Commercial Pt/C catalyst was used in MEA as the cathode catalyst. The Nafion 115 membrane was the proton exchange membrane of the MEA. MEA was fabricated by hot-pressing. The single flat cell was assembled with the prepared MEA. The influences of temperature, ethanol concentration, rates of liquor and O₂ were studied. The results showed that the performance of the fuel was better when the concentration of ethanol was 1.0 mol/L, the rate of liquor was 1.0 mL/min, the temperature was 80 °C, and the rate of O₂ was 100 mL/min, the maximum power density of the fuel reached about 18.2 mW/cm².

Key words: direct ethanol fuel cell (DEFC); carbon fiber; PtSn catalyst; membrane electrode assemble

燃料电池是一种直接将贮存在燃料与氧化剂中的化学能转化为电能的发电装置, 具有能量转化率高、环境污染小、低辐射、可靠性强、易启动、无噪声等优点^[1]。直接乙醇燃料电池 (DEFC) 作为燃料电池中的一种类型, 直接以来源丰富、毒性低、含氢量高的乙醇作为燃料, 具有高效、环境友好的特点。DEFC 对解决能源短缺和保护环境具有重要意义, 在小型独立电源、国防通讯、单兵作战武器电源以及移动电话、摄像机和笔记本电脑电源等领域, 具有广阔的应用前景, 被列入未来世界十大科技之首^[2,3]。

DEFC 是直接将化学能转化成电能的装置, 其工作方式与内燃机相类似, 在其运行时有多种因素影响其发电性能, 如运行温度、乙醇浓度、催化剂制备及整体电池结构等^[4]。

本研究采用静电纺丝技术制备 DEFC 阳极催化薄膜, 以碳纤维作为催化剂载体, 且催化剂与载体同

时制得, 方法简单易行。具有以下优点, 直接做成催化薄膜简化了传统工艺中复杂的涂覆制备催化层的步骤, 易于制备膜电极 (MEA), 简便了电池组装; 采用该方法所制得的碳纤维载体具有多孔网状结构、大比表面积, 催化剂颗粒均匀分布在碳纤维骨架上, 避免了传统活性炭作为载体容易使催化剂发生团聚的现象; 催化剂颗粒与碳纤维载体的协同作用, 使催化剂具有较高的电催化性能和抗 CO 中毒的能力, 作为直接醇类燃料电池阳极催化剂具有优异的性能。实验中采用涂覆了 Pt/C 催化剂的碳纸作为电池的阴极, 碳纸和碳纤维催化薄膜叠加作为阳极, 质子交换膜为 Nafion 115, 三者压制成 MEA, 并组装了平板型 DEFC 单电池测试系统进行了性能测试, 研究了温度、乙醇浓度、溶液流量、进气流量等参数对 DEFC 的影响。

收稿日期: 2012-06-07; 修回日期: 2012-08-31。

基金项目: 国家科技支撑计划 (2011BAG02B10); 江苏高校优势学科建设工程一期项目; 江苏高校自然科学重大基础研究项目 (08KJA480001); 南通市应用研究计划项目 (BK2011029); 南通大学自然科学研究专项 (09ZJ002, 11ZY007)。

联系作者: 倪红军, Tel: 13515203701, E-mail: hjni910@yahoo.com.cn。

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813>)。

1 实验部分

1.1 MEA 的制备

1.1.1 质子交换膜的处理

Nafion 115 膜使用前需进行预处理,以达到消除 Nafion 115 膜表面残存的有机物和无机金属离子等杂质对电极污染的目的。具体步骤为,将裁好的 Nafion 115 膜依序置于质量分数 3% ~ 5% H_2O_2 、离子水、0.5 mol/L H_2SO_4 溶液、离子水中,分别处理 1 h,处理温度为 80 °C,处理过程中用磁力搅拌器进行搅拌。处理完的膜置于去离子水中备用。

1.1.2 阴极的制备

阴极催化剂为 Johnson Matthey 公司生产的 Pt/XC-72R (质量分数 40% Pt)。具体制备如下,经 PTFE 乳液处理过的碳纸作为支撑体,在其上涂 Vulcan XC-72R 碳粉、乙醇和质量分数 60% PTFE 乳液按一定比例配制的浆料作为扩散层,再在扩散层表面使用胶头滴管滴涂由 Pt/XC-72R (质量分数 40% Pt),Nafion 溶液 (质量分数 5%) 和无水乙醇配制的催化层浆料,多次涂覆直至碳纸上催化层中的 Pt 载量达到 3 mg/cm^2 。

1.1.3 PtSn 阳极催化薄膜的制备和阳极制备

取适量聚丙烯腈 (PAN, 分子量 150000) 溶于 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF, GR, 上海晶纯试剂有限公司) 中,水浴搅拌,冷却后向其中加入适量的四氯化锡 ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 分析纯,上海埃彼化学试剂有限公司) 和氯铂酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分析纯,上海晶纯实业有限公司),全部溶解得到前驱体溶液 (溶液中的 Pt/Sn 原子比为 3)。用注射器吸入适量前驱体溶液,调节注射器倾斜角度大约与水平面成 30°,选取接收距离为 15 cm,施加电压为 15 kV 进行静电纺丝,制得复合纤维。将制备的复合纤维置于真空干燥箱内真空干燥 24 h,备用。将复合纤维剪成适当大小,平铺在坩埚内,置于真空管式炉中加热,达到预氧化温度 250 °C,保温 2 h 后通入 N_2 ,最终碳化温度在 800 °C,自然冷却至室温。制得碳纤维基 PtSn 阳极催化剂。

图 1 为催化剂的 XRD 谱图。由图 1 可知,25° 处出现的特征峰属于 C(002) 晶面,位于 39°、46°、67°、80° 和 85° 的衍射峰分别为 Pt(111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 晶面的衍射峰。与 Pt 的标准卡片 (JCPDS 04-0802) 对比,在各个预氧化温度下制备出的碳纤维 PtSn 催化剂的衍射峰都有负向偏移的现象,说明 Sn 扩散进入到 Pt 的晶格中,形成 PtSn 合金^[5]。

图 2 为催化剂薄膜的 TEM 照片。由图 2 可知,在碳纤维载体上出现很多小黑点。这些小黑点就是所制备的催化剂颗粒,并且催化剂颗粒分散均匀,没有团聚的现象。这说明采用静电纺丝和烧结工艺相结合的方式成功制备出了碳纤维基 PtSn 阳极催化剂,并且催化剂颗粒分散均匀,从而克服了传统方式制备出的催化剂容易团聚的缺点。并且所制备的催化剂是薄膜状的,与传统的粉末状相比,更有利于 MEA 的制备和单电池的组装。

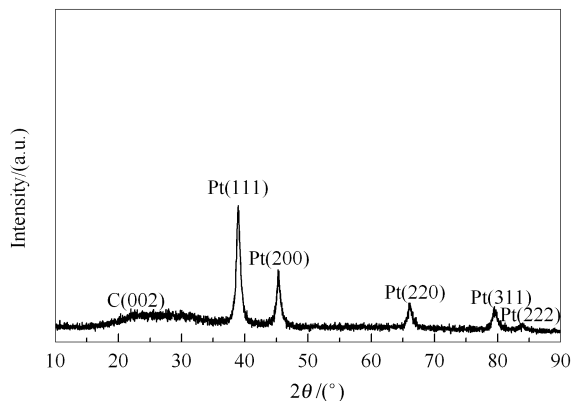


图 1 催化剂的 XRD 谱图

Figure 1 XRD of the catalyst

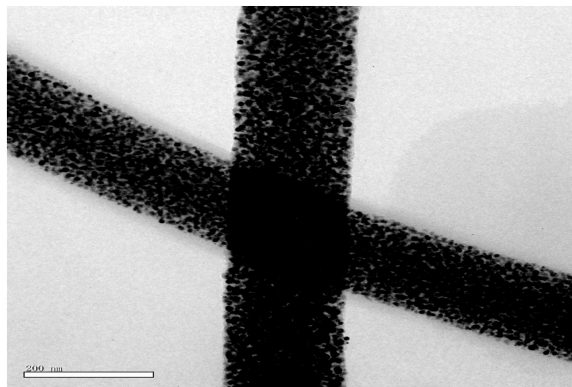


图 2 催化剂的 TEM 照片

Figure 2 TEM of the catalyst

图 3 为 PtSn/碳纤维催化剂和商业 Pt/C 催化剂在乙醇硫酸溶液中的 CV 比较图。由图 3 可知,乙醇在两种催化剂的起始氧化电位相近,均在 0.76 V 左右,PtSn 催化剂最大峰电流密度达到 94 mA/cm^2 ,而 Pt/C 催化剂最大峰电流密度为 37 mA/cm^2 。正向扫描的峰电流密度 (I_f) 和负向扫描的峰电流密度 (I_b) 之比可以用来衡量催化剂的 CO 中毒能力。 I_f/I_b 的值越大,说明催化剂抗 CO 中毒能力越强^[6]。由图 3 还可以看出, I_{f1}/I_{b1} 值明显大于 I_{f2}/I_{b2} 。因此,用静电纺丝法制备的碳纤维基 PtSn 催化剂对乙醇的

氧化活性和抗 CO 中毒能力要比 Pt/C 催化剂更好。

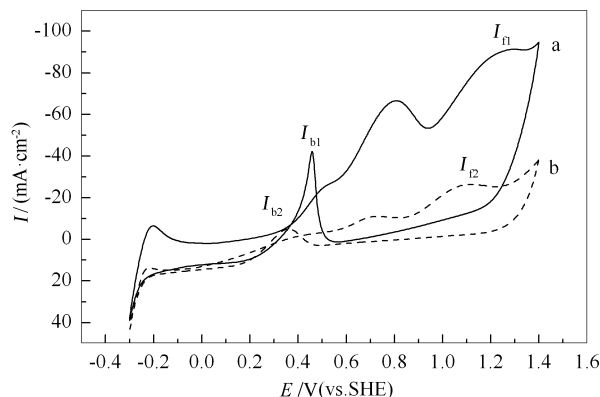


图3 循环伏安曲线

Figure 3 Cyclic voltammetry

a: PtSn catalyst; b: Pt/C catalyst

阳极也采用碳纸作为支撑体,其中,碳纸的预处理、扩散层的制备与阴极制备步骤相似。阳极催化剂直接采用静电纺丝工艺制备的 PtSn (PtSn 原子比为 3) 阳极催化薄膜。Pt 载量为 1.5 mg/cm^2 。将相应量的 5% 的 Nafion 溶液加入适量乙醇,配制成混合溶液,超声振荡一定时间,将混合液均匀滴涂在催化薄膜上,使催化薄膜完全浸渍。其中,Nafion 含量为 10%。

1.1.4 MEA 成型

将制备好的阴极、阳极和处理好的 Nafion 115 膜依次叠加,保证阴极催化剂层和阳极催化剂层面向 Nafion 115 膜。叠加好的 MEA 用 PTFE 保护膜包裹,再采用带加热功能的精密压机(海门市东大液压机械有限公司, JYFC-40)热压 MEA。具体过程为,在 $135 \text{ }^\circ\text{C}$ 下预热 180 s,使膜软化,再在 16 MPa 下热压 180 s,热压完后,待 MEA 冷却后,揭去保护膜,制得 MEA。将制得的 MEA 保存在密封袋中备用。

1.2 DEFC 的组装

DEFC 主体由阳极侧、阴极侧、通气部分组成。将密封垫片置于自制的 MEA 阴极和阳极两侧,夹在蛇形流道石墨板的阴极和阳极中间,保证各组件配合好,通过螺栓锁紧,具体见图 4。

1.3 单电池测试系统

DEFC 性能测试系统由微型计算机、电化学工作站(上海华辰仪器公司, CHI660C 型)、蠕动泵、恒温水槽、氧气供给装置和单电池等组成。工作时,在阳极侧燃料仓注入乙醇硫酸电解液,乙醇硫酸溶液可以通过恒温循环热水加热;阴极侧通入氧气。蠕动泵控制乙醇硫酸溶液的流量。

电池组装完毕后,在阳极侧先用蠕动泵以 1.0 mL/min 的速度注入去离子水,在 $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 下活化 2 h,其间可在阴极侧短时间通氧气,并短时间最大电流放电数次,该步骤是为了消除催化剂上面可能存在的少量有机物,同时起到活化作用,并充分湿润电解质。然后阳极侧更换加入 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 1.0 \text{ mol/L C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液以同样的速度泵进样 1 h,待醇溶液在阳极侧分布均匀和充分后,阴极侧通氧气,最后再持续放电 1000 s,完成 MEA 的活化,即可进行电池性能测试。

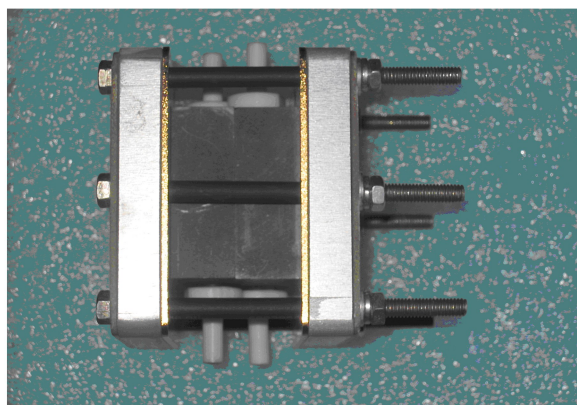


图4 DEFC 原型

Figure 4 Prototype of DEFC

2 结果与讨论

2.1 溶液温度对单电池性能的影响

溶液温度分别为 30 、 40 、 50 、 60 、 70 和 $80 \text{ }^\circ\text{C}$,考察不同溶液温度对单电池性能的影响。图 5 为以 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 1.0 \text{ mol/L C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 作为阳极电解质溶液,溶液流量为 1.0 mL/min ,氧气流量为 100 mL/min 的单电池性能图。

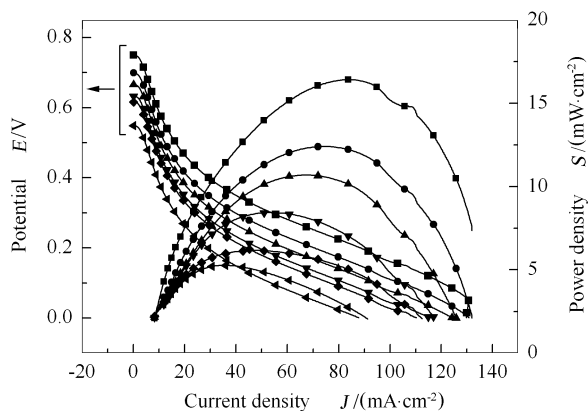


图5 不同温度下 DEFC 极化和功率密度曲线

Figure 5 Polarization and power density curves of DEFC in different temperatures

■: $80 \text{ }^\circ\text{C}$; ●: $70 \text{ }^\circ\text{C}$; ▲: $60 \text{ }^\circ\text{C}$;
▼: $50 \text{ }^\circ\text{C}$; ◆: $40 \text{ }^\circ\text{C}$; ◄: $30 \text{ }^\circ\text{C}$

提高电池的工作温度能显著提高电池性能,不仅提高了阳极、阴极的反应速率,降低了电子传递极化,同时能提高反应物的传质速率、增加质子膜的质子导电能力,减少膜电阻等^[7]。但由于质子交换膜对温度的要求,温度不宜过高,实验中最高温度设定在80℃。由图5可以看出,随着温度的升高,电池的性能显著提高。当溶液温度在30℃时单电池最大功率密度为4.1 mW/cm²,继续提高溶液温度到80℃时,单电池的最大功率密度达到18.2 mW/cm²,是30℃时单电池最大功率密度的4.43倍。因此,溶液温度设定为80℃时单电池性能更佳。

2.2 乙醇浓度对单电池性能的影响

考察在0.5 mol/L H₂SO₄+0.5 mol/L C₂H₅OH、0.5 mol/L H₂SO₄+1.0 mol/L C₂H₅OH、0.5 mol/L H₂SO₄+1.5 mol/L C₂H₅OH三种溶液下 DEFC 单电池的性能,见图6。溶液温度定为80℃,溶液流量为1.0 mL/min,氧气流量为100 mL/min。

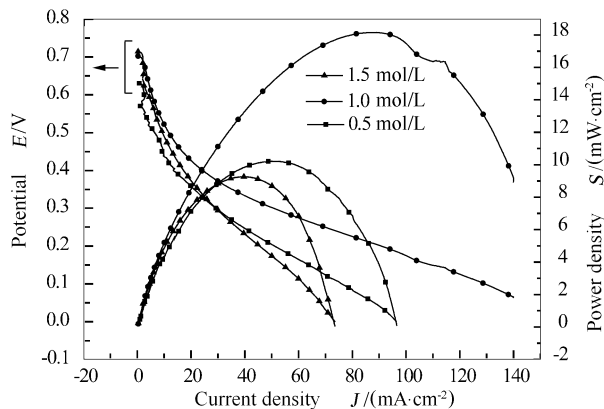


图6 不同乙醇浓度下 DEFC 极化和功率密度曲线
Figure 6 Polarization and power density curves of DEFC in different concentrations of ethanol

由图6可知,DEFC 开路电压随着溶液中乙醇浓度的增加而降低。这主要是由乙醇渗透引起的,渗透到阴极的乙醇与氧气作用,从而导致阴极的性能明显下降^[8]。另外,采用高浓度乙醇溶液进样时,对电极的结构有影响,容易引起电极催化层与电解质膜剥离,造成电池内阻增加,相应的电池性能会有影响^[9,10]。因此,在实际电池运行过程中,应考虑电池性能、电极结构稳定性以及乙醇渗透等综合因素,找一个优化乙醇浓度用于阳极进料,或者根据实际需要在不同放电区,扬长避短,采用不同浓度的乙醇溶液进料。根据实验结果,当乙醇浓度为0.5 mol/L时,单电池开路电压为6.5 V,最大功率密度为10.1 mW/cm²。当乙醇浓度为1.0 mol/L时,单电池开路电压为7.2 V,最大功率密度为

18.2 mW/cm²。乙醇浓度为1.5 mol/L时,单电池的开路电压为7.3 V,最大功率密度为9.2 mW/cm²。因此,采用0.5 mol/L H₂SO₄+1.0 mol/L C₂H₅OH溶液比较理想。

2.3 溶液流量对单电池性能的影响

考察乙醇流量分别为0.2、0.5、1.0、3.0和6.0 mL/min,温度为80℃,溶液采用0.5 mol/L H₂SO₄+1.0 mol/L C₂H₅OH,阴极氧气流量为100 mL/min,测定电池性能,见图7。由图7可知,当乙醇流量在1.0、6.0 mL/min时,电池性能基本相同,略好于12 mL/min。

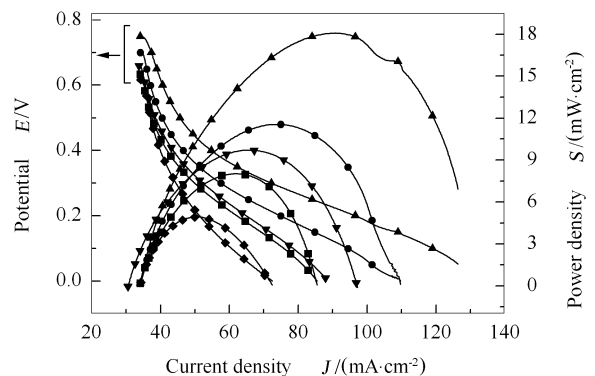


图7 不同溶液流量下 DEFC 极化和功率密度曲线
Figure 7 polarization and power density curves of DEFC in different flow velocities of solution
■: 6.0 mL/min; ●: 3.0 mL/min; ▲: 1.0 mL/min; ▼: 0.5 mL/min; ◆: 0.2 mL/min

由图7还可以看出,在以一定浓度的乙醇溶液进样时,溶液流量对 DEFC 性能有所影响。当流量低时,如0.2和0.5 mL/min时,由于溶液流动缓慢,使得反应中生成的CO₂和其他物质不能及时排出去,杂质部分覆盖在催化剂活性位上,造成乙醇在催化剂活性位上吸附、解离和氧化受到抑制^[8],从而使电池性能在流量为0.2和0.5 mL/min时都较差。另外,由于阳极侧的乙醇燃料得不到及时补充,容易使反应间断^[10]。这两方面的因素均会直接影响电池的发电性能。

由图7还可以看出,当流量过大时,如3.0和6.0 mL/min时,DEFC 性能有所下降。这可能是由于在流量较大时,Nafion 115膜两侧的乙醇浓度以及压差随之也增大,使乙醇更容易穿透 Nafion 115膜,导致 DEFC 性能下降^[11]。结果表明,在1 mol/L乙醇浓度下1.0 mL/min进样流量可得到较好的结果,单电池的最大功率密度达到18.2 mW/cm²。

2.4 氧气流量对单电池性能的影响

图8为乙醇流量为1.0 mL/min,温度为80 ℃,溶液为0.5 mol/L H₂SO₄+1.0 mol/L C₂H₅OH溶液的条件下,改变阴极氧气流量,分别设定为20、40、60、80和100 mL/min的电池性能图。

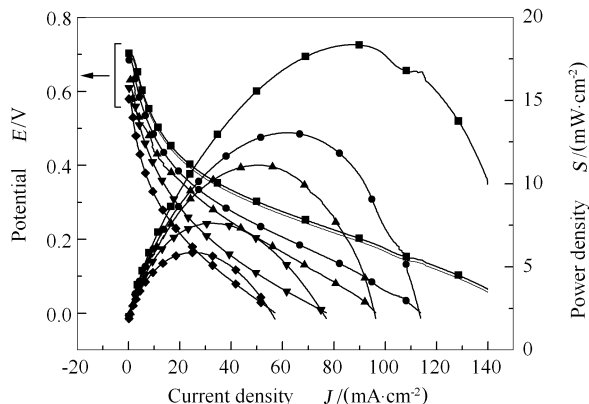


图8 不同氧气流量下 DEFC 极化和功率密度曲线
Figure 8 Polarization and power density curves of DEFC in different flow velocities of oxygen
■: 100 mL/min; ●: 80 mL/min; ▲: 60 mL/min;
▼: 40 mL/min; ◆: 20 mL/min

由图8可知,当氧气流量较低时,由于生成的水不易及时排出,造成催化剂活性位被水覆盖,结果使

三相界面失去平衡,造成反应物达不到催化活性位,从而使电池性能下降^[12]。但是当氧气流量太大时,则易造成阴极侧膜相对于阳极侧膜比较干燥,这将影响 Nafion 115 膜传导质子的能力,电池电阻增大,结果导致电池性能下降^[9]。从图8还可以看出,当氧气流量为100 mL/min时,单电池的性能明显高于低流量时的性能,最大功率密度(18.2 mW/cm²)约为20 mL/min时的4.5倍。

3 结论

以静电纺丝技术与烧结工艺相结合的方式所制备的 PtSn 阳极纳米催化剂具有多孔网状结构、大比表面积,催化颗粒在碳纤维骨架上颗粒分散均匀。

电池温度的升高能显著提高 DEFC 性能,乙醇浓度、乙醇进样流量、氧气进样流量对 DEFC 的开路电压和电池性能有一定影响。实际中应综合各项因素,找到较合适的参数。

实验结果表明,当乙醇溶液浓度为1.0 mol/L、溶液流量为1.0 mL/min、溶液温度为80 ℃、O₂进气流量为100 mL/min时电池发电性能较优,单电池的最高功率密度达18.2 mW/cm²。

参考文献

- [1] 朱昱,汪兴兴,倪红军,黄明宇. 成型工艺条件对 MCMB/石墨复合材料性能的影响[J]. 南通大学学报(自然科学版), 2009, 8(1): 5-8. (ZHU Yu, WANG Xing-xing, NI Hong-jun, HUANG Ming-yu. Effect of molding process conditions upon performance of MCMB/graphite composite[J]. Journal of Nantong University(Natural Science Edition), 2009, 8(1): 5-8.)
- [2] 袁善美,朱昱,倪红军,黄明宇. 直接乙醇燃料电池研究进展[J]. 化工新型材料, 2011, 39(1): 15-18. (YUAN Shan-mei, ZHU Yu, NI Hong-jun, HUANG Ming-yu. Research progress on direct ethanol fuel cell[J]. New Chemical Materials, 2011, 39(1): 15-18.)
- [3] 陈胜洲,林维明,董新法. 直接甲醇燃料电池性能研究[J]. 电源技术, 2006, 30(1): 44-47. (CHEN Sheng-zhou, LIN Wei-ming, DONG Xin-fa. Study on the performance of direct methanol fuel cell[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2006, 30(1): 44-47.)
- [4] 倪红军,汪兴兴,汤东,李飞,CHRISTENSEN P A. 异型 Ti 电极直接乙醇燃料电池的制备与性能[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2010, 31(5): 558-563. (NI Hong-jun, WANG Xing-xing, TANG Dong, LI Fei, CHRISTENSEN P A. Preparation and cell performance of special-shaped Ti electrode for direct ethanol fuel cell[J]. Journal of Jiangsu University(Natural Science Edition), 2010, 31(5): 558-563.)
- [5] JARUUK T, SUPAORN T, APICHAIT. Effect of pre-treatment approach of a carbon support on activity of PtSn/C electrocatalysts for direct ethanol fuel cells[J]. J Appl Electrochem, 2011, 41(4): 435-444.
- [6] DEIVARAJ T C, LEE J Y. Preparation of carbon-supported PtRu nanoparticles for direct methanol fuel cell applications-a comparative study[J]. J Power Sources, 2005, 142(1/2): 43-49.
- [7] LAMY C, BELGSIR E M, LEGER J M. Electro-catalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC)[J]. J Appl Electrochem, 2001, 31(7): 799-809.
- [8] ZHOU W J, LI W Z, SONG S Q, ZHOU Z H, JIANG L H, SUN G Q, XIN Q, POULIANITIS K, KONTOU S, TSIKARAS P. Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells[J]. J Power Sources, 2004, 131(1/2): 217-223.
- [9] 宋树芹. 直接乙醇燃料电池:乙醇渗透和 MEA 制备及其对 DEFC 单池性能的影响[D]. 大连:中国科学院大连化学物理研究所, 2004. (SONG Shu-qin. Direct ethanol fuel cells: Studies on ethanol crossover & MEA preparation and their influence on single DEFC's performance [D]. Dalian: Institute of Chemical Physics Chinese Academy of Sciences, 2004.)
- [10] GHUMMAN A, LI G, BENNETT D V, PICKUP P G. Online analysis of carbon dioxide from a direct ethanol fuel cell [J]. J. Power Sources, 2009, 194(1): 286-290.
- [11] CASTROLUNA A M, BONESI A, TRIACA W E. Investigation of a Pt-Fe/C catalyst for oxygen reduction reaction in direct ethanol fuel cells [J]. J Nanopart Res, 2010, 12(1): 357-365.
- [12] ZHOU W J, ZHOU B, LI W Z, ZHOU Z H, SONG S Q, XIN Q, DOUVARTZIDES S, GOULA M, TSIKARAS P. Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts[J]. J Power Sources, 2004, 126(1/2): 16-22.