

PEMFC 膜电极制作工艺的研究*

胡 涛** 王守绪 郑重德

(电子科技大学应用化学系 成都 610054)

【摘要】 提出了新的膜电极结构模式——双网络 Nafion 被覆膜电极。该模型的催化剂由具有高气体扩散率的薄层 Nafion 被覆 Pt/C 催化剂网络与具有高质子传导率的厚层 Nafion 被覆碳黑电解质网络互联套构而成。通过优化 PEMFC 膜电极制作工艺条件,制得了活性面积 5 cm^2 , Pt 载量 0.1 mg/cm^2 的双网络膜电极。

关键词 燃料电池; 质子交换膜燃料电池; 双网络膜电极; 制作

中图分类号 TM911.4

燃料电池是通过化学反应将化学能直接连续转化为电能的高效洁净的发电系统,预计到2017年将有30%的电力由燃料电池供给^[1]。由于质子交换膜燃料电池 PEMFC(Proton Exchange Membrane Fuel Cell)具有运行温度低、比能量高、水热管理容易、启动快、寿命长等特点,近年来引起了各国研究者的重视。PEMFC 在60年代被美国用于“Gemini”、“阿波罗”及航天飞机的动力能源,但昂贵的结构材料和稳定性问题阻滞了其发展。直到80年代, Nafion 膜(全氟磺酸质子交换膜)的采用使 PEMFC 的性能取得了突破性进展。目前,该技术在电动汽车、军用潜艇、航空航天以及城市洁净的发电系统等方面都取得了很大的进展。如欧、美、加、日等国相继研制出 PEMFC 公共汽车、小客车和小汽车样车,洁净的 PEMFC 汽车成为取代传统内燃机汽车、降低能源消耗及控制环境污染的最佳选择^[2]。而 PEMFC 潜艇因其噪音低、红外信号弱、机动灵活,具有极强的“隐形”作战能力,成为继传统的柴油机潜艇和核潜艇之后的第三代潜艇。在 PEMFC 的研究和制造中,电池的 electrochemical heart——膜电极的结构设计、材料制备、工艺优化等一直是 PEMFC 研究的技术关键,当前使用的膜电极是用 Nafion 质子交换聚合物溶液浸渍 Pt/C 多孔气体扩散电极,再热压到质子交换膜上形成膜电极,代替了早期直接将 Pt 黑与粘结剂微粒的混合物热压到质子交换膜上的方法。该方法扩展了膜电极的反应区域,因而提高了膜电极的性能与 Pt 利用率^[3]。1995年 Parthasarathy 等人采用喷涂浸渍法制得的催化层更薄、Pt 分布更均匀的膜电极, Pt 载量 0.1 mg/cm^2 ,其性能可以与 0.4 mg/cm^2 Pt 载量的膜电极相比拟^[4]。我国对 PEMFC 的研究也很重视,如中科院长春应用化学所在90年代初开始 PEMFC 研究,在 Pt/C 催化剂制备、表征与解析方面进行了大量工作^[5];中科院大连化物所从1995年开始全面开展了 PEMFC 研究^[6];清华大学、天津大学、北京理工大学、石油大学、天津电源研究所等均进行了 PEMFC 电池结构、电催化剂与电极制备工艺的研究。

1 双网络 PEMFC 膜电极结构研究

PEMFC 膜电极基本结构如图1所示。膜电极由气体扩散层、催化层和质子交换膜组成;扩散层由碳黑与 Teflon 构成,主要起防水作用;催化层由单一的 Nafion 溶液浸渍 Pt/C 催化剂和 Teflon 组成,提供反应活性中心。这种单网络膜电极易受催化层的气体渗透率和质子传导率的矛盾因素的制约,若 Nafion 被覆过厚会妨碍反应气体向 Pt 扩散。但如果 Nafion 被覆过薄,会降低催化层的质子传导率,因为电极反应中的 H^+ 必须通过质子交换膜的及时传导才能使电极反应得以继续。Watanabe 等人用旋转圆盘电极法研究 Nafion 被覆 Pt 电极的 Nafion 厚度对电催化 H_2 氧化和 O_2 还原反应的影响^[7],结果表明, Nafion 在 Pt 上有一个约 $2\text{ }\mu\text{m}$ 的临界厚度。当 Nafion 厚度超过 $2\text{ }\mu\text{m}$,

1999年6月10日收稿

* 四川省青年科技基金资助项目

** 女 35岁 硕士 副教授

电极反应速度将受到反应气体通过反应气体过 Nafion 被覆层向 Pt 扩散步骤的控制。由于目前 PEMFC 膜电极催化层中 Pt/C 催化剂的 Nafion 浸渍被覆厚度(约5 μm)远大于 Nafion 在 Pt 上的临界厚度(约0.2 μm), 因而膜电极的性能和 Pt 利用率存在大幅度提高的可能。因此, 我们提出了双网络结构, 其催化层由具有高气体渗透率的薄层 Nafion 被覆 Pt/C 催化剂网络和具有高质子传导率的厚层 Nafion 被覆 C 黑电解质网络套构而成, 以期大幅度提高膜电极性能和 Pt 的利用率。由于 Nafion 被覆 C 黑电解质网络在催化层中的引入, 形成了质子传导的通道, 当 Pt/C 催化剂上的 Nafion 膜较薄时, 质子可通过 Nafion 被覆 C 黑电解质网络得到及时传导, 加快了反应的进行。因此, 双网络可望大大增加 Pt 的利用率, 提高膜电极性能。

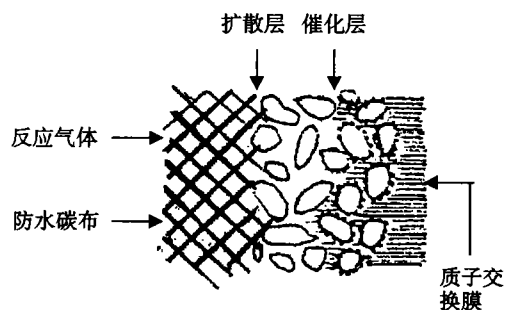


图1 膜电极结构示意图

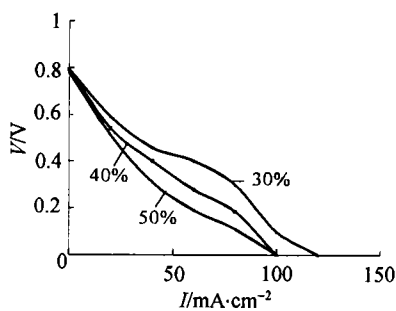
2 Nafion 被覆膜电极的实验研究

膜电极制备的热压工艺条件为: 当温度为120~135 $^{\circ}\text{C}$ 时, 在约10 Mpa 压力下热压2 min。实验中使用了自行设计与制作的 PEMFC 单电池装置进行电池性能测量。电极的测试面积为1 cm^2 , 在室温下用 HDV-7C 恒电位仪测试电池的极化曲线, 测试时氢气及氧气的压力为0.2 Mpa。测得的电池极化曲线如图2~5所示。由于测试时存在难于克服的欧姆电阻等问题, 导致测试结果与理论的极化曲线有差别, 今后应继续进行集流板与单片电池的设计与制作。

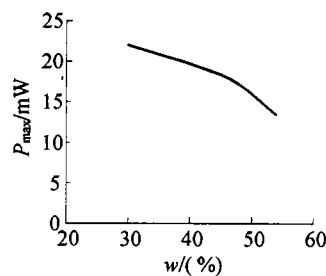
2.1 电极扩散层

将碳布进行防水处理后涂上扩散层。扩散层主要由活性碳粉与 Teflon 微粒构成, Teflon 起粘接和成孔作用。扩散层除了承担支撑电催化剂的作用外, 还完成导电、导水、输送气体的任务。

在 Teflon 含量不同时, 室温测量电池性能得到最大功率 P_{max} 与 Teflon 含量的关系如图2所示。从图中可见, 随着 Teflon 含量的增加, P_{max} 急剧下降, 因此扩散层中 Teflon 应采用低含量, 但考虑到粘结性与憎水性的要求, 扩散层中 Teflon 可采用30%含量。



(a) 不同 Teflon 含量的单片电池极化曲线



(b) Teflon 含量与电池最大功率的关系

图2 Teflon 含量对电池性能的影响

2.2 电极催化层

1) 对单网络催化层中 Pt 载量进行了优化, 在室温下测量电池性能, 如图3所示。

随着 Pt 量的增加, 电池的性能逐渐增加, 最初增幅较大, 以后增幅减缓, Pt 含量0.4 mg/cm^2 较适宜于单网络的催化层结构。

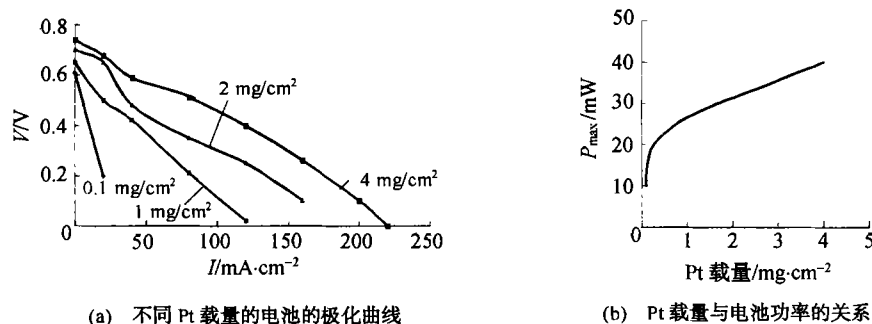


图3 Pt载量对电池性能的影响

2) 对催化层制作工艺进行调整, 催化层中不加 Teflon 而加入 Nafion, 发现在同样 Pt/C 含量 ($0.4 \text{ mg}/\text{cm}^2$) 情况下, 其电池性能大大提高, 最大电流密度增加一倍左右, 如图4所示, 与 Pt/C 含量 $4 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 的电池性能相当。因此, 催化层加入 Nafion 的工艺可使单网络膜电极的 Pt 载量降低10倍, 而仍保持膜电极性能。同时也说明单网络结构的确存在质子传导问题。

3) 对双网络催化层进行试验, 优化制作的工艺条件, 薄层 Pt/C Nafion 膜厚应是厚层 C 黑上 Nafion 膜厚的 $\frac{1}{10} \sim \frac{1}{20}$ 。制得了活性面积 5 cm^2 、Pt 载量 $0.1 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 的双网络膜电极, 其电池性能如图5所示。可见双网络结构可使膜电极的性能提高。

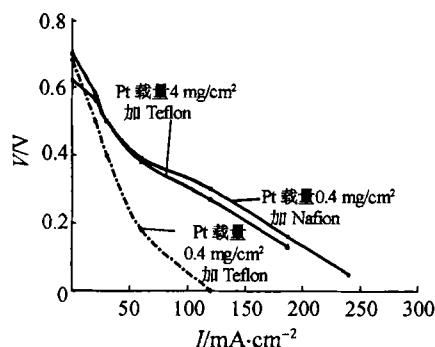


图4 催化层工艺对电池性能的影响

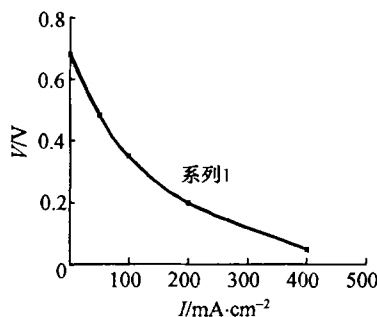


图5 双网络膜电极的电池性能

3 结 论

PEMFC 是高比能量的、极具发展潜力的新型燃料电池, 其电化学心脏膜电极的研究非常重要。本文通过对单网络催化层结构的研究, 获得了制作膜电极的工艺条件。同时, 提出了双网络催化层结构, 并对双网络膜电极进行了研究, 制得了低 Pt 载量性能良好的双网络膜电极。

参 考 文 献

- 1 郑重德, 胡 涛, 王守绪, 等. 质子交换膜燃料电池研究进展. 电源技术, 1998, 22(3): 133~135
- 2 王 政, 柯建波. 划时代的军事革命——信息战. 电子科技大学学报, 1998, 27(6): 668~672
- 3 Wakizoe M, velév OA, Srinivatsan S. Analysis of PEMFC performance with alternate membranes. Electrochimica Acta, 1995, 40: 335~344
- 4 Kumar G S, Raja M, parthasarathy S. High performance electrodes with very low Pt loading for PEMFC. Electrochimica Acta, 1995, 40: 285~290
- 5 李长志, 张 颖, 文纲要, 等. PtCr/C Nafion 膜氧电极的电催化活性. 电源技术, 1996, 20(3): 93

- 6 徐洪峰, 衣宝廉, 韩 明. 固体聚合物电解质燃料电池. 化学通报, 1996, (7): 10~13
- 7 Ticianelti Edson A, Charles R. Derouin and supramaniam srinivasan localization of platinum in low catalyst loading electrodes to attain high power densities in SPF fuel cells. J Electroanal Chem, 1988, 251: 275~295

Study of Memberane Electrode of PEMFC

Hu Tao Wang Shouxu Zheng Chongde

(Dept. of Applied Chemistry, UEST of China Chengdu 610054)

Abstract In this paper, a new construction type of membrane electrode——binetwork membrane electrode is suggested, whose catalyst layer is interconnectively composed of catalyst network of Pt/C coated with thin Nafion film having high gas diffusibility and the electrolyte network of carbon coated with thick Nafion film having high proton conductivity. The producing process and conditions of membrane electrode are optimized. The sample of binetwork membrane electrode with 5 cm^2 area and $0.1\text{ mg/cm}^2\text{Pt}$ contain is obtained.

Key words fuel cell; proton exchange membrane fuel cell; binetwork membrane electrode; manufacture

• 科研成果介绍 •

压力参数成组校准系统

主研人员: 崔金钟 刘 勇 阮鸿邺 刘学义 张克泰等

压力参数成组校准系统是由液压、采集控制电路和软件三部分组成的一台高精度、全自动化测试设备。主要用于对压力传感器作校准、检测、标定, 可自动生成测试报表, 实现压力校准自动化, 适合不同输出范围的压力传感器。其工作原理是: 通过计算机控制液压部分产生压力, 当压力值达到各预置点时, 计算机进行数据采集, 最后对数据进行拟合, 产生拟合方程, 自动生成测试报表。该系统功能完善, 用户界面友好, 操作使用简便。

• 科 卞 •