

文章编号:1006-3471(2001)03-0351-07

浸渍 Nafion 溶液于 PEMFC 电极 催化层中的新方法

唐倩*, 韩明, 衣宝廉, 林治银

(中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023)

摘要: 本文发展了一种利用毛细作用自制的疏水电极催化层中浸渍质子导体新方法, 该电极用于 PEMFC, 与传统的喷涂法相比, 电池性能高. 循环伏安法测得催化剂利用率高, 电极横截面的 SEM 和 EDX 对硫和催化剂铂的线形扫描分析发现, 该情况下树脂在催化层中分布比较均匀, 且几乎与催化剂铂的分布深度接近, 而树脂在传统方法所得的电极催化层中则分布不均匀, 而且渗进了扩散层, 极易在阴极被水淹没(flood).

关键词: PEMFC; Nafion 树脂; 浸渍法; 喷涂法; 燃料电池性能

中图分类号: O 646; TM911.4

文献标识码: A

PEMFC 具有一般燃料电池特别是低温启动、腐蚀小等优点, 是理想的汽车动力源. PEMFC 中的化学反应为多相反应, 须同时具有传输电子、质子、气体的通道, 作为固体电解质的 Nafion 膜, 质子是膜内唯一的传递组分. PEMFC 的性能受聚离子交换树脂在催化剂中均一性的影响, 聚离子交换树脂在催化剂中越均一, 燃料电池性能越好. 由于固体膜不能象 H_3PO_4 等液体电解质一样渗进电极里, 电解质和催化剂的接触面积少, 实际反应面积低, 因而这类燃料电池中催化剂利用率低, 催化剂载量大 (4 mg/cm^2)^[1]. Ticianelli 等模拟液体电解质的特点将聚离子交换树脂溶液溶于醇里所制成的溶液浸入催化层中, 增加了催化剂 (Pt) 和聚离子交换树脂间的接触面积, 催化剂利用率高, 用量大幅度降低 ($0.35 \sim 0.5 \text{ mg/cm}^2$)^[2~4]. Wilson 等研究了将催化剂溶液直接浇铸 (cast) 于膜上, 增加了聚离子交换树脂与内表面的接触, 从而使催化剂利用率和电池性能均有所提高^[5~7]. Wilson 等利用氧透过水合聚离子交换树脂和透过聚离子交换树脂比透过 PTFE 快的特点, 用聚离子交换树脂作质子导体和连接剂, 而不用 PTFE^[8]. 但用 Nafion 作连接剂结合力不如 PTFE, 而且催化层中没有疏水成分, 易造成阴极被水淹没. Makoto Uchid 研究了催化层中的微观结构和气体供应网络, 在有聚离子交换树脂的催化层中 PTFE-C 是必需的, 它提供反应气并消耗从气体网络中产生的水^[9]. 可见, 电极的疏水性是必须的, PTFE 能增加气体的扩散, 给开放的孔隙 (open pore) 提供疏水性, 避免被水堵

收稿日期: 2000-9-21; 收订日期: 2000-12-25

*通讯联系人

基金项目: 国家科技部“九五”重大攻关 (98-A-27-01) 项目和中国科学院“九五”特别支持 (KY957-05) 资助项目

塞^[5]. 质子导体和催化剂接触好, 也池性能才能越高. 我单位所制电极是疏水性电极, 为增加质子导体 Nafion 和催化剂间的接触, 提高催化剂的利用率, 在压制 M & E 之前, 于电极表面喷 Nafion 的醇溶液. 由于喷涂法易腐蚀喷枪, 且操作费时, 本文发展了两种简便的上质子导体 Nafion 方法, 即浸渍法和刷涂法, 其中浸渍法结果比较理想, 超过传统的喷涂法.

1 实 验

1.1 仪器和试剂

仪器: 扫描电镜 (SEM) 和 EDX: JEOL JSM-5600LV Scanning Electron Microscope (日本), EDX 仪 (牛津大学); 恒电位仪: PRINCETON APPLIED RESEARCH Model 366A Bi-Potentiostat (美国 EG & G 公司); 数据采集: 486 电脑; TEM: JEOL JEM-1200EX Electron Microscope (日本);

试剂: Vulcan XC-72 carbon (Cabot 公司); PTFE (上海); 20 % Pt/C (John Matthey); 5 % Nafion 溶液 (Aldrich); Nafion 112 膜 (Du Pont).

1.2 电极制备

在含适量 PTFE 的疏水性碳纸上涂 Vulcan XC-72 carbon 和 PTFE 的混合液作扩散层, 于 240 和 340 下各灼烧 30 min, 以除去 PTFE 中的表面活性剂. 再涂催化层, 铂载量为 0.3 mg/cm^2 , N_2 保护下按上述方法处理.

1.3 Nafion 溶液的浸渍

分别采用三种方法: 1) 喷涂法, 5 % 的 Nafion 溶液用适量异丙醇稀释 (Nafion 按 1 mg/cm^2 计), 用小型喷枪以雾状形式将该溶液均匀喷于电极催化层表面, 电吹风吹干溶剂. 实际的 Nafion 载量为 0.7 mg/cm^2 . 2) 浸渍法, 5 % 的 Nafion 溶液用适量异丙醇稀释, 置于一敞口容器中, 将电极的催化层面浸入该溶液 2 s, 勿使背部沾渍 Nafion, 取出电极, 吹干, 重复操作一次. 实际的 Nafion 载量为 0.72 mg/cm^2 . 3) 刷涂法, 用平整的小刷将 Nafion、异丙醇和水质量比为 2 : 1 : 1 的混合溶液刷于电极的催化层表面, 实际的 Nafion 载量为 0.72 mg/cm^2 .

1.4 膜的预处理

商业化的钠型磺酸膜, 其中可能含有有机物和无机物杂质, 用稀的 H_2O_2 溶液和 HNO_3 溶液处理以除去其中的杂质, 再经稀 H_2SO_4 溶液处理使膜由钠型转化为氢型.

1.5 MEA 的制备

取上述制备的电极 2 片 (5 cm^2) 与 Nafion 112 膜在 135 下预热 1 min, 10 MPa 下热压 1 min.

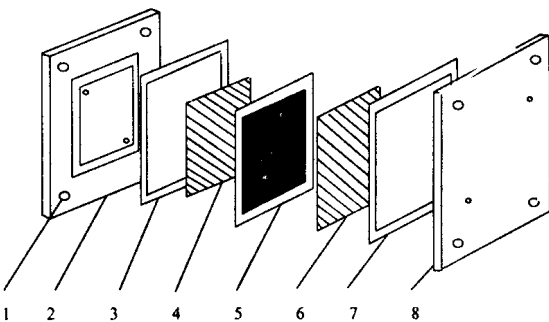


图 1 PEMFC 性能测试装置图

Fig. 1 Schematic diagram of detecting the performance of PEMFC. 1) screw, 2) stainless steel block, 3) teflon gasket, 4) stainless steel net, 5) M & E, 6) stainless steel net, 7) teflon gasket, 8) stainless steel block

1.6 PEMFC 性能测试

该装置见图 1.

1.7 扫描电镜(SEM)和 EDX 测试

将待测电极放于液氮中速冻使变脆,脆断,SEM 观察其横截面,同时用 EDX 线形扫描分析 S(树脂中磺酸根的硫)和 Pt 在电极中的分布.

2 结果与讨论

2.1 PEMFC 性能

图 2 示出三种浸 Nafion 电极的 PEMFC 性能极化曲线.从图中可看出,在其他实验条件相同情况下,随着电流密度增加,电池反应产生的水扩散进入膜和催化层 Nafion 中的欧姆电阻减小,相对而言,在高电流密度区,由浸渍法所得电池性能最好,喷涂法其次,刷涂法较差,说明浸渍法电极催化层中的 Nafion 分布比较均匀,欧姆电阻最小^[10].而在低电流密度区,即电化学控制区,电池性能只与催化剂有关,三者的性能差别不大.当电池电压高于 880 mV 时,各 Tafel 曲线(IR-free)都是线性的,说明该区域是动力学控制区.以上表明在浸渍法所得电极的 PEMFC 中 Nafion 和催化剂接触好,实际反应面积大,从而催化剂的利用率高.

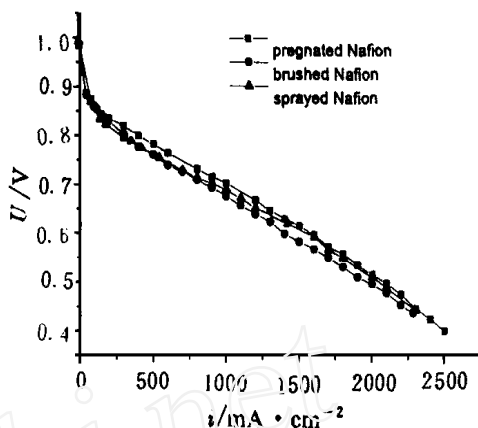


图 2 不同浸渍 Nafion 方法的电极的 PEMFC 的极化曲线图

Fig. 2 Cell voltage ~ current density curves of electrodes with different methods to impregnate Nafion $T_{\text{cell}} = 80$;
 $T_{\text{H}_2\text{humid}} = T_{\text{O}_2\text{humid}} = 80$;
 Nafion 112 membrane $P_{\text{H}_2} = P_{\text{O}_2} =$
 0.2 MPa ; Pt loading : 0.3 mg/cm²

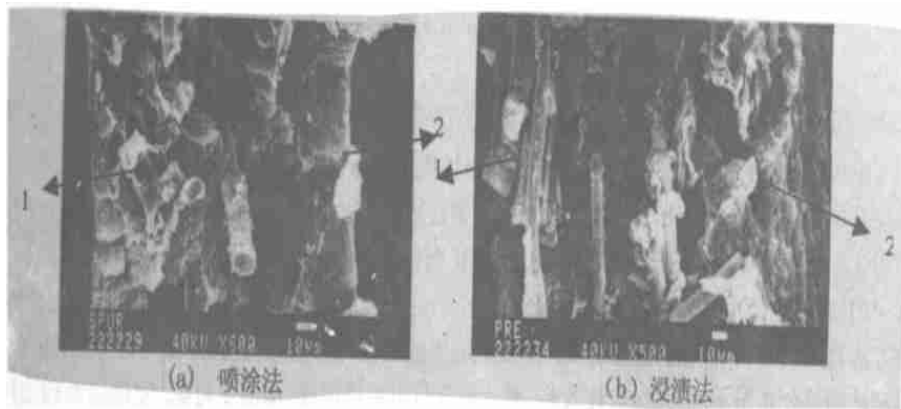


图 3 电极横截面的 SEM 照片

Fig. 3 Scanning electron micrograph of cross section of electrodes

(a) spray method (b) impregnate method 1 diffusion layer 2 catalyst layer

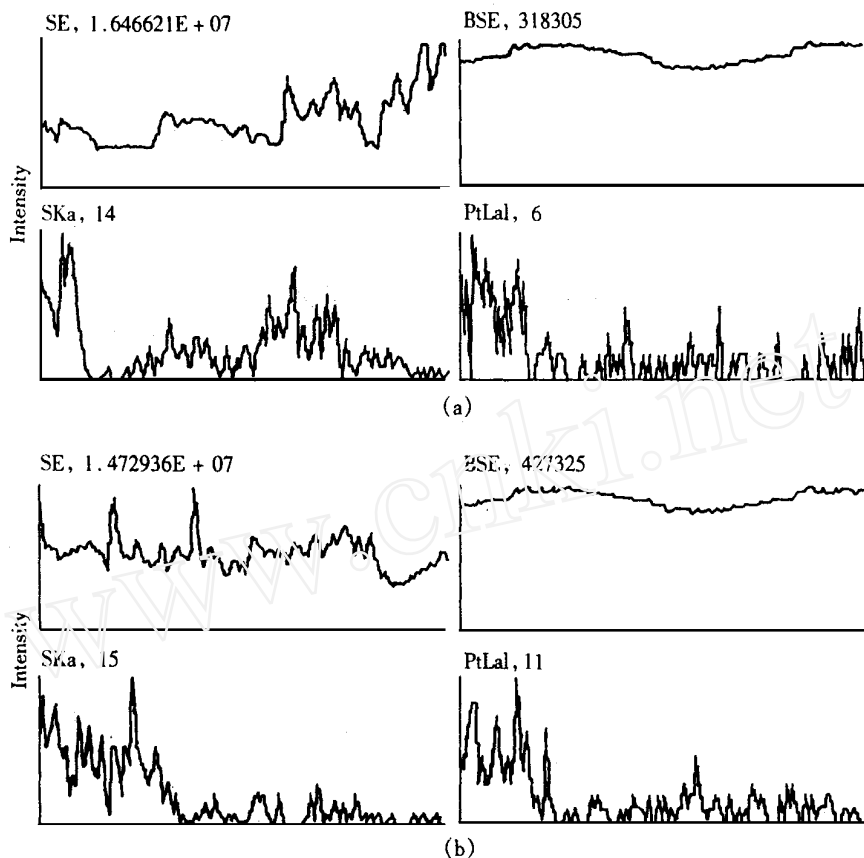


图 4 相应于电极横截面的 EDX 线形扫描分析硫和铂的图

Fig. 4 EDX linear analysis of sulfur and platinum for cross section of electrodes

(a) spray method (b) impregnate method

2.2 SEM 和 EDX 结果分析

电极的 SEM 和 EDX 线性扫描分析进一步说明了浸渍法比喷涂法和刷涂法所得 PEMFC 性能好的原因. 图 3(a)、(b) 分别是喷涂法和浸渍法电极横截面的 SEM 图, 图 4(a)、(b) 是对应于图 3 中电极横截面的 EDX 线性扫描分析催化剂铂和树脂在电极中的分布. SKa 是硫(即树脂中的硫)在电极中的分布图, PtLal 是铂(催化剂)在电极中的分布图, SE 和 BSE 是与仪器分析方法有关的曲线. 从硫的位置可知树脂浸入电极的深度. 铂的深度代表催化层的厚度. 由于刷涂法的硫分布图不规则, 均匀性太差, 因此没有给出相应图貌. 从图中可见, 催化层厚约 20 μm . 应当指出在传统的喷涂法中[图 4(a)], 树脂在电极中分布不均匀, 还远远超过了催化层而进入扩散层中, 电池运行时间稍长易使阴极被水淹没(flood), 且易堵塞疏水的气体通道, 对电池寿命有影响. 浸渍法[图 4(b)]和喷涂法的原理不同, 喷涂法是通过喷枪中气体的压力使树脂浸入催化层, 浸渍法因利用毛细作用, 可使树脂在电极中的分布相对比较均匀, 其深度几

乎和催化层深度相同,说明树脂与催化剂铂能充分接触,增加了反应面积,提高了催化剂利用率,因而电池性能较高。

2.3 循环伏安和 TEM 结果分析

利用循环伏安分析,结合 TEM 中催化剂平均颗粒大小可求出催化剂的利用率。CV 曲线的测试步骤为,将三合一电极夹在两极板之间,一面通入经过增湿的纯 H_2 ,另一面通入经过增湿的纯 Ar 气,将通入 H_2 的一侧同时与恒电位的参比电极和对电极接线柱相连接,这是因为 H_2/Pt 电极的极化很小,所以可同时作为参比电极和对电极。通 Ar 气的一侧与工作电极接线柱相连接。进行 TEM 测试时,取少量的 20 % Pt/C 催化剂于一小称量瓶中,加适量乙醇超声波振荡使分散均匀,然后将试样网浸入上述分散液中,取出,晾干,放入电镜室中抽真空测试。图 5 所示为制备电极所用的 John Mattheyd 20 % Pt/C 催化剂的 TEM 照片。



图 5 催化剂的 TEM 照片

Fig. 5 Transmission electron micrograph of catalyst

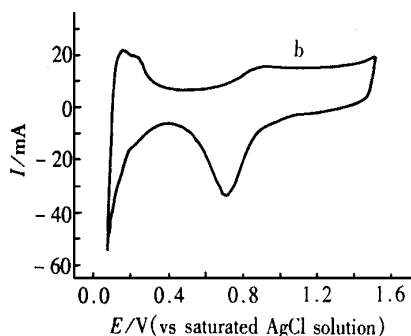
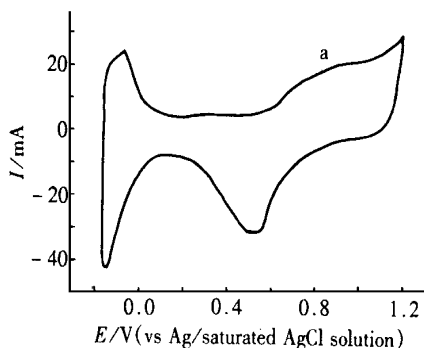


图 6 PEMFC 的循环伏安图(scan rate:20 mV/s)

Fig. 6 Cyclic voltammogram for PEMFC a impregnate method cell b spray method cell

其中大的圆球形颗粒为碳颗粒,从碳颗粒上看到很多直径约 1.5 ~ 3 nm 的铂颗粒。碳颗粒和铂颗粒的分布都比较均匀,照片中铂颗粒尺寸统计平均约 2.3 nm。单位质量的 Pt 颗粒的表面积可由以下公式得到^[11]:

$$S = 6 \times 10^4 / d$$

其中 d 是 Pt 颗粒的直径(单位: 10^{-1} nm), 为金属 Pt 的密度 (21.4 g/cm^3)。由此得 Pt 的理论表面积为: $122 \text{ cm}^2/\text{g}$ 。喷涂法电池的 C ~ V 曲线如图 6(b) 中曲线 1 所示,其 H 脱附峰的面积为 20.39 mC,假设单位面积 Pt 上 H 的电量为 $210 \mu\text{C/cm}^2$ ^[12],可得 Pt 的表面积为 97.11

cm^2/g ,与用 TEM 测得的催化剂中 Pt 颗粒的理论表面积 $122 \text{ cm}^2/\text{g}$ 相比,可求出 Pt 颗粒的利用率为:79.6%,浸渍法电池的 C-V 曲线如图 6(a) 中曲线 1 所示,其 H 脱附峰面积为 21.62 mC ,Pt 的表面积为 $102.96 \text{ cm}^2/\text{g}$,则 Pt 颗粒的利用率为:84.4%。后者比前者催化剂 Pt 的利用率高,与前面结果一致。

3 结 论

本文利用毛细作用,采用了一种简便的浸渍质子导体 Nafion 新方法:经 PEMFC 性能测试、EDX 线形扫描分析、循环伏安和 TEM 分析,这种新方法既能保证催化层具有疏水性(与 Wilson 的亲水电极相比),与传统的喷涂法比,又能使树脂在催化层中深度合适,且分布均匀,催化剂利用率高,PEMFC 性能好。

A New Method for Impregnating Nafion Solution into the Electrode of PEMFC

TANG Qian^{*}, HAN Ming, YI Bao-lian, LIN Zhi-yin

(Dalian Institute of Chemical Physics Chinese Academy of Science, Dalian 116023, China)

Abstract: We have developed a new method for impregnating Nafion solution into the catalyst layer of homemade hydrophobic electrode using capillary process. Those electrodes show better performance and higher utilization of catalyst (detected by CV and TEM) than traditional spray method in PEMFC. According to the results of SEM photograph and linear-analysis of sulfur and platinum for the electrode cross-section, we can conclude that the resin is uniform in the catalyst layer and has almost same depth as catalyst in the impregnated electrode. While in traditional method resin is not uniform in the catalyst layer and penetrates into the diffusion layer, cathode will be flooded in this condition.

Key words: PEMFC, Nafion, Impregnate method, Spray method, Performance of FC

References:

- [1] Appleby J A, Yeager E B. Solid polymer electrolyte fuel cells[J]. Energy, 1986, 11(1-2):137~152.
- [2] Ticianelli E A, Derouin C R, 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(2):275~295.
- [3] Ticianelli E A, Derouin C R, Redondo A, et al. Methods to advance technology of proton exchange membrane fuel cells[J]. J. Electrochem. Soc., 1988, 135(9):2209~2214.
- [4] Srinivasan S, Ticianelli E A, Derouin C R, et al. Advances in solid polymer electrolyte fuel cell technology

- with low platinum loading electrodes[J]. Journal of Power Sources. , 1988 , 22 :359~ 375.
- [5] Wilson M S , Gottesfeld S , Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes[J]. J. Appl. Electrochem. , 1992 , 22(1) :1 ~ 7.
- [6] 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(2) : L28 ~ L30.
- [7] Wilson M S. Solid polymer electrolyte membrane catalyst layer for fuel cells[P]. U. S. Pat , 5 ,211 ,984 (1993) , 5 ,234 ,777(1993) .
- [8] Sakai T , Takenaka H , Torikai E. Gas diffusion in the dried and hydrated Nafions[J].J. Electrochem. Soc. , 1986 , 133(1) :88 ~ 92.
- [9] Makoto Uchida , Yuka Aoyama , Nobuo Eda , et al. Investigation of the microstructure in the catalyst layer and effects of both perfluorosulfonate ionomer and PTFE-loaded carbon on the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells[J]. J. Electrochem. Soc. , 1995 , 142(12) :4 143 ~ 4 149.
- [10] Makoto Uchida , Yuko Aoyama , Nobuo Eda , et al. New preparation method for polymer-electrolyte fuel cells[J]. J. Electrochem. Soc. , 1995 , 142(2) :463 ~ 468.
- [11] Cheng Xiaoliang , Yi Baolian , Zhang Jingxin , et al. Influence of PTFE and Nafion on the utilized efficiency of Pt/ C catalysts in PEMFC[J]. Electrochemistry(Chinese) , 1999 , 5(2) :218 ~ 223.
- [12] Tamixhmani G , Dodelet J P , Guay D. Crystallite size effects of carbon-supported platinum on oxygen reduction in liquid acids[J]. J. Electronchem. Soc. , 1996 ,143(1) :18 ~ 23.