

PEMFC 用亲水型薄层 MEA 的制备及其性能

马建新, 衣宝廉*, 张华民

(中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023)

摘要: 本文提出一种新颖简易的方法制备 PEMFC 的亲水型薄层 MEA, 其阴、阳极催化层 Pt 担量分别为 0.4 和 0.2 mg/cm². 实验发现, 在亲水型 MEA 的表面上, 有大量钟乳石状细微颗粒存在, 从而使电极催化层的比表面积增大. 在小电流密度区 (<1 A/cm²), 亲水型 MEA 的极化性能差于 Pt 担量为 0.7 mg/cm² 的疏水型常规 MEA, 但在大电流密度区 (>2 A/cm²), 则前者的极化性能优化后者; 亲水型 MEA 的最大输出比功率为 1.23 W/cm², 高于疏水型电极的 1.19 W/cm²; 在大电流密度区, 亲水型 MEA 中的 Pt 电化学比活性也明显高于疏水型电极.

关键词: PEMFC; MEA; 微观形貌; 电极性能

中图分类号: TM911.4

文献标识码: A

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 被认为是 21 世纪最具有应用潜力的绿色能源转换装置之一, 备受各国政府关注^[1]. 其中, MEA 是 PEMFC 的“心脏”部件, 对电池的性能起着关键作用. 现今, 根据制备方法的不同可将 MEA 分成两大类^[2], 即: 疏水型常规 MEA 和亲水型薄层 MEA. 其中, 亲水型薄层 MEA 由于它的 Pt 利用率高、催化层与质子交换膜结合好并易于批量化生产等特点, 被认为是今后 MEA 研制工艺的发展方向.

Wilson 等最先提出亲水型薄层 MEA 的概念^[3,4], 并分别应用直接喷涂法和催化层转移法制备薄层 MEA, 但这两种方法工序均较复杂, 特别是直接喷涂法, 需先把质子膜转变成 Na⁺型, 加上催化层后再将膜转换成 H⁺型, 这对 MEA 的性能会有较大的损伤. 此外, 也有研究者应用真空溅射法、浸渍还原法等工艺来制备亲水型 MEA^[5,6], 但这些方法距实际产业化应用还相差甚远. 而 Bevers 等^[7]提出的干粉喷雾法, 则具有工序简单、成品性能一致性好等优点, 是一种比较理想的大批量制备亲水型 MEA 的制备方法.

本文采用一种工艺新颖简易的方法制备亲水型薄层 MEA, 并与以常规方法制备的 MEA 性能进

行了对比.

1 实验部分

1.1 亲水型薄层 MEA 制备

1) 按一定比例将 Pt/C (Pt 含量为 20%, 英国 Johnson Matthey 公司) 和 Nafion 溶液 (Nafion 含量为 5%, 美国 DuPont 公司) 混合, 经异丙醇稀释和超声波振荡充分均匀后形成墨水状溶液备用.

2) Nafion112 膜的预处理: 取 Nafion112 膜放在 3%~5% 的 H₂O₂ 中, 于 80℃ 下温煮 1 h 以除去膜表面有机物, 然后去离子水冲洗, 再置于 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 中于相同温度下温煮 1 h 以除去膜中金属离子, 并保证膜的质子化; 接着再用去离子水冲洗, 并在 80℃ 的去离子水中温煮 30 min, 反复两次, 最后将膜浸泡在去离子水中备用.

3) 用喷雾法将制备好的墨水状溶液分别加到经预处理的 Nafion 112 两侧, 形成阴极催化层和阳极催化层, 其 Pt 担量依次为 0.4 mg/cm² 和 0.2 mg/cm², 此即 3 层结构的亲水型薄层 MEA.

4) 将制备好的亲水型薄层 MEA 在给定的温度和压力下热压, 以提高阴、阳催化层和质子膜的结合强度.

1.2 疏水型常规 MEA 制备

1) 电极扩散层: 按比例混合 PTFE 乳液和 XC-72 碳粉, 加入一定量的乙醇经超声波振荡分散均匀后, 以涂布法涂敷到碳纸两侧, 使碳纸平整并具有适当的空隙率, 室温晾干后, 在 280 °C 下烘 30 min, 以除去 PTFE 乳液中的表面活性剂, 随后在 350 °C 下烧结 1 h, 使 PTFE 烧结均匀, 形成疏水型气体扩散通道, 这就制成了电极扩散层。

2) 电极催化层: 将 PTFE 乳液和 Pt/C 按一定比例混合经乙醇稀释、超声波振荡均匀后, 涂到扩散层的一侧, 室温晾干后, 在惰性气体保护下于 340 °C 烧结 1 h, 由此而得多孔气体扩散电极, 其 Pt 担量为 0.7 mg/cm²; 然后再于电极表面喷涂一层 Nafion 薄层。

3) MEA 热压成型: 把以上制得的多孔气体扩散电极分别放置在经预处理的 Nafion 112 两侧, 在 140 °C、2.0 MPa 在热压 1 min, 形成含有气体扩散层、阴阳极催化层和质子膜的五层结构疏水型常规 MEA。

1.3 MEA 形貌观察

用 VK-8510 型超深度表面形貌显微镜 (日本 KEYENCE 公司) 观察 MEA 表面形貌, 并由随机软件分析、计算 MEA 表面颗粒的大小及其分布。

1.4 MEA 电极性能的测试

应用自制燃料电池评价装置评估 MEA 电极性能。图 1 为该评价装置的示意图, 氢气和氧气 (或空气) 经增湿后分别进入电池的阳极和阴极发生电化学反应, 产生的电荷传输给负载, 阴极生成的水随尾气排出电池。反应气的流量由转子流量计

量, 电池和增湿器的温度由温度自动控制器控制。实验条件: MEA 工作面积 5 cm², 电池温度 80 °C, 氢、氧增湿温度分别为 80 °C 和 75 °C, 压力均为 0.2 MPa。

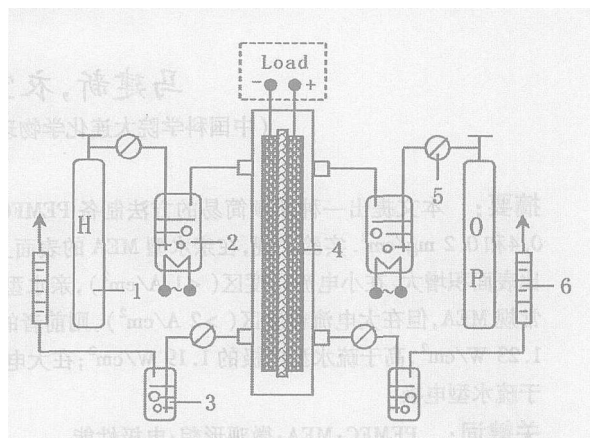


图 1 自制 PEMFC 性能评价装置结构示意图

Fig 1 Schematic diagram of in-house PEMFC test station
1) source of reactive gas, 2) humidifier, 3) condenser, 4) measured MEA, 5) gas valve, 6) flowmeter

2 结果和讨论

2.1 不同工艺制备的 MEA 形貌

图 2 和图 3 分别给出亲水型薄层 MEA 的表面形貌 (阴极侧) 及其对应的表面颗粒等高图和疏水型常规 MEA (阴极) 的表面形貌与其对应的表面颗粒。可以看出, 两种不同工艺制备的 MEA, 其表面形貌差别甚大, 主要是 1) 在亲水型 MEA 表面形成了大小不一的球状颗粒 (如图 2a), 而对疏水型

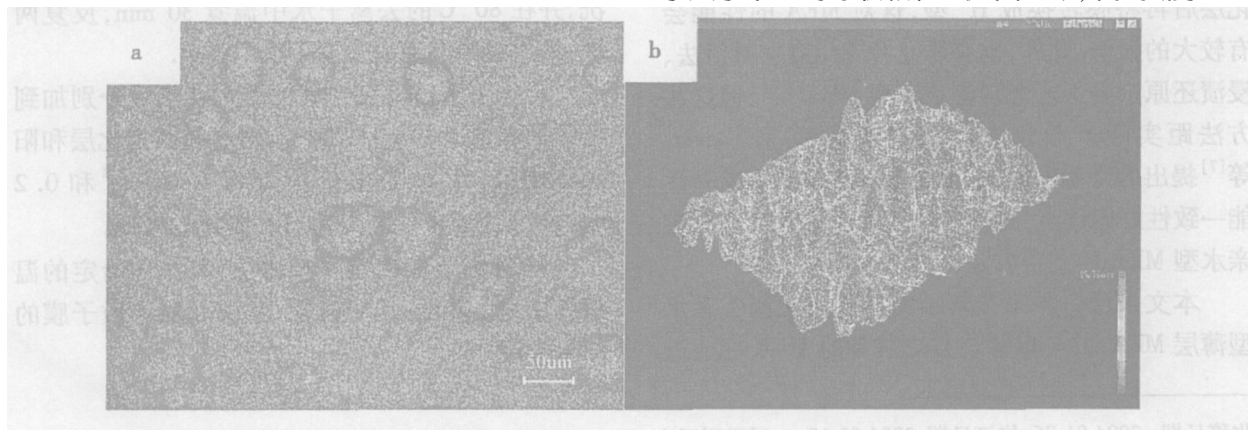


图 2 亲水型薄层 MEA 的表面形貌 (a) 及其表面等高图 (b)

Fig 2 Surface morphology of the hydrophilic thin MEA (a) and its calculated contour diagram (b)

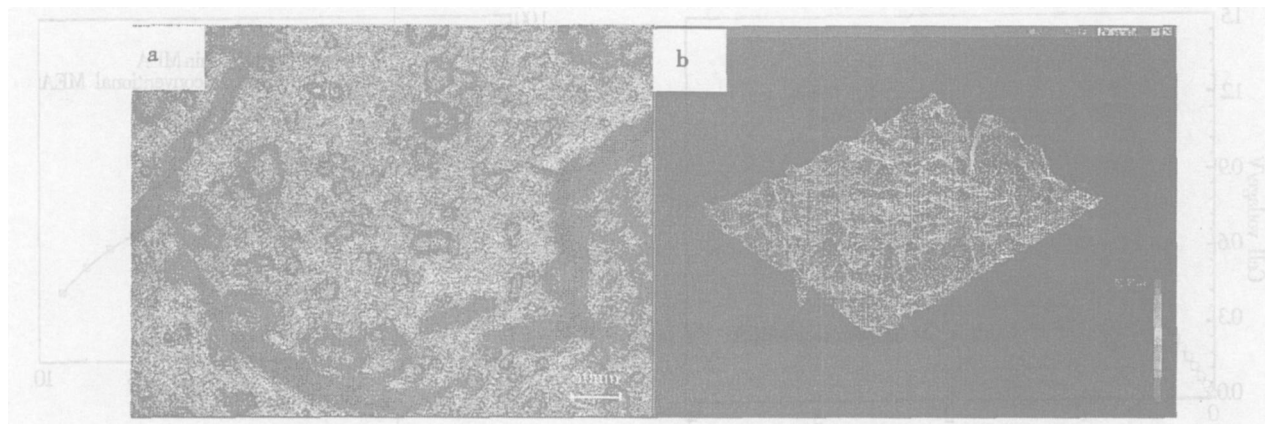


图 3 疏水型常规 MEA 的表面形貌 (a) 及其的表面等高图 (b)

Fig 3 Surface morphology of the conventional MEA (a) and its calculated contour diagram (b)

常规 MEA, 则其表面的颗粒形状各异, 大小也有不同 (如图 3a); 2) 尽管疏水型常规 MEA 表面的颗粒尺寸相差甚多, 但其表面相对较平坦 (如图 3b), 而亲水型 MEA 表面则出现大量钟乳石状的微颗粒, 表面粗糙度明显较大; 3) 疏水型常规 MEA 表面出现了大量显微裂纹, 而亲水型薄层 MEA 表面则没有微裂纹。

MEA 表面微观形貌的上述差异与制备工艺有关。对亲水型薄层的 MEA 制备, 乃是采用喷雾法将 Pt/C 催化剂与 Nafion 溶液混合稀释后形成的墨水状溶液直接喷溅到质子膜上, 因此该表面的微观粗糙度较大, 又因此时催化层中的 Pt 颗粒能与 Nafion 充分接触, 经热压后两者聚集就形成了大小不等的钟乳石状。而疏水型多孔气体扩散电极的制备, 则采用涂布法将 Pt/C 催化剂和 PTFE 乳液的混合物直接涂敷到扩散层上并经高温烧结而后再于电极表面喷涂 Nafion 溶液而得, 因而该电极表面比较平坦, 但在高温烧结过程中, 由于催化层中的溶剂快速挥发以及 PTFE 的重熔, 导致催化层表面出现大量的显微裂纹。另外, 电极表面出现的大小不等、形状各异的颗粒则是喷涂的 Nafion 溶液溶剂挥发后形成的聚合物。

2.2 不同工艺制备的 MEA 电极性能

图 4 给出亲水型薄层 MEA 和疏水型常规 MEA 的极化曲线。如图可见, 前者的开路电压 (0.96 V) 小于后者 (1.008 V); 当电流密度小于 1 A/cm^2 时, 亲水型 MEA 的极化性能差于疏水型 MEA 的性能, 电流密度在 $1 \text{ A/cm}^2 \sim 2 \text{ A/cm}^2$ 之间时, 两者的极化电流相当, 进一步增大电流密度, 前

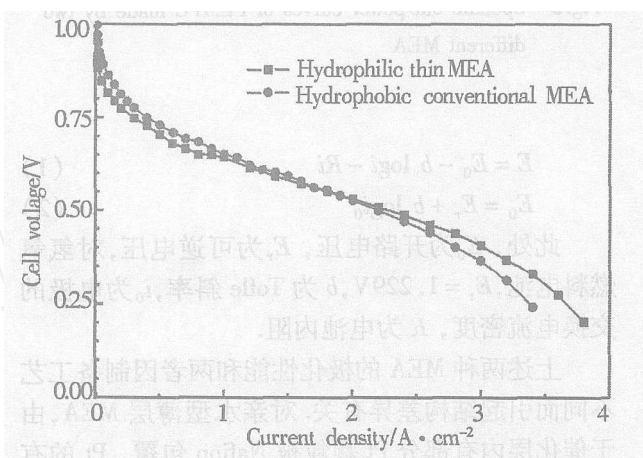


图 4 由两种不同方法制备的 MEA 组装 PEMFC 的极化曲线

Fig 4 Polarization curves of PEMFC made by different MEA experimental conditions: area of MEA: 5 cm^2 , temperature of cell: 80°C , reactive gas: H_2/O_2 , pressure: 0.2/0.2 MPa, temperature of humidity: 80°C (anode side) / 75°C (cathode side)

者极化性能明显好于后者。上述两种 MEA 的比功率曲线如图 5 所示, 显然, 亲水型 MEA 的最大比功率 (1.23 W/cm^2) 较疏水型 MEA 的最大比功率 (1.15 W/cm^2) 稍大。

一般认为^[8], 在小电流密度区, 电化学活化过电位是引起电极性能下降的主要因素; 在中等电流密度区, 欧姆极化是主要因素; 在大电流密度区, 反应气和反应产物的传输速率是影响电极性能的主要因素。若忽略传质的影响, PEMFC 的极化性能可用以下经验公式表示:

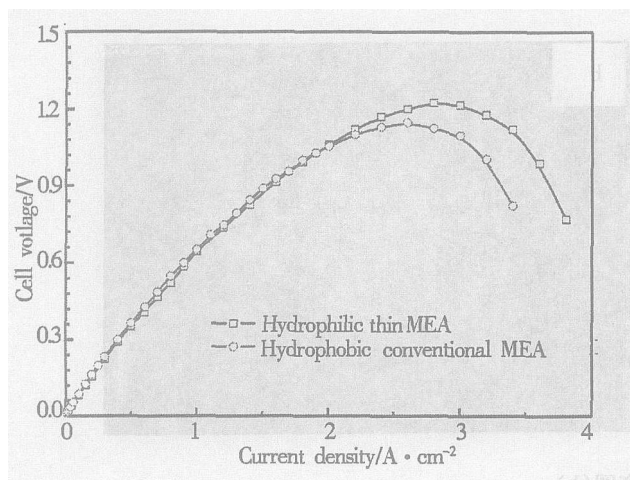


图 5 由两种不同方法制备的 MEA 组装 PEMFC 的输出比功率曲线

Fig 5 Specific outpower curves of PEMFC made by two different MEA

$$E = E_0 - b \log i - R i \quad (1)$$

$$E_0 = E_r + b \log i_0 \quad (2)$$

此处, E_0 为开路电压, E_r 为可逆电压, 对氢氧燃料电池, $E_r = 1.229\text{V}$, b 为 Tafel 斜率, i_0 为电极的交换电流密度, R 为电池内阻。

上述两种 MEA 的极化性能和两者因制备工艺不同而引起结构差异有关。对亲水型薄层 MEA, 由于催化层内有部分 Pt 颗粒被 Nafion 包覆, Pt 的有效电化学活性比表面积也随之减小, 从而电极的交换电流密度 (i_0) 减小, 导致开路电压 E_0 下降和电化学活化过电位增大, 使得在小电流密度区域 MEA 的极化性能变差; 对疏水型常规 MEA, 则因催化层内的 PTFE 经过高温烧结形成网络状结构, 使其内部出现大量的微小空隙, 再加上电极表面存在很多的细微裂纹, 增大了催化层中 Pt 颗粒的有效电化学活性比表面和电极的交换电流密度 i_0 , 从而提高了 MEA 在小电流密度区的极化性能; 但在大电流密度区, 由于受反应气体及反应产物传质速率的限制, 电极的表面特性对性能影响很大。即如图 2 和图 3 所见, 处在亲水型 MEA 表面的 Pt 颗粒, 其比表面大大高于疏水型 MEA 的比表面, 因而能使更多的反应气体在电极表面发生反应而无需扩散到电极内部, 从而改善了 MEA 在大电流密度区域的极化性能。图 6 比较了上述两种 MEA 的 Pt 电化学比活性, 可以看出, 在大电流密度区, 亲水型

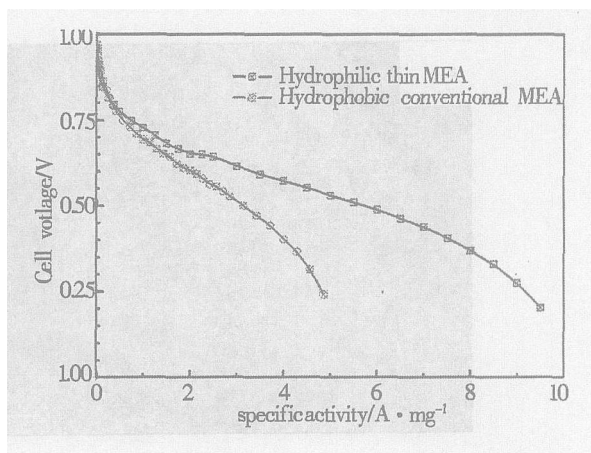


图 6 由两种不同方法制备的 MEA 的 Pt 电化学比活性随电流密度的变化曲线

Fig 6 Dependence of specific electrochemical activity of Pt on current density in PEMFC made by different MEA

MEA 的 Pt 电化学比活性大大高于疏水型 MEA 的 Pt 电化学比活性。

3 结 论

1) 亲水型薄层 MEA 表面存在大量钟乳石状微颗粒, 电极比表面积较大; 疏水型常规 MEA 的电极表面比较平坦, 喷涂的 Nafion 溶液以大小不等、形状各异的方式分布在电极表面, 电极表面还存在大量微裂纹。

2) 亲水型薄层 MEA 的开路电压低于疏水型常规 MEA; 两者的极化性能随着电流密度而变化, 在小电流密度区 (小于 1 A/cm^2), 前者的性能差于后者, 而在大电流密度区 (大于 2 A/cm^2), 前者的性能优于后者; 亲水型薄层 MEA 的最大输出比功率为 1.23 W/cm^2 , 略高于疏水型 MEA (1.15 W/cm^2); 另外, 在大电流密度区域, 亲水型 MEA 的 Pt 电化学比活性明显高于疏水型 MEA。

参考文献 (References):

- [1] Yi Bao-Lian (衣宝廉). Fuel Cell — The Method of Generating Electricity with High Efficiency & Friendly environment[M]. Beijing: Chemical Industry Publishing House, 2000.
- [2] Ma Jian-Xin (马建新), Yi Bao-Lian (衣宝廉), Yu Hong-Mei (俞红梅), et al Review on preparation

- method of membrane electrode assembly (MEA) for PEMFC [J]. Progress in Chemistry, 2004, 16 (5): 804
- [3] Wilson M S, 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.
- [4] Wilson M S, Gottesfeld S Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes [J]. J. App. Electrochem. , 1992, 22: 1.
- [5] Cha S Y, Lee W M. Performance of proton exchange membrane fuel cell electrodes prepared by direct deposition of ultrathin platinum on the membrane surface[J]. J. Electrochem. Soc , 1999, 146: 4 055.
- [6] Fedkiw P S, Her W H. An impregnation-reduction method to prepare electrode on Nafion SPE [J]. J. Electrochem. Soc , 1989, 136: 899.
- [7] Bevers D, Wagner N, Bradke M V. Innovative production procedure for low cost PEFC electrodes and electrode/membrane structures[J]. Int J. Hydrogen Energy, 1998, 23: 57.
- [8] Leo J M J B, Michael N M (edited). Fuel Cell Systems [M]. New York: Plenum Press, 1993.

Fabrication and Properties of Hydrophilic Thin MEA Used in PEMFC

MA Jian-xin, YI Bao-lian^{*}, ZHANG Hua-min

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academic of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: In this paper, a hydrophilic thin MEA with 0.4 mg/cm² of Pt loading in a cathode was fabricated by a novel method, and its morphology and electrode performance were compared with those of a conventional hydrophobic MEA with 0.7 mg/cm² of Pt loading. Unlike the morphology of the conventional MEA, there were lots of stalactitic micro-particles on the surface of the thin MEA, which increases the specific surface of the catalyst layer in the electrode markedly. The electrochemical results showed that in the range of small current density (< 1 A/cm²), the performance of the thin MEA was inferior to that of conventional MEA, while in the range of large current density (> 2 A/cm²), the performance of the former was superior to that of the latter. The maximum specific power of the thin MEA was 1.23 W/cm², which is higher than that of conventional MEA (1.19 A/cm²). Furthermore, the specific activity of Pt in thin MEA was higher than that of conventional MEA in the range of large current density.

Key words: PEMFC, MEA, Morphology, Electrode performance