

· 研究简报 ·

Pt/C 气体扩散电极制备方法的探索^①

马 永 林

(青海教育学院, 青海, 西宁 810008)

以Pt/C为电催化剂的气体扩散电极的制备方法是直接影响该电极电化学性能的重要因素。一般的制备方法是基于将Pt/C电催化剂和聚四氟乙烯以及某些有机物或表面活性剂的糊状物涂布处理在润湿过的孔状支撑物上。然而,不同的制备方法各有利弊。滚动法较为简单,但制备出的电催化剂层上总有裂缝^[1],因而直接影响电极的使用周期;筛印法^[2]和过滤转移法^[3]在制备过程中需添加异丙醇等有机物以调节絮凝过程,此外,这两种方法都无法准确控制电极中电催化剂贵金属的负载量;云室法和压烧结法^[4]的结合不仅需用流动床和真空装置等复杂的设备,而且制备过程中,电催化剂层很容易粘着于加热器的金属板上而损坏;直接热分解法^[5]的程序并不复杂,但制备出的气体扩散电极的稳定性尚需进一步探讨和证实,至于锥形涂盖法、直接热压法和喷涂法等利弊兹不赘述。

本文提出一种制备Pt/C电催化剂和用滚动与热压结合的方法制备气体扩散电极,并对所制得的气体扩散电极的电化学性能进行测试和对比评价。

1 实 验

1.1 Pt/C电催化剂的制备

将10~20 g Vulcan XC-72型碳黑溶于含冰醋酸的蒸馏水中,并在不断搅拌的过程中加入含有二乙基铵的四氯化铂溶液,然后在此混合液中逐渐加入5%的甲酸溶液,同时将该混合液加热到约100℃左右并保持20~40 min,再逐渐冷至室温。将所得浆液过滤、冲洗,然后将滤饼在烘箱中干燥约20 h后,再用研磨机磨成细粉。所得Pt/C电催化剂中含重量百分之十的铂。

1.2 气体扩散电极的制备

将上述Pt/C电催化剂溶于蒸馏水中并搅拌均匀,加入水溶性聚四氟乙烯(Teflon 30-N, DuPont),然后将所产生的絮状物用滚动法分散到经过润湿处理过的碳纸(TGP-H-120, Toray)表面,形成均匀的、厚度≤1.0 mm的电催化剂层,同时,将作为衬垫物的一种无机粉状物均匀地分散在一片不锈钢板上,将仍然潮湿的电催化剂层平放在衬垫物上,再于碳纸背面上放一片同样的不锈钢板,将钢板及其夹在钢板中间的电极共同固定后,置于120~170℃的炉中加热

① 本文1995-06-23收到,1995-09-27收到修改稿

10~20 min, 上述过程若用热压机处理效果更佳. 取出电极后再将电极单独放置在350~380 °C炉中, 在惰性气体气氛中烧结15~30 min, 待电极冷却后, 用手动油压机在2吨压力下 $\Delta t=7$ min, 所得气体扩散电极中铂的负载量为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, Pt/C电催化剂层的厚度 $\leq 1.0 \text{ mm}$.

1.3 电极的电化学性能测试

气体扩散电极被处理成圆形状, 其面积 1.1 cm^2 暴露给燃料气体, 面积 0.28 cm^2 面临磷酸电解质. 图1 示出氧电极测试装置, 以金属铂片为对电极, 可逆氢电极作为参比电极. 整个装置放置在150 °C的恒温炉中. 用动电势扫描测定氧还原反应极化曲线(扫速 1 mV/sec .)所用的恒电势仪是AUTOLAB(eco chemie, Holland). 并通过示波器(Dso 1602, Gould Electronic Ltd.)应用电流中断技术校正电动势的内阻*iR*. 氢气和氧气通过气流阀和流量表控制. 实验数据由IBM计算机处理.

2 结果和讨论

2.1 SEM 结果

图2 是所制备的气体扩散电极的SEM 如图, 气体扩散电极的平均孔度和平均烧结粒度都很小而且均匀, 聚四氟乙烯均匀地分布在电极的结构中.

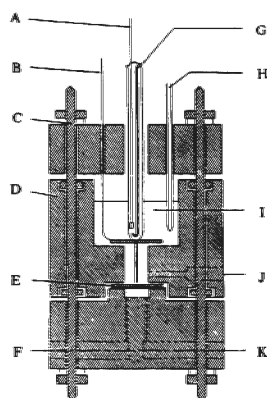


图1 氧电极测试结构图

A. 标准氢电极 B. 对电极 C. 固定螺栓 D. 聚四氟乙烯 E. 工作电极 F. 电流集纳导出线 G. 标准氢电极氢气入口 H. 热电偶 I. 磷酸电解质 J. 通气搅拌口 K. 燃料气入口

Fig. 1 Schematic diagram of measuring oxygen electrode

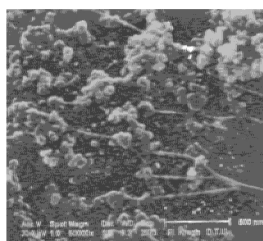


图2 制备的气体扩散电极的SEM照片

Fig. 2 SEM photograph of manufacturing gas-diffusion electrode

2.2 电极的电化学性能

用两种气体扩散电极进行极化测试并作对比. 电极A为美国Giner公司产品; 电极B是按上述方法制备的. 此两种电极在制备中, 所用Pt/C电催化剂均含10%的Pt, 电催化剂载体型号以及制备中的成品(电极)Pt的负载量均为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, 并含40%聚四氟乙烯, 因两者的技术数据基本相同, 所以相应的电化学性能存在着可比性.

图3是浓磷酸为电解质并在 150°C 的条件下, 两种气体扩散电极在氧气还原反应时的极化曲线, 由图可知, 电极B具有较低的过电势, 从而表现出较高的电化学活性. 当电流密度为 0.20 A/cm^2 时, 电极B和A的过电势(已除去内阻 iR 并相对于标准氢电极, 下同)分别为 0.188 V 和 0.25 V ; 而当电流密度达到 2.80 A/cm^2 时, B和A的过电势分别达到 0.34 V 和 0.42 V .

田昭武等^[6,7]在气体扩散电极理论研究方面曾建立了“不平整液膜模型”并从理论和实验两方面对极化曲线直线段的重要意义以及影响因素进行了创造性的探索. 本工作与其它制备电催化剂及气体扩散电极的方法相比, 一方面所制备的Pt/C电催化剂的组成纯度高、无污染, 提高了电催化剂的活性, 另一方面, 用滚动与热压相结合的电极制备工艺, 不仅简化了制备程序和方法, 也无需复杂的设备, 且能有效地控制电催化剂层的厚度等结构因素, 以上两点, 均有利于氧还原的过电势下降, 实验结果表明, 本文提供的方法制备Pt/C气体扩散电极即可有效地提高其电化学性能.

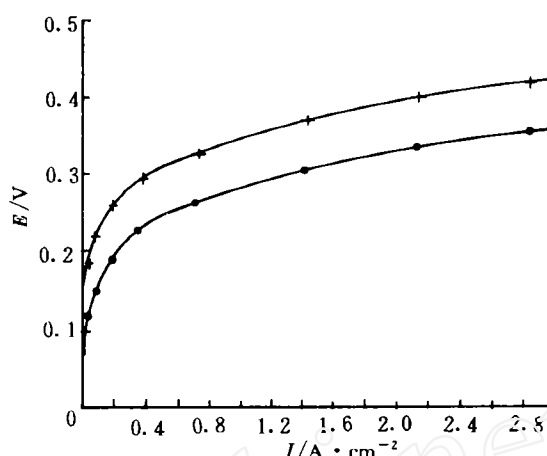


图3 氧电极的阴极极化曲线

Fig. 3 Cathodic polarization curves of the electrodes for oxygen reduction

Study on the Manufacture of Pt/C Gas-diffusion Electrodes

Ma YongLin

(Qinghai Education College, Qinghai, Xining 810008)

Abstract The various methods of manufacturing gas-diffusion electrodes are reviewed and a new method of preparing the Pt/C electrocatalyst and the gas-diffusion electrodes is explored in this paper. The electrochemical performance of resulting electrodes in concentrated phosphoric acid for oxygen reduction at 150°C are compared with the commercial electrode which purchased from Giner Inc. (U. S. A.). The results show that the performance of the Pt/C electrodes which manufactured by

the method in this paper has been greatly improved. Therefore, a fuel cell using such electrodes has high industrial value.

Key words Phosphoric acid fuel cell, Electrocatalyst, Manufacturing Pt/C gas-diffusion electrodes, Oxygen reduction

References

- 1 Kemp F S et al. U. S. Pat. 3857737. 1974
- 2 Giordano N, Passalacqua E et al. Morphological characteristics of PTFE bonded gas-diffusion electrodes. *Electrochimica Acta*, 1991, 36(5/6):1 049
- 3 Bregoli J et al. U. S. Pat. 4810594. 1989
- 4 Goller et al. U. S. Pat. 4287232. 1981
- 5 马永林. 直接热分解法制备磷酸燃料电池的气体扩散电极. 青海化工, 1994, 48(1):4
- 6 田昭武, 林祖赓, 尤金跨. 多孔电极极化理论. 中国科学, 1981, 5:581
- 7 田昭武, 林祖赓, 尤金跨. Chinese Pat. CN1039506A(1989)

www.cnki.net