

研究简报 ·

燃料电池电极制作方法的研究

顾 军* 隋 升 李光强 隋智通

(东北大学 材料与冶金学院 沈阳 110006)

对燃料电池,性能良好的催化剂至关重要,它决定着大电流密度放电时的性能、成本和运行寿命^[1].但因电极上的反应是气、液、固三相反应,所以必须制备出高效的、结构合理的气体电极^[2~3],减小气相、液相传质阻力,提高三相接触性能,降低电极极化. K. Mund 等^[4~5]所制作的电极,气体扩散距离长,溶解气体的扩散电阻大. R. P. Iczkowski 等人^[6]用 PTFE (polytetrafluoroethylene, 聚四氟乙烯)作疏水剂,在整个气体反应层制成气体扩散通道,改善了电极性能. 后来, S. Motoo 等人^[7]提出了制作气体网络通道的方法,更加缩短了气体扩散距离,提高了电极性能. 以上方法所使用的 PTFE 浮液价格较贵,且 PTFE 颗粒不易粘接到催化剂颗粒的表面,不能形成有效的气孔和气液界面,不能控制电极的孔隙率,所以提出了制作电极的另一种方法^[8]. 但在辊压催化剂和 PTFE 混合物粉末时,所需压力高,易形成层状结构,增加隔膜电阻,不利于气体的扩散^[9];混合物粉末进入辊隙的速度难以控制,催化剂片不均匀;这种制法重复性差,不利于大规模生产^[10]. 所以本文提出一种新的电极制作方法,得到高效的气体扩散电极,在碱性介质中测试了氢电极的电化学性能. 这种电极还可用于磷酸型及高分子燃料电池.

1 实验方法

1.1 催化剂制备

采用共沉淀法,将 Pd、Ni 的硝酸盐溶液、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与活性炭(粒度约 $10\ \mu\text{m}$ 左右)混合在一起,高速搅拌 0.5 小时,用 KOH 将溶液调节为中性. 甲醛为还原剂,分三个阶段以不同的速度滴入混合悬浮液中,再继续搅拌约 1 小时. 经过滤、洗涤、烘干后,作催化剂粉.

1.2 电极制作

(1) 乙炔黑和 PTFE 以一定比例混合,在高速球磨机中研磨约 0.5 小时后,加入催化剂粉末研磨约 1 小时,得催化剂混合物.

(2) 聚乙二醇为表面活性剂,与催化剂混合物混合,搅拌约 0.5 小时,加入少量蒸馏水,待

本文 1998-10-07 收到,1998-12-28 收到修改稿; 中科院金属腐蚀与防护研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室资助课题

* 通讯联系人

出现胶体后停止搅拌.表面活性剂起到浸润催化剂混合物的作用^[10].

(3)将所得的胶体倒入漏斗,真空抽滤,将滤饼置于空气中于 95 °C 干燥约 2 小时.

(4) 60wt % Na₂SO₄ 和 PTFE 乳液混合,用无水乙醇分散,于 90 °C 水浴中加热并搅拌,将团状物辊压成薄膜,即防水透气膜^[11],裁剪成一定大小,待用.

(5) 不锈钢网(80 目)为集流网,处理后裁剪成一定大小.将不锈钢网和防水透气膜依次置于干燥后的滤饼上.然后辊压成型,调节辊间距,反复压制成一定厚度的电极.

1.3 性能测试

以 Hg/HgO (电解质为 7 mol/L KOH 溶液) 为参比电极, Pt 片为辅助电极,测试电极一侧通入氢气为反应气体,采用三电极体系,用 1286 电化学界面 (Solartron, Schlumberger) 进行极化曲线的测量,用恒电位阶跃法测定电极的电化学表面积,测试温度为 20 °C.

2 结果和讨论

2.1 电极结构分析

先将乙炔黑和 PTFE 粉混合研磨,得到微小、分散的颗粒,再加入催化剂,经高速研磨之后,变成细微颗粒,以利相互接触.由于高速运动,产生剪切应力,PTFE 微粒因相互摩擦发热而软化,并粘附于催化剂外表面,并使催化剂颗粒相互粘接.由于 PTFE 是疏水性的,在电极上形成大量均匀气孔,便于气体扩散.同时,催化剂颗粒是亲水性的,它们之间有极微小的孔道,电解质会通过毛细吸附在孔道内形成大量的薄液膜,均匀地分布在电极上,缩短了气体在液相中的扩散距离.本实验控制电极上 Pt 的载量为 0.5 mg/cm²,PTFE 不加乙炔黑,制成电极后以 7 mol/L KOH 为电解质,在 20 °C 进行测试,结果如图 1 所示,与用其它方法制成的电极^[11]相比,极化过电位低.

2.2 乙炔黑含量以电极性能的影响

控制电极上 Pt 载量为 0.5 mg/cm²,PTFE 的质量含量为 5 wt %,催化剂与乙炔黑质量比分别为 20/1、20/2、20/3、20/4,做成电极后,测量其极化曲线,由图 2 可以看

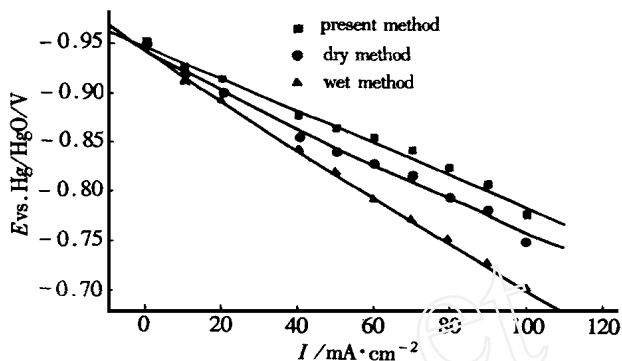


图 1 本文方法与湿法和干法的性能比较

Fig. 1 Property of the full cell electrodes made by this using present method compared with that by wet and dry method

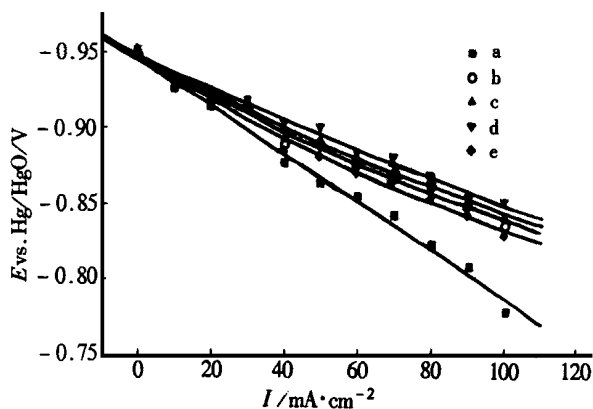


图 2 乙炔黑含量对电极性能的影响

Fig. 2 The effect of ethyne black on electrode properties
The ratio of the catalysts to ethyne black is (a) 20/0, (b) 20/1, (c) 20/2, (d) 20/3 (e) 20/4

出,当电极中不加乙炔黑时,电极的极化大,性能最差;当催化剂与乙炔黑的质量比为 20:3 时,电极性能提高很多.由于乙炔黑是疏水性的,它可使催化剂膜内形成微小气体孔道,减小气体的气相扩散阻力,有利于形成三相反应界面.同时,乙炔黑具有良好的导电性,优于不导电的 PTFE,减小了电极的欧姆极化,提高了电极性能.

此外,还测量了电极的电化学比表面积,结果表明当催化剂与乙炔黑的质量比值为 20:3 时,电极的电化学比表面积为 $4.9 \text{ m}^2/\text{cm}^2$ 催化剂膜,与其他乙炔黑含量相比,达到最大(图略),这与其电化学性能恰相一致.

2.3 PTFE 含量对电极性能的影响

聚四氟乙烯(PTFE)既是一种粘接剂,又是疏水性物质,能使电极形成微小气孔.由于 PTFE 不导电,若其含量过高,电极的欧姆极化将会增大;若含量过少,催化剂颗粒粘接差,电极不易成型,并且气孔会变少,不利于气体在电极上的扩散.为此,须要适宜控制催化剂膜中 PTFE 的含量.现依上述讨论,控制催化剂与乙炔黑的质量比为 20:3,同样采用极化曲线测定方法研究催化剂膜中 PTFE 含量对电极性能的影响,结果表明当 PTFE 含量为 10 wt % 时,电极的电化学性能最好(图略).其相对应电化学比表面积为 $4.87 \text{ m}^2/\text{cm}^2$. 与其他的 PTFE 含量相比,也达到最大.

2.4 电极稳定性实验

实验控制电流为 $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$,恒温 20°C ,考察了氢电极的稳定性.由图 3 可见,一个月中,电极的电极电位变化不大,稳定性很好.

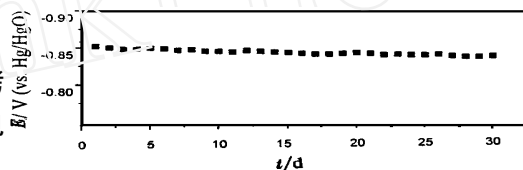


图3 氢电极的稳定性

Fig. 3 The stability of hydrogen electrode

3 结 论

为了改善燃料电池电极的结构,本文提出了一种新的电极制作方法:将催化剂粉末和 PTFE

粉末、乙炔黑混合在一起充分研磨,用聚乙二醇将这种混合物制备成胶体状,过滤、烘干后与防水透气膜、集流网一起辗压成薄膜,得气体扩散电极,用于碱性、磷酸型及高分子燃料电池的阴、阳两极,稳定性很好.研究得出:当电极上催化剂和乙炔黑的质量比为 20:3 时、PTFE 的含量为 10 wt % 时,电极的性能最佳.

Studies on Methods of Fuel Cells Electrodes Preparation

Gu Jun* Sui Sheng Li Guangqiang Sui Zhitong

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern Univ., Shenyang 110006)

Abstract In fuel cells, the structure of electrodes is an important factor which effect the cell performance. To improve the structure and the performance of electrodes, a new method of

providing fuel cell electrodes is proposed in this paper. PTFE(polytetrafluoroethylene) and ethyne black was ground for about half an hour in a high-speed grinder ,then the catalyst was added into the grinder and milled for an hour. This milled catalyst was transferred into a mixer followed by the addition of surface-active agent. After a suspension was formed ,it was filtered under vacuum condition. Then a thin uniform filter-cake of the catalyst was formed ,which was rolled together with a current-collecting mesh and a gas-ventilating film. Finally ,the gas-difusion electrode of fuel cells was obtanied. The polarization property of the hydrogen electrode has been measured ,where the Hg/ HgO was used as reference electrode. And the effect of hydrophobic ethyne black and PTFE on electrodes in fuel cells was investigated.

Key words Fuel cell , Gas-diffusion electrode , Polarization

References

- 1 Stonehart P ,Ross P N. The use of porous electrodes to obtain kinetic rate constants for rapid reactions and adsorption isotherms of poisons. *Electrochim. Acta.* 1976 ,21 :441
- 2 Srinivasan S ,Hurwitz H D ,Bockris J O 'M. Fundamental equations of electrochemical kinetics at porous gas-difusion electrodes. *J. Chem. Phys.* 1967 ,46 :3 108
- 3 Srinivasan S ,Hurwitz H D. Theory of a thin film model of porous gas-diffusion electrodes. *Electrochim. Acta.* 1967 ,12 :495
- 4 Mund K ,Sturm F V. Degree of utilization and specific effective surface area of electrocatalysts in porous electrodes. *Electrochim. Acta.* 1975 ,20 :463
- 5 Gner J ,Hunter C. Model of a hydrogen-air fuel cell with alkaline electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* 1969 ,116 :1 124
- 6 Iczkowski R P ,Cutlip M B. Voltage losses in fuel cell cathode. *J. Electrochem. Soc.* 1980 ,127 :1 433
- 7 Motoo S ,Watanabe M ,Furuya N. Gas diffusion electrode of high performance. *J. Electroanal. Chem.* 1984 ,160 : 351
- 8 Winsel A ,Fuhrer O ,Ruthling K et al. Eloflux fuel cells and electrolysis cells. *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* 1990 , 94 :926
- 9 Jensiet W ,Khalil A ,Wendt H. Material properties and processing in the production of fuel cell components. *J. Appl. Electrochem.* 1990 ,20 :893
- 10 Sleem-Ur-Rahman ,Al-Saleh M A ,Al-Zakri A S et al. Preparation of Raney-Ni gas diffusion electrode by filtration method for alkaline fuel cells. *J. Appl. Electrochem.* 1997 ,27 :215
- 11 关春宏. 碱性燃料电池氢电极及单体研究 :[学位论文]. 哈尔滨 :哈尔滨工程大学化工系 ,1996