

# 表面技术在 PEMFC 电极制备中的应用\*

韩佐青\*\* 陈延禧\*\* 周利荣\*\*

## 摘 要

运用电镀和表面溅射工艺对聚合物电解质燃料电池膜电极的前表面进行了电催化剂 铂的表面富集。这些方法可以减小铂的用量,提高铂的利用率,并使聚合物电解质燃料电池的工作性能得以改善。

**关键词** 表面富集 膜电极 电催化剂

## Application of Some Surface Techniques in Manufacture of MEA for PEMFC

Han Zuoqing, Chen Yanxi, Zhou Lirong

(Dept. of Applied Chemistry, Tianjin University, Tianjin, 300072)

## Abstract

The front surface of MEA for PEMFC was entiched with some electrocatalyst platinum by electroplating and sputtering. These methods can decrease the amount and increase utilization of Pt. The working performance of PEMFC can be improved.

**Keywords:** surface enrichment, MEA, electrocatalyst

## 1 引 言

燃料电池(FC)由于具有洁净高效的优点,是目前国内外新能源热点。聚合物电解质燃料电池(PEMFC)则因能量密度高,启动及运行温度低、安全及无腐蚀性,因而应用广泛更备受重视<sup>[1]</sup>。

PEMFC 的核心是膜电极(MEA),即单元电池,它由离子交换膜和其两侧的电催化层、气体扩散层

和集流板构成,将燃料的化学能直接、连续地转换为电能电化学反应就是由 MEA 完成的。与通常的电化学反应器(如电镀槽、电解槽,一般电池)不同,PEMFC 由于采用固态电解质(聚合物电解质—离子交换膜),其反应界面与通常的三维多孔电极迥异,不可能有液态的电解质(电解液)渗入微孔中形成气—液—固界面,因此电催化层中的电催化剂利用率甚低,致使昂贵的电催化剂(Pt)的用量难以

\* 国家自然科学基金资助项目

\*\* 天津大学应化系(邮编 300072)

降低, PEMFC 的成本居高不下, 因此寻找提高铂催化剂利用率的新方法一直是 PEMFC 研究中的关键技术。

由于 PEMFC 的反应区主要集中在电催化和离子交换膜接触的界面, 称为前表面(the front surface of MEA), 因此人们试图提高这一区域的催化剂载量, 称为 MEA 前表面的富集, 本文工作采用多种表面技术, 特别是电沉积工艺对此进行研究并取得了显著的效果<sup>[2~4]</sup>。

## 2 实验内容

### 2.1 MEA 表面的富集工艺

#### (1) 电镀

采用一个特别设计的电镀槽(如图 1)进行电沉积, 镀液采用  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{SO}_4$  酸性镀铂电解液, 主盐浓度控制在 10 g/L 左右, 温度控制在 50~70℃, 阳极用铂片, 电流密度控制在 1.5 A/dm<sup>2</sup> 左右。

#### (2) 真空溅射

所用仪器是日本产 HITACHI X-60 型真空溅射仪, 将 MEA 的一侧面向溅射口, 在一定电流密度下于真空状态进行溅射, 时间在 6~15 min 被溅射的铂为 0.05~0.15 mg/cm<sup>2</sup>。

### 2.2 电极性能的测试

将上述二种方法制备好的电极装入专门设计的 PEMFC 试验装置中, 分别通入氢气和氧气, 让 PEMFC 电池在两种状态下进行性能测试, 即外电源恒流极化和自然放电, 分别记录其电流和工作电压的变化。

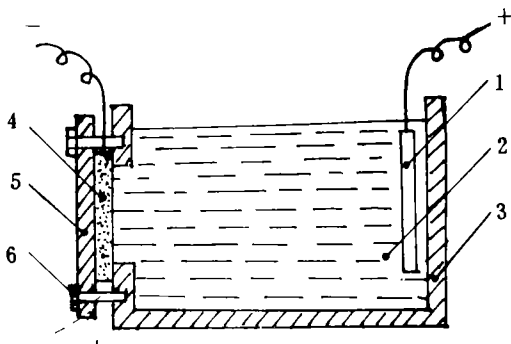


图 1 电镀槽结构示意图

- 1. 阳极      2. 镀液
- 3. 槽体      4. MEA 电极
- 5. 盖板      6. 螺栓

### 2.3 实验数据的处理

采用 PEMFC 研究中通用的半经验数学模型, 关联 PEMFC 的放电电压与电流密度及有关参数, 动用最小二乘法进行曲线拟合, 由微机完成全部的运算及数据处理。其关联式为:

$$E = E_{t,0} - B \lg i - R_i$$

式中  $E$  为 PEMFC 的放电电压,  $i$  为电池的放电电流密度,  $E_{t,0}$  为开路电压,  $B$  为电池放电曲线的斜率,  $R$  为电池的综合阻抗。

## 3 实验结果及讨论

采用两种表面技术进行 MEA 的表面富集。

#### (1) 电镀

在不同的电流密度下以不同的时间进行

1)  $i_1 = 15 \text{ mA/cm}^2$ , 15 min

2)  $i_2 = 15 \text{ mA/cm}^2$ , 10 min

#### (2) 真空溅射

在 10 mA 电流下, 真空溅射 10 min, 铂的载量为 0.10~0.12 mg/cm<sup>2</sup>。

对 MEA 前表面处理前后的电极性能进行了对比研究, 其结果如表 1 所示:

表 1 MEA 经表面处理后的性能变化

	$E_{t,0}$ (V)	$i_0$ (15 <sup>5</sup> mA/cm <sup>2</sup> )	$B$ (mA)( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$i_{0.6}$ (mA/cm <sup>2</sup> )
未处理	0.878	3.21	107	0.847	87
真空 溅射	0.924	4.20	99	0.814	200
电(1)	0.934	4.76	97	0.817	220
镀(2)	0.913	4.26	96	0.847	170

表中  $B$ 、 $R$  的含义前已述及,  $i_0$  为交换电流密度,  $i_{0.6}$  为 MEA 在 0.6 V 工作时的电流密度。

从以上结果可以看出二种表面处理工艺都使 MEA 的性能有所改善, 即  $E_{t,0}$ 、 $i_0$  和  $i_{0.6}$  增大,  $B$  和  $R$  降低, 这是有利的。

这是由于上述前表面铂富集工艺使与离子交换膜接触的电催化剂层的表面含有更多的铂颗粒, 在电极成型——即热压时, 这些铂颗粒能与膜很好地接触, 甚至在膜软化时被其包围, 形成一种特殊的三维反应区。

相比之下, 电沉积能使铂沉积于电催化层的前表面, 与催化层中的活性碳载体更好地接触。取决于电沉积的条件, 所形成的电结晶结构也可变化和调整。

真空溅射国外已有一定的研究,但是除设备昂贵外,有的效果并不理想。原因是溅射的铂与活性碳结合不是很好,而溅射时表面载量可能过多。发生所谓“平板效应”即过于致密,影响传递过程的进行。此外,所得到的铂颗粒晶面结构不理想,电催化活性高的晶面较少暴露。

本文工作还采用循环伏安法测量评估了电极在进行表面处理后的活性表面,粗糙度因子,和铂利用率,其结果如表 2 所示:

表 2 MEA 在表面处理后的特性参数

电极表面处理	电极活性表面 (cm <sup>2</sup> )	粗糙度因子	铂利用率 (%)
未处理 (铂载量 3 mg/cm <sup>2</sup> )	62.5	78.17	10.5
真空溅射	74.3	92.9	14.7
电镀(1)	75.2	94.1	14.3
(2)	77.6	97.0	15.3

可以看出,MEA 的表面经真空溅射和电镀处理后,其活性表面、粗糙度因子、铂利用率均有一定提高,这是导致电极性能改善的重要原因。

图 2 表示电极经过表面富集处理后的性能,显然 MEA 经过电镀和溅射,可在较高的电流密度下放电,即其电催化活性有所提高。

## 4 结 论

采用电沉积和表面溅射工艺可以使电催化剂在聚合物电解质燃料电池膜电极前表面实现富集,从

而改善电极性能,提高电催化剂的利用率。这些工艺除了可能在 PEMFC 的 MEA 成型技术中应用,具有实际意义之外,对于探索一种新的电极界面,即固体电解质(离子聚合物)与电催化剂界面的电极反应机理亦不失为一种有益的方法。

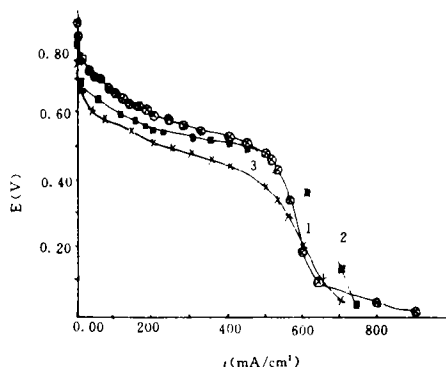


图 2 电极 MEA 前表面不同处理方法性能对比

1. 1.5 mg/cm<sup>2</sup> + 电镀 0.15 mg/cm<sup>2</sup>
2. 1.5 mg/cm<sup>2</sup> + 溅射 0.12 mg/cm<sup>2</sup>
3. 2.5 mg/cm<sup>2</sup>

## 参考文献

- 1 陈延禧. 电源技术. 1996, 20(1): 21
- 2 周利荣. 质子交换膜燃料电池. 天津大学硕士学位论文, 1996, 3
- 3 Kumar G S. Electrochimica Acta, 1995, 40: 285
- 4 Giordano N J. Hydrogen Energy, 1995, 19: 165

(投稿日期 1997—04—09)

# 改进添加剂的补给方法

用塑料板焊一容器,也可用盛装液体添加剂的塑料桶。在容器底部打一孔焊一有锥度的硬塑料管,用于接塑料软管,用一螺丝夹(市场有售)夹住塑料软管用松紧螺母来调整添加剂的滴加速度。(可参考医用输液装置)。

使用时将补加器悬挂在镀槽无人操作的那一方,将计算好的添加剂配制好倒入补加器内,根据实际情况调整螺母,控制添加剂的滴加速度。每周末根据镀液及产品的具体情况可用手工调整一次,以便更合理的接近工艺、生产要求。

此补加器特别适用于滚镀。如用于吊镀,应备有

空气搅拌装置或阴极移动装置,如溶液不适用空气搅拌或无上述装置的可根据镀槽容量装置数台补加器,再根据镀槽长度适当加长补加器下方的输出管。每间隔 10~30 min 将输液管移动一次,这样可避免补加器固定在一处造成添加剂局部过量所产生的故障。

使用该补加器,在不停镀时即可补加添加剂,也可避免手工一次过多或过少的加入添加剂所引起的各类故障,并可延长大处理周期,延长镀液使用寿命。也可节约添加剂的用量降低电镀成本。

安徽省皖淮机械厂 韩保罗