

文章编号: 1006-3471(2000)03-0317-07

质子交换膜燃料电池电极的 一种新的制备方法

邵志刚*, 衣宝廉, 韩明, 乔亚光, 刘浩, 于景荣

(中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023)

摘要: 提出一种新的电极制备方法,在薄层催化层电极制备中加入造孔剂,并使用喷涂方法,使质子交换膜燃料电池(PEMFC)电极中铂担量降到 0.02 mgPt/cm^2 . 与文献方法相比,新方法过程简单、成本低、易放大. 并通过实验得到电极的最佳组成为:催化剂:造孔剂:Nafion = 3:3:1. 采用此方法制备的电极(0.02 mgPt/cm^2)与 Nafion 115 膜组装成电池,单池工作电压为 0.7 V 时,每毫克铂可产生 20 A 的电流,每千瓦电池组仅需 72 mgPt .

关键词: 燃料电池,质子交换膜,电极,铂担量

中图分类号: TM 911.48

文献标识码: A

质子交换膜燃料电池(PEMFC)被认为是未来电动车、潜艇的最佳候选电源之一. 目前,其制备关键技术已经成熟,限制其商业化的最大障碍是制作成本太高. 包括电极、电解质膜和极板等3个方面. 降低电极制作成本,主要是降低电极的铂担量,提高催化剂利用率. 国际上在这方面进行了大量研究工作. 1990年,加拿大 Ballard 公司研制的第一代质子交换膜燃料电池 MK5 电池组,使用纯铂为催化剂,其电极铂担量为 4 mgPt/cm^2 [1]. 之后,人们用碳载铂代替纯铂,美国 E-TEK 公司已出品的电极,铂担量降到 0.4 mgPt/cm^2 ,但电极中铂的利用率仅为 $10 \sim 20\%$ [2,3]. 美国 Los Alamos 国家重点实验室开发出薄层电极制法,电极铂担量降到 0.12 mgPt/cm^2 [4],印度工作者又将电极铂担量降到 0.1 mgPt/cm^2 [5],铂利用率增大将近4倍. Taylor 及其同事利用电镀法制得 PEMFC 电极,铂担量降至 0.05 mgPt/cm^2 ,但没有报道电池性能[6]. 铂担量小于 0.05 mgPt/cm^2 的电极,还未见正式报道. 本文提出一种新的电极制备方法,使电极的铂担量降到 0.02 mgPt/cm^2 ,为进一步降低电极成本打下基础.

1 实验部分

1.1 催化剂的制法

使用碳载铂为催化剂,经甲醛还原法[7]制备而成,铂含量为 20% .

收稿日期:1999-09-15;修订日期:2000-2-17

* 通讯联系人

基金项目: 国家科技部“九五”重大攻关项目和中国科学院“九五”特别支持项目(98-A27)

1.2 膜电极三合一组件的制备方法

PEMFC 电极是一种多孔气体扩散电极,一般由扩散层和催化层组成.扩散层的作用在于支撑催化层、收集电流,并为电化学反应提供电子通道、气体通道和排水通道;催化层则是发生电化学反应场所,是电极的核心部分.

电极扩散层由碳纸制作,厚度为 0.33 mm.其制备方法为:首先将碳纸多次浸入聚四氟乙烯乳液 (PTFE) 中,对其作憎水处理,用称重法确定浸入的 PTFE 量.再将浸好 PTFE 的碳纸,置于温度为 330~340 烘箱内进行热处理,以将碳纸中含在 PTFE 里的表面活性剂除掉,同时使 PTFE 热熔结,并均匀分散在碳纸的纤维上,从而达到优良的憎水效果.由于碳纸表面坑凹不平,对制备的催化层有影响,需要再进行整平处理.工艺过程为:以水或水与乙醇作为溶剂,将碳黑与 PTFE 配成重量比为 1◇1 的溶液,用超声波震荡,混合均匀,将混合物转移到经憎水处理的碳纸上,使表面平整.

电极催化层由 Pt/C 催化剂、Nafion 溶液、造孔剂组成.其制备工艺^[8]为:将上述三种混合物按一定比例分散在乙醇的水溶液中,搅拌,超声波混合均匀后,加入 0.5 mol/L NaOH 水溶液,使 Nafion 中的 H⁺ 转化为 Na⁺ 型,然后用喷枪将混合液喷涂到一张 PTFE 膜上,在真空烘箱中 70 干燥 1 h.再把两张带有催化层的 PTFE 膜与一张已钠型化的 Nafion 膜在 180 左右、5~9 MPa 条件下,热压 1 min,得到一个由电极催化层和电解质膜构成的三合一组件.然后在 0.5 mol/L H₂SO₄ 中重新质子化.

最后,用两个制备好的扩散层与经过质子化处理的膜电极催化层三合一组件组装成单电池.催化层制备过程中,为使电极催化剂计量准确,每次在 PTFE 膜上制备 100 cm² 的催化层,

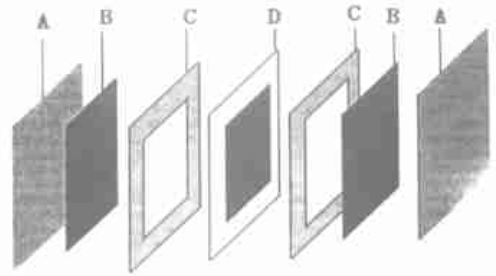


图 1 质子交换膜燃料电池组装图

Fig. 1 Schematic diagram of the PEMFC structure

- A. Stainless steel block
- B. Carbon paper
- C. Teflon gasket
- D. Membrane and electrode catalyst layer assembly

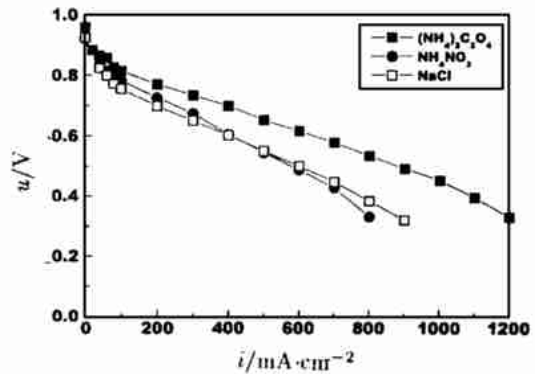


图 2 不同类型造孔剂制备的电极的电压~电流密度关系曲线

Fig. 2 Cell Voltage ~ current density curves of electrodes with different pore forming substances

(Platinum loading of the electrodes 0.02 maPtcm⁻², Nafion 115 membrane at 80 , H₂/O₂ pressure of 0.3/0.3 MPa)

然后裁取其中 10 cm^2 , 制成有效面积为 5 cm^2 的小电池.

1.3 工艺流程

工艺流程图见文献[9]. 当 PEMFC 工作时, 氢气和氧气经减压后通过各自的增湿器增湿后进入电池, 电化学反应产物水随着尾气排出电池, 尾气经冷却、气水分离后排放, 水经收集后排放. 电池和两个增湿器的温度分别由温度自动控制器控制, 外电路系统接可变电阻器以控制电流输出. 当电池稳定运行两天后, 开始记录数据. 电池温度控制为 80°C , 氢氧气增湿温度为 85°C , 氢氧气体的流量为电池以 1 A/cm^2 放电时化学计量的 3 倍.

电池的结构如图 1 所示, 将膜电极催化层三合一组件的两侧各放一张经 PTFE 处理过的碳纸作扩散层, 密封垫片为聚四氟乙稀垫片或橡胶垫片, 两块极板为不锈钢板.

1.4 SEM 电镜分析

用 JEM-1200EX 型号的扫描电镜测量电极的催化层表面.

2 结果与讨论

电极催化层是电极的核心部件, 是电极反应进行的区域, 制作高性能的电池关键在于构造一个有效面积大的催化层. 目前, 电极催化层一般有两种制法: 一是经典的疏水电极催化层制备方法, 催化层由 Pt/C 催化剂、PTFE 及质子导体聚合物如 Nafion 组成, 厚度一般在几十微米左右. 由于催化层较厚, 催化剂的利用率很低, 一般为 10% 左右^[2]. 另一为美国 Wilson 等人开发的薄层亲水电极催化层制备方法. 催化层由电催化剂和 Nafion 溶液组成. 因采用 Nafion 溶液作为粘接剂, 催化层与膜结合更紧密, 质子导电性更好, 可以减少催化剂的使用量. 但在电极制备中采用甘油作溶剂, 甘油难挥发, 易残留在电极中, 影响电池性能; 况且电极制备过程复杂、耗时, 成本高. 对此, 我

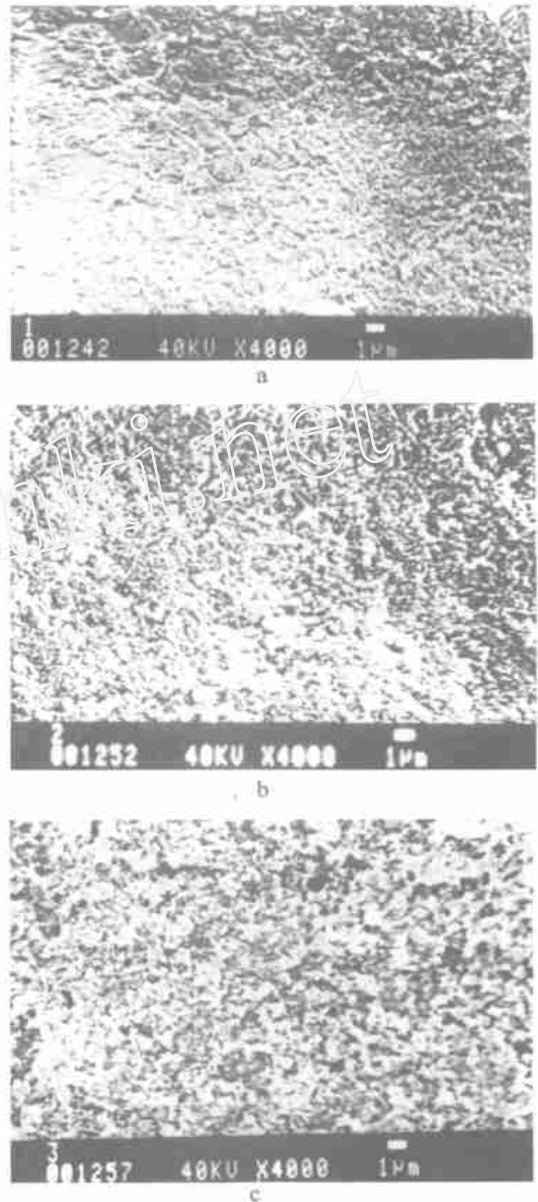


图3 采用不同造孔剂制备的电极催化层表面的 SEM 电镜图

Fig. 3 Scanning electron micrograph of the active layers surface of the electrodes with different pore forming substances
pore forming substances: a) NaCl b) HN_4NO_3
c) $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$

们改用乙醇水溶液作为溶剂,并在电极制备过程中加入造孔剂,采用喷枪喷涂的方法制备催化层,制成的电极铂担量可以降到 0.02 mg/cm^2 ,与 Wilson 等人的方法相比,新方法简便、易放大,成本低,耗时少。

2.1 造孔剂对电极性能的影响

催化层中的造孔剂的主要作用是反应气体和水提供通道.采用不同造孔剂,其电池的性能即有很大差异.图 2 与图 3 分别示出采用不同的造孔剂在相同的操作条件下测得的电压~电流密度关系曲线及相应的电极表面催化层的 SEM 镜片.从图 2 可见,以 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 作为造孔剂时,电池性能最好,其原因可能与催化层内造孔剂分解形成的孔径有关. NaCl 为可溶性造孔剂,以其制备的电极不仅催化层表面的孔径大,而且局部地方还可以看到催化层下面的质子交换膜(见图 3a);而由于 NH_4NO_3 的分解温度(210°C)较高,以其为造孔剂制备的电极,其催化层表面的孔径则较小(图 3b); $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的分解温度仅 70°C .以其为造孔剂制备的电极所得催化层表面的孔径界于上述两者之间,适合于电极反应。

电极中造孔剂含量越低,制成的电极的孔隙率越小,反应气和水的传递越受到限制;而造孔剂含量高,则孔隙率较大,催化层增厚,电子传递的阻力增大,水的传递受到限制,因此造孔剂含量存在一个最佳值.图 4 示出以不同含量的草酸铵为造孔剂时的电压~电流密度关系曲线.表明当碳载铂催化剂含量和草酸铵含量比为 1:1 时,电池性能最好。

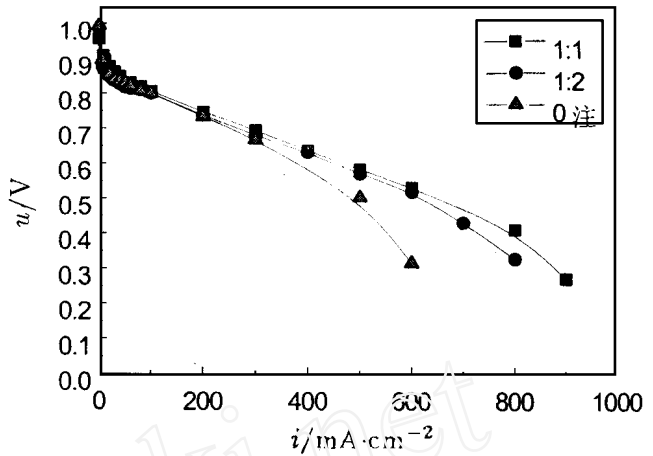


图 4 不同含量的造孔剂制备电极的电池电压~电流密度关系曲线

Fig. 4 Cell Voltage ~ current density curves of electrodes with different pore forming substances contents (Platinum loading of the electrodes 0.06 mgPtcm^{-2} , Nafion 115 membrane at 80°C , H_2/O_2 pressure of $0.3/0.3 \text{ MPa}$) (The ratio value is the weight of Pt/C catalyst : weight of $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$)

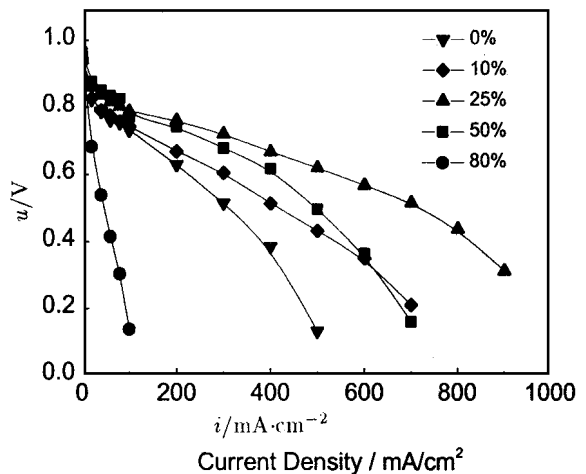


图 5 催化层中具有不同 Nafion 含量的电极的电池电压~电流密度关系曲线

Fig. 5 Cell Voltage ~ current density curves of electrodes with different Nafion contents in the catalyst layer (Platinum loading of the electrodes 0.06 mgPtcm^{-2} , Nafion 115 membrane at 80°C , H_2/O_2 pressure of $0.3/0.3 \text{ MPa}$, pore forming substances: $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$)

2.2 催化层中 Nafion 含量对电极性能的影响

PEMFC 的电解质为固体聚合物,是非自由电解质,不能象液体电解质那样地浸入到电极催化层内,因而催化剂与电解质的接触面积小,电催化反应区域少,催化剂利用率低.为了增大电化学反应界面,如将质子导体(Nafion 溶液)浸入电极催化层内,即可起到类似于液体电解质的作用,增加质子通道.

在催化层内浸入聚合物电解质(Nafion)以扩大 PEMFC 电极的催化反应界面时,催化层内 Nafion 的含量和分布对电化学反应起着重要的作用,它不仅增大电极的活性面积,而且提高了催化剂的利用率,并促进质子通过微孔在催化层内的传递.但 Nafion 对电极还有相反的作用,它同时增大气体在催化层孔内的扩散阻力和电子传导阻力,Nafion 的加入量太多将会堵塞催化层中部分孔道,而加入量太少,则立体化效果较差.图 5 为催化层中 Nafion 含量不同时电池的极化曲线.从图中可知,Nafion 含量(Nafion 质量/(Pt/C 质量 + Nafion 质量))为 25 % 时,电池的性能最好.

2.3 自制低铂电极和 E-TEK 电极性能的比较

美国 E-TEK 公司生产的 E-TEK 电极,起初应用于磷酸燃料电池,后逐步应用于质子交换膜燃料电池,其铂担量为 0.4 mg/cm^2 的电极已经实现了商业化生产.图 6 给出了自制电极与美国 E-TEK 公司电极性能之比较,其铂担量分别为 0.02 mg/cm^2 和 0.4 mg/cm^2 ,氢氧气操作压力 $0.3/0.5 \text{ MPa}$,电池温度 80

,氢氧气增湿温度为 85 . 由图可以看出,在输出电压 900 mV 时,自制低铂电极和 E-TEK

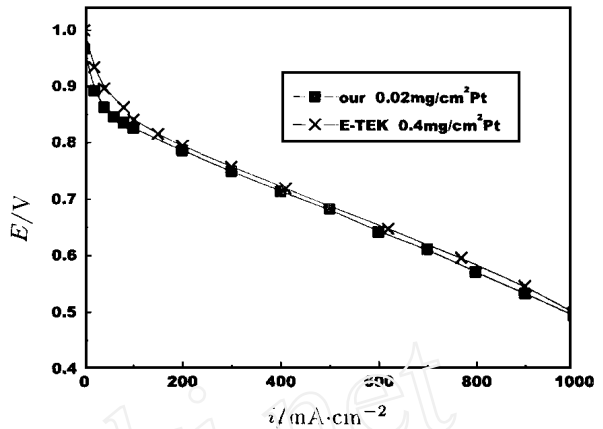


图 6 自制低铂电极与 E-TEK 电极性能的比较

Fig. 6 Polarization curves on the E-TEK electrodes and the ultra-low platinum loading electrodes ($0.02 \text{ mg-Ptcm}^{-2}$), using Nafion 115 membrane at 80 , H_2/O_2 pressure of $0.3/0.5 \text{ MPa}$.

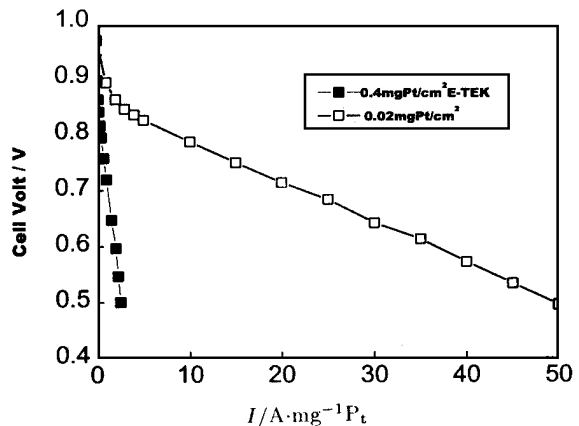


图 7 自制低铂电极和 E-TEK 电极中铂催化剂活性比较

Fig. 7 Comparison of the specific activity of the catalyst between the E-TEK electrodes and the ultra-low platinum loading electrodes (0.02 mgPtcm^{-2}), using Nafion 115 membrane at 80 , H_2/O_2 pressure of $0.3/0.5 \text{ MPa}$.

电极的电流密度分别为 20 mA/cm^2 和 40 mA/cm^2 , 后两者是前者的两倍, 这是因为自制低铂担量电极的实际反应区域比 E-TEK 电极的要小. 而在大电流密度下, 二者的性能极为接近, 说明此际二者的催化活性相近, 但自制电极的催化剂铂担量为 E-TEK 电极的 $1/20$, 因此前者的催化剂利用率大约是 E-TEK 电极的 20 倍.

图 7 为自制低铂电极和 E-TEK 电极中催化剂活性的比较. 自制低铂电极中电极铂担量仅为 0.02 mg/tcm^{-2} , 但它在 0.7 V 时能够达到 20 A/mgPt , 依此推算, 1 千瓦 PEMFC 电池组仅需要 72 mgPt .

3 结 论

1) 采用本文方法制备的 PEMFC 电极, 使电极中铂担量降到 0.02 mgPt/cm^2 , 并具有良好的电池性能. 与传统方法相比, 新方法操作简单、成本低、容易放大.

2) 电极制备中加入造孔剂, 各造孔剂对电池性能的影响为 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 > \text{NaCl} > \text{NH}_4\text{NO}_3$.

3). 电极的较优化组成为: 催化剂: 造孔剂: Nafion = 3:3:1.

4) 自制低铂电极的催化剂比活性远远大于 E-TEK 公司电极, 采用新方法制备的 0.02 mgPt/cm^2 的电极与 Nafion 115 膜组装的电池, 单池工作电压为 0.7 V 时, 每毫克铂可产生 20 A 的电流, 每千瓦电池组仅需 72 mgPt .

A New Method for the Preparation of the Electrodes with Very Low Platinum Loading Used in Proton Exchange Membrane Fuel Cell

SHAO Zhi-gang^{*}, YI Bao-lian, HAN Ming

QIAO Ya-guang, LIU Hao, YU Jing-rong

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

Abstract: Research and development on low platinum loading electrode is very important in reducing the cost of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) stack. This paper has put forward a new method to prepare the electrode of PEMFC. The pore forming substances were used in this method. The low platinum loading electrodes (0.02 mgPt/cm^2) have already been prepared with the method. Compared with the traditional method, the new method is simple, cheap, and easy to scale up. The superior composition of the electrodes is catalyst: pore forming substance:

Nafion = 3 ◇3 ◇1. The performance of a single cell using this kind of electrodes and Nafion 115 membrane can reach 500 mA/cm² at 0.7 V with 0.5 MPa H₂/O₂ operated at 80 . If this kind of electrodes and Nafion 115 membrane are made up fuel cell stacks , the platinum loading per kW only needs 72mg.

Key words Fuel cell , Proton-exchange Membrane , Electrode , Platinum loading

References :

- [1] Prater K. the renaissance of the solid polymer fuel cell[J]. J. Power sources , 1990 , 29:239~ 250.
- [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 cell[J]. J Electroanal Chem , 1988 , 251 :275~ 295.
- [3] Srinivasan S. , Velev O. A. , Parthasarathy A. , etc. High energy efficiency and high power density proton exchange membrane fuel cells-electrode kinetics and mass transport[J]. J. Power Sources , 1991 , 36:299 ~ 320.
- [4] Wilson M. S. , Gottesfeld S. Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes[J]. J. Appl. Electrochem. , 1992 , 22 :1 ~ 7.
- [5] G. Sasi Kumar , M. Raja and S. Parthasarathy. High performance electrodes with very low platinum loading for polymer electrolyte cells[J]. Electrochimica Acta , 1995 , 40:285~ 290.
- [6] Taylor E. J. , Anderson E. B. and Vilambi N. R. K. Preparation of high-platinum-utilization gas diffusion electrodes for proton-exchange-membrane fuel cells[J]. J. Electrochem. Soc. , 1992 , 139 :L 45 :L 46.
- [7] Lin Zhiyin , Yi Baolian. A new method for preparation the Pt/C catalyst used in FC[P]. Chinese Patent , Apply number :99 112 700. 5
- [8] Shao Zhigang , Yi Baolian. Process for manufacturing a membrane & electrode assembly (MEA) with a thin hydrophobic catalyst layer[P]. Chinese Patent , Appl. No. :99 112 826. 5
- [9] Yu Jingrong , Yi Baolian , Han Ming , etc. High performance proton exchange membrane fuel cells[J]. Electrochemistry(Chinese) , 1999 , 5 :448-454.