

Nafion 乳液法制备燃料电池膜电极组件

夏朝阳, 庄林*, 陆君涛

(武汉大学 化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072)

摘要: 本文提出一种制作燃料电池膜电极组件的新方法. 该法特点在于用非极性溶剂代替传统的极性溶剂配制催化剂-Nafion 混合物, 从而催化层可直接涂覆到 Nafion 膜表面制成 MEA, 而不引起 Nafion 膜的溶胀, 适合规模制作. 本法所得 MEA 中的催化剂利用率与目前流行的转移法相近, 以氢氧燃料电池的方式于常温下工作取得令人满意的初步放电结果.

关键词: Nafion; 乳液; 非极性溶剂; 燃料电池; 膜电极组件

中图分类号: TM 911.4

文献标识码: A

聚合物电解质膜燃料电池 (PEMFC) 与使用液体电解质的燃料电池相比, 具有腐蚀性小、装配简单、比功率高、反应产物易分离等优点. 但由于使用固体电解质, 电极与电解质之间很难达到充分接触, 因此电极中催化剂的利用率较低. 有文献报道^[1], 通常 PEMFC 的电极利用率仅为 10% ~ 20%.

为使固体电解质充分渗透到电极内部, 即制作所谓的三维化电极, 可采用向电极喷洒聚合物电解质溶液 (如 Nafion 的醇溶液) 的做法. 但目前一般是在电极的制作过程中引入聚合物电解质, 即将 Nafion 溶液与催化剂粉末 (如 Pt/C) 充分混合制成催化剂墨水, 然后涂覆到 Nafion 膜上, 或者涂覆到集流体 (如碳纸) 上再与 Nafion 膜一起热压制成膜电极组件 (MEA).

将催化剂墨水涂覆到 Nafion 膜或涂覆在碳纸上是目前流行的两类电极制作方法. 涂在 Nafion 膜上的优点是催化层与 Nafion 膜粘合紧密, 所得膜电极的离子电阻小, 但由于配制催化剂墨水所使用的溶剂 (如乙醇或水) 会使 Nafion 膜强烈溶胀, 实际操作时因 Nafion 膜变形而凹凸不平, 很难涂制出平整均匀的催化层. 而将催化剂墨水涂覆到碳纸上的优点是操作简单、催化层与碳纸之间的电子

接触良好, 缺点是部分 Nafion 会因渗入碳纸内部而损失, 而且下一步催化层与 Nafion 膜需靠热压粘合, 所得膜电极的离子电阻较大.

1992 年, 美国 Las Alamos 国家实验室的 Wilson 等^[2~4]提出了一种新的膜电极制作方法, 称为转移法或贴花法: 先在 PTFE 片上涂制催化层, 然后通过热压将催化层转移到 Nafion 膜上. 该法可避免在 Nafion 膜上直接涂覆催化剂墨水所引起的膜溶胀变形, 催化层与 Nafion 膜的粘合也较好, 可获超薄催化层. 眼下这一方法已被广泛的采用, 不过转移法仍然需要热压步骤, 操作过程也相对繁琐, 膜电极的热压成形也较难掌握, 易引起 Nafion 的降解而增大离子电阻, 不易实现规模化操作. 另外, Chun 等^[5]还发现, 由转移法得到的膜电极其离子电阻比直接涂膜法的大. 德国 DLR 实验室最近又报道了一种膜电极制作的新方法, 即将催化剂与 Nafion 混合后以干态的形式喷到 Nafion 膜上^[6,7], 此法虽简单, 但催化剂与电解质的接触更不充分, 催化剂利用率较低.

针对 PEMFC 膜电极制作的困难, 本课题组最近提出了一种新的设想: 即以非极性溶剂制备 Nafion 乳液或微乳液, 用于配制催化剂墨水, 然后直接涂覆到 Nafion 膜上. 其优点是非极性溶剂不会

造成 Nafion 膜溶胀变形, 涂覆操作容易进行, 无需热压, 适合规模化生产。本论文是上述思路的初步尝试, 方法是: 选用环己烷作溶剂, 通过超声波乳化制备 Nafion 乳液用于制作 MEA, 并以常温氢氧燃料电池的工作方式作初步的性能评估。

1 实验部分

1.1 Nafion 乳液及 MEA 的制备

将一定量的 Nafion 醇溶液 (5%, by mass) 与环己烷混合, 于超声波仪 (AS2060B, Automatic Science Instrument Co.) 振荡混合约 1 h; 将 20% Pt/C 催化剂 (自制) 用环己烷分散后, 与上述 Nafion 乳液充分混合 (催化剂 Nafion = 3:1, 催化剂目标载量为 0.25 mg/cm^2), 70°C 下逐次涂覆在 Nafion 膜上。

1.2 电池测量

将 MEA 装配到燃料电池夹具中。测试前先作预处理。电池两极充流动超纯水, 于 90°C 下保温 24 h; 待电池温度降至常温后再于两极通空气除去电极中多余水分; 然后向阳极通 H_2 , 阴极通 O_2 , 于常温 100 mA/cm^2 下放电, 至放电曲线稳定后再于常温下进行电池放电测试。正、负极分别通经增湿处理的 O_2 和 H_2 , 其尾气排放量分别为 H_2 : $0.15 \sim 0.5$ 倍和 O_2 : $2 \sim 3$ 倍的化学反应计量。使用可编程恒流仪 (深圳新威尔多) 于不同电流密度下放电, 记录每一电流密度下放电 10 min 后的电池电压。

2 结果与讨论

2.1 Nafion 乳液的稳定性

按上述方法得到的 Nafion 乳液可在 1 h 内保持稳定, 不出现分层。如果使用弱极性溶剂 (如氯仿、二氯甲烷等) 制备 Nafion 乳液, 乳液的稳定性可大为提高, 24 h 内不出现分层, 但在制作 MEA 过程中 Nafion 膜会有所溶胀。然而, 若能适宜控制温度, 使溶剂迅速挥发, 则 Nafion 膜的溶胀轻微, 直接涂膜尚可进行。

有文献报道^[8], Nafion 与有机溶剂混合形成的状态随有机溶剂介电常数 (ϵ) 的不同而不同: $\epsilon > 10$, 溶液状态; $\epsilon < 3$, 沉积物; $3 < \epsilon < 10$, 胶体状。Shin 等^[9]曾使用乙酸乙酯 ($\epsilon = 5.01$) 为溶剂与 Nafion 互混形成胶体, 加入催化剂超声混合后涂覆到扩散层上, 并声称所得样品性能优于常规方法 (溶剂的介电常数大于 10) 制备的 MEA。Uchida

等^[8,10]也有类似的报道。不过这些报道使用的溶剂也会使 Nafion 溶胀, 因此无法直接将催化剂涂覆到 Nafion 膜上。

本文实验表明, 使用氯仿 ($\epsilon = 4.9$) 并不能得到透明的胶体, 但与使用环己烷 ($\epsilon = 1.84$) 一样, 仍可形成乳浊液。此外还发现, 使用 Nafion/氯仿乳液制作的膜电极, 不仅 Nafion 膜变色, 而且性能也不好, 这可能是在涂膜温度下氯仿与 Nafion 发生了某种作用。

本课题组目前正在研究 Nafion 微乳液的制备。与 Nafion 乳液相比, 微乳液中的 Nafion 分散更充分, 而且可长期保持稳定。有关结果将另文报道。

2.2 MEA 的制作及电极形貌

在将墨水涂覆到 Nafion 膜上时, Nafion 膜一直保持平整, 没有溶胀现象, 所涂催化层紧密地粘合在 Nafion 膜上, 形成的 MEA 可任意弯曲而不引起催化层的剥离。此 MEA 制作方法操作简单, 无需热压, 适合规模化制备。由本方法所制电极的表观平整度远优于作者用其它方法制作的催化层, 在普通显微镜下观察不到催化层的裂缝。图 1 是该催化层表面的 SEM 图像, 虽然催化层表面分布有些尺寸较细的沟缝, 但总体平整度优于其它方法结果。

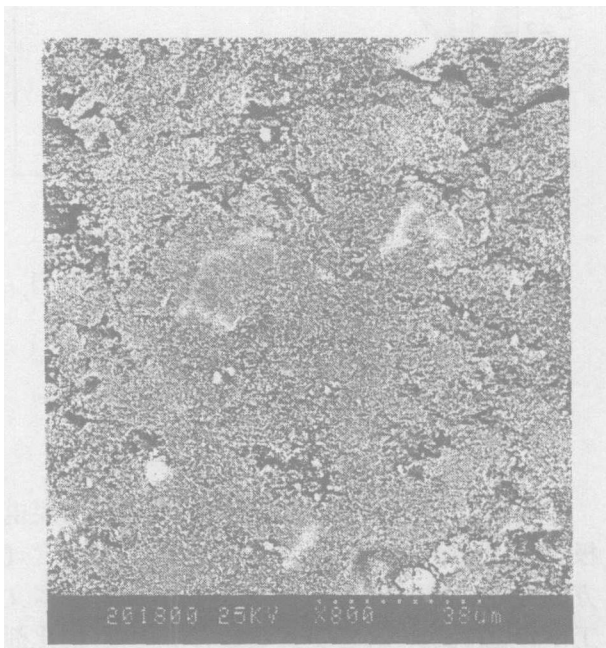


图 1 Nafion 乳液法所制催化层表面的 SEM 图像

Fig 1 SEM image of catalyst layer fabricated by Nafion emulsion method

2.3 催化剂利用率的估算

膜电极制作中除使用方法的可操作性外,催化剂的利用率 R 也是一个重要的评价指标. 后者 (R) 乃指电极中催化剂电化学界面面积 S 与催化剂总面积 S_0 之比:

$$R = S / S_0 \quad (1)$$

式中, S_0 由催化剂用量 m (mg) 与催化剂的 XRD 粒径 d (nm) 算出:

$$S_0 = 6 \times 10^4 m / (d) \text{ cm}^2 \quad (2)$$

对 Pt 催化剂, $= 21.45 \text{ g/cm}^3$, 而 S 通常由 Pt 表面的氢吸附电量 Q 计算:

$$S = Q / (210 \mu\text{C/cm}^2) \quad (3)$$

此处, Q 可按膜电极的循环伏安 (CV) 曲线求得, 即如图 2 阴影部分所示. 该实验以 MEA 的一个电极通 H_2 作参比电极兼对电极, 另一电极通 H_2O 作研究电极.

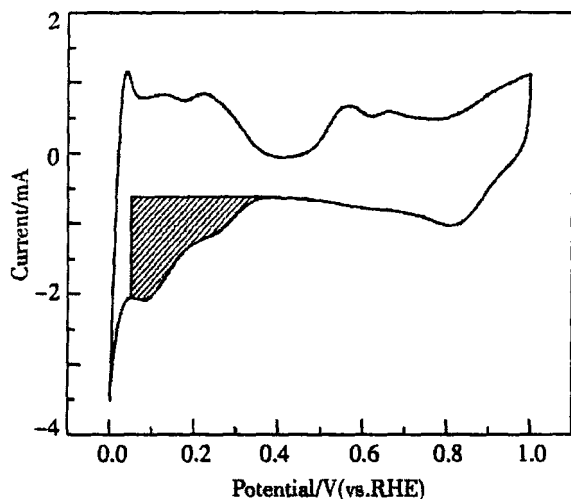


图 2 从 CV 曲线求算 Pt 表面氢吸附电量示例 (扫速: 1 mV/s)

Fig 2 Example of obtaining hydrogen adsorption coulomb of platinum surface from CV curve (scan rate: 1 mV/s)

实验表明, 用 Nafion 环己烷乳液制作的膜电极, 其催化剂利用率约为 11.2%. 这一数值与常规方法制得的膜电极 ($R = 10\% \sim 20\%$) 相近. 因本文工作尚处尝试阶段, 各工艺参数有待优化, 催化剂的利用率可望继续提高.

2.4 MEA 性能的评价

以常温氢氧燃料电池工作方式评价 Nafion 乳液法所制膜电极的性能. 图 3 示出, 由 Nafion 乳液

法制成的膜电极 (阴阳极 Pt 载量均为 0.25 mg/cm^2) 性能令人鼓舞, 其室温下最大功率约 125 mW/cm^2 , 和常规转移法制成的膜电极 (阴阳极 Pt 载量均为 1 mg/cm^2) 相比, 前者性能大约与后者的 4 倍催化剂用量 (见图 3) 相当.

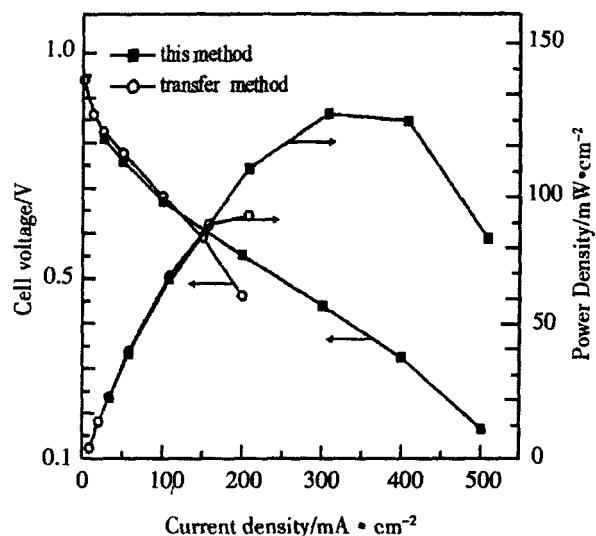


图 3 两种方法所得 MEA 性能的比较

Fig 3 Performance comparison of MEAs fabricated by two different methods

(measurement temperature: 23°C , geometric area of the electrode: 2 cm^2 , $\text{H}_2/\text{O}_2 = 1 \text{ atm}/1 \text{ atm}$)

3 结 论

应用 Nafion 乳液替代通常的 Nafion 溶液制作燃料电池 MEA, 其突出的优点是催化层可以直接涂覆在 Nafion 膜上, 简化了操作, 适合规模化生产. 初步研究表明, 由 Nafion 乳液法所制 MEA, 其于催化剂利用率、放电性能等方面均与传统方法所制 MEA 相当, 其电极性能有待各工艺条件进一步优化后, 进一步提高. 用非极性溶剂代替极性溶剂配制墨水直接涂于 Nafion 膜上, 可能是制备离子膜燃料电池 MEA 有前景的新途径.

参考文献 (References):

- [1] Ticianelli E, Derouin C, Srinivasan S Localization of platinum in low catalyst loading electrodes to attain high power densities in SPE fuel cells[J]. J. Electroanal Chem., 1988, 251: 275 ~ 295.
- [2] Wilson M, Gottesfeld S High-performance catalyzed

- membranes of ultra-low Pt loadings for polymer electrolyte fuel-cells[J]. J. Electrochem. Soc., 1992, 139: L 28 ~ L 30.
- [3] Wilson M, Gottesfeld S Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes[J]. J. Appl Electrochem., 1992, 22: 1 ~ 7.
- [4] Springer T, Wilson M, Gottesfeld S Modeling and experimental diagnostics in polymer electrolyte fuel cells[J]. J. Electrochem. Soc., 1993, 140: 3 513 ~ 3 526.
- [5] Chun Y G, Kim C S, Peck D H, et al Performance of a polymer electrolyte membrane fuel cell with thin film catalyst electrodes[J]. J. Power Sources, 1998, 71: 174 ~ 178.
- [6] G ü zow E, Kaz T New results of PEFC electrodes produced by the DLR dry preparation technique[J]. J. Power Sources, 2002, 106: 122 ~ 125.
- [7] G ü zow E, Schulze M, Wagner N, et al Dry layer preparation and characterization of polymer electrolyte fuel cell components[J]. J. Power Sources, 2000, 86: 352 ~ 362.
- [8] Uchida M., Fukuoka Y, Sugawara Y, et al Improved preparation process of very-low-platinum-loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells[J]. J. Electrochem. Soc., 1998, 145: 3 708 ~ 3 713.
- [9] Shin S J, Lee J K, Ha H Y, et al Effect of the catalytic ink preparation method on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. J. Power Sources, 2002, 106: 146 ~ 152.
- [10] Uchida M, Aoyama Y, Eda N, et al New preparation method for polymer-electrolyte fuel-cells[J]. J. Electrochem. Soc., 1995, 142: 463 ~ 468.

Nafion Emulsion Method for Fuel Cell Membrane-Electrode-Assembly Preparation

XIA Chao-yang, ZHUANG Lin^{*}, LU Jun-tao

(College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: A Nafion emulsion method for fuel cell membrane-electrode-assembly (MEA) preparation was reported for the first time in this paper. 5 % (by mass) Nafion alcohol solution and non-polar solvent (e.g., cyclohexane) were ultrasonically mixed to produce Nafion emulsion. The catalyst ink prepared using the thus-obtained Nafion emulsion can be directly cast onto Nafion membrane to make MEA. This method is simple in operation, and effectively prevents the Nafion membrane swelling, hence is suitable for large-scale application. The MEA thus-prepared showed comparable catalyst efficiency with respect to the popular transfer method, and the preliminary performance in room-temperature H₂/O₂ fuel cell test was satisfying.

Key words: Nafion, Emulsion, Non-polar solvent, Fuel cell, MEA