

直接甲醇燃料电池膜电极制备技术进展

叶飞¹, 陈胜洲², 董新法¹, 林维明^{1,2}

(1. 华南理工大学化工与能源学院, 广东 广州 510640;

2. 广州大学生物与化学工程学院, 广东 广州 510405)

摘要: 简述了直接甲醇燃料电池(DMFC)的核心部件——膜电极(MEA)的结构及制备技术的最新进展, 包括传统厚层电极法、薄层电极法、双层电极法、电沉积法和溅射沉积法, 分析了各种方法的优缺点。其中电化学沉积法和溅射沉积法制备 MEA, 具有催化剂利用率高、负载量低、电池性能好等优点, 若能实现大规模的工业化生产, 将是 DMFC 最理想的 MEA 制备技术。为了进一步推广 DMFC 的商业化应用, 降低 MEA 的制备成本, 建议改进 MEA 组分、优化 MEA 结构和开发重现性好, 同时适合工业化生产的 MEA 制备技术。

关键词: 直接甲醇燃料电池; 膜电极; 制备技术; 电沉积法; 溅射沉积法

中图分类号: TM911.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)09-0030-04

Technical advances in membrane electrode assembly fabrication for direct methanol fuel cell

YE Fei¹, CHEN Sheng-zhou², DONG Xin-fa¹, LIN Wei-ming^{1,2}

(1. School of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. School of Biological and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510405, China)

Abstract: The advances in the structure and preparation techniques of membrane electrode assembly (MEA) for direct methanol fuel cells (DMFC) are reviewed. The advantages and shortcomings of the preparation methods, including traditional electrode method, thin-film electrode method, two-layer electrode method, electrodeposition method and sputtering method, are discussed. It is pointed out that the electrodeposition and the sputtering method, with thus fabricated MEAs' characteristics of high catalyst utilization, low catalyst loading and good cell performance, will be the ideal preparation techniques for DMFC if the production reaches large industrial scale. To promote the commercial application of DMFC and to decrease the cost of MEA production, it is necessary to improve the components, optimize the structure of MEA, and exploit the processes for MEA production which are reproducible and appropriate for industrial production.

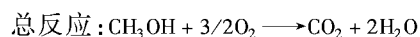
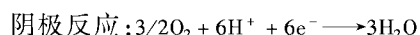
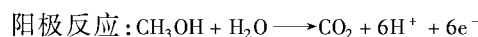
Key words: direct methanol fuel cells; membrane electrode; preparation technique; electrodeposition method; sputtering method

直接甲醇燃料电池(DMFC)以甲醇水溶液为燃料, 具有高的比能量和比功率, 环境污染少, 可在室温下工作, 价格低廉及可与现有的加油系统兼容等优点, 因此与汽车内燃机和氢燃料电池相比, 直接甲醇燃料电池是最有希望用于电动汽车及各种可移动设备的动力电源。在当今能源危机和环境污染日益严重的情况下, 直接甲醇燃料电池已成为世界各国科研工作者的一个研究热点^[1-3]。膜电极(MEA)是DMFC的一个核心部件, 其结构和制备技术对DMFC的功率、效率、寿命和成本有至关重要的影响。笔者简述了DMFC膜电极的结构、要求及其制备技术的最新进展, 并对膜电极制备技术的发展前景进行了

展望。

1 DMFC膜电极的结构和要求

DMFC膜电极是由甲醇阳极、质子交换膜和氧阴极经过热压制得的。可以从DMFC中发生的电极反应来具体说明MEA应具备的结构和要求。



从电极反应式可以看出, 为了使反应能够连续稳定地进行, MEA内必须有电子及水、气体(CO₂, O₂)、离子(H⁺)的扩散或传输通道, 这分别是通过

收稿日期: 2005-06-06

基金项目: 广州市教育局重点项目(2052)

作者简介: 叶飞(1978-), 男, 博士生; 林维明(1942-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事燃料电池及电催化方面的研究, 通讯联系人,

020-85294672, stlaser@netease.com。

MEA 内导电的电催化剂(Pt/C 或 Pt-Ru/C)、憎水剂聚四氟乙烯(PTFE)形成的憎水网络、电极中渗入的 Nafion 离子导体及质子交换膜实现的,通常称之为三相反应界面^[4],只有和离子导体(Nafion)、电子导体(C)充分接触,并且反应物可以到达的催化剂才是有效的活性催化剂。降低贵金属催化剂的用量,节省成本,提高 DMFC 的性能,是进一步推广 DMFC 商业化应用所面临的重大挑战。其中一个有效的办法是增加 MEA 中催化剂的有效活性表面积,即尽可能地增加催化剂和电子导体、离子导体及反应物(CH₃OH 和 O₂)之间的接触面积。另外,采用甲醇水溶液作为 DMFC 的燃料时,MEA 的阳极是浸入甲醇水溶液中的,反应过程中有 CO₂ 气体析出,如果 CO₂ 不能及时溶于水溶液中,将会产生大量气泡,导致电极上催化剂脱落、损失;而在阴极,由于电迁移、压力迁移和浓差扩散等原因,其排水量远大于反应生成的水,这样会对电极和质子交换膜之间的结合界面产生一定的分离作用力。因此制备 DMFC 的 MEA 时,与制备氢燃料电池的 MEA 相比较,要改进结构工艺,增加 MEA 中电极和质子交换膜之间的结合力,防止 MEA 长时间工作时电极与质子交换膜分离,进而降低 DMFC 的性能^[3]。

2 DMFC 膜电极的制备方法

膜电极的制备技术在很大程度上影响 DMFC 的性能。目前,已报道的 MEA 制备方法主要有传统厚层电极法、薄层电极法、双层电极法、电化学沉积法和溅射沉积法。根据催化剂的形态,前 3 种方法制备的是粉末型催化剂的 MEA,后 2 种方法制备的是非粉末型催化剂的 MEA。

2.1 传统厚层电极法

早期的 MEA 是直接 将 炭 载 催 化 剂 与 起 疏 水 和 粘 结 作 用 的 PTFE 混 合 后,热 压 到 质 子 交 换 膜 上 制 得 的。由于电极反应仅在催化剂、反应物和质子交换膜三相界面上进行,因此只有位于质子交换膜界面上的催化剂才有活性,催化剂的利用率只有 10%~20%^[5]。1988 年,Srinivasan 等^[6-7]提出先在催化层表面上喷涂一层 Nafion 再热压的方法,制备的 MEA 用于氢燃料电池。具体制备方法为:将 Pt/C 催化剂与一定量的 PTFE 混合均匀后,采用喷涂或滚压技术在碳纸或碳布上均匀涂上一层催化层,在 340℃ 下灼烧后,在催化层表面喷一层 Nafion 溶液,在一定温度(130℃)、压力(5 MPa)和时间(40 s)下,热压于质子交换膜上形成 MEA。该法制备的 MEA

缺点是催化层和质子交换膜的结合力不强,从而影响电池的使用寿命。

Uchida 等^[8]提出一种称为“糊过程”(paste process)的改进方法,该法先将 Nafion 溶液溶于有机溶剂和表面活性剂中得到 Nafion 胶体,然后加入催化剂并进行超声混合得到一种糊,再将糊均匀涂在扩散层上,热压制得 MEA。Arico 等^[9]采用这种方法制备的 MEA 功率密度比传统方法制得的 MEA 提高了 2 倍,认为“糊过程”制备的 MEA 有较低的非补偿电阻,催化剂和质子交换膜结合力增加,三相反应区得到扩展,从而提高了 DMFC 的性能。目前大部分 MEA 电极的制备都采用这种将催化剂和 Nafion 直接混合,制成墨汁再喷涂到扩散层的方法。

2.2 薄层电极法

鉴于传统厚层电极中催化层离子电导低和催化层与质子交换膜之间 Nafion 变化梯度大的缺点,Wilson 等^[10-11]提出了催化层内不加憎水剂 PTFE 薄层(厚度小于 5 μm)的电极制备方法。具体步骤为:先将 Nafion 溶液与催化剂混合,再加入水和甘油进行超声混合,使其成为墨水状态。将此墨水分几次涂到 PTFE 膜上,于 135℃ 下烘干,将 PTFE 膜与质子交换膜热压,然后剥离 PTFE 膜,将催化层转移到质子交换膜上,最后在催化层两边置入气体扩散电极,从而制得 MEA(不需要热压)。此方法有利于催化层和质子交换膜紧密结合,防止 DMFC 工作过程中膜与电极分离,同时提高了催化剂利用率,降低了催化剂的负载量。其缺点是 MEA 中没有 PTFE 形成的憎水网络,容易造成 CO₂ 和 O₂ 传输困难。

Ren 等^[12]用薄层电极法制备 DMFC 的 MEA,优化了催化层的结构,提高了催化剂的利用率,于 110℃ 下阴极空气进样和 130℃ 下阴极氧气进样,最高功率密度分别为 250 mW/cm² 和 400 mW/cm²,并认为 DMFC 高温工作时采用薄层电极更加有利。之后,Thomas 等^[13]探讨了催化层中离子导体的含量对 DMFC 性能的影响,认为有必要在阴极非负载 Pt 催化层添加离子导体 Nafion,以提供足够的离子传导,但是在阳极 Pt-Ru 催化层中,水合 RuO_x 本身可以提供离子传导能力,减少甚至不添加离子导体而制备的 MEA 仍可达到最佳性能,所以有必要对催化层组分的含量进行进一步优化,以提高 DMFC 的性能。

2.3 双层电极法

中国科学院大连化学物理研究所的 Wei 等^[14]提出了双层电极法。具体制备方法为:Pt-Ru 催化剂与 Nafion 溶液、造孔剂 NH₄C₂O₄、去离子水和异丙

醇(阳极还添加少量 PTFE)超声混合制得墨水,再通过 PTFE 膜转移到 Na^+ 型质子交换膜上,高温(160 ~ 200℃)下热压,将 Na^+ 型质子交换膜在微沸的 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中浸渍 1 h,制得薄层 MEA(阳极和阴极厚度都小于 5 μm)。然后采用传统厚层电极法分别制备 Pt-Ru/C 阳极和 Pt/C 阴极,最后与薄层 MEA 热压得到具有双层电极的 MEA。采用 1 mol/L CH_3OH , 0.2 MPa 氧气进样, 90℃ 下电流密度为 100 mA/cm^2 (电压为 0.53 V), 最高电流密度为 120 mA/cm^2 , 并且电池的稳定性得到大幅度提高。笔者认为,在阳极薄层催化层中加入 PTFE 有利于减少甲醇的渗透;高温热压可增加催化层和质子交换膜的结合力;阴极薄层 Pt-Ru 催化层可以氧化从阳极渗透过来的甲醇,从而避免了甲醇对厚层阴极中 Pt/C 催化剂的影响。但此方法增加了催化剂的用量和制备工序的复杂性。Park 等^[15]分别采用 Pt-Rh 和 Pt 催化剂制备阴极薄层和厚层电极,与传统厚层电极法制得的 MEA 比较,DMFC 的性能有所提高,认为 Pt-Rh 薄层可以氧化从阳极渗透过来的甲醇,迅速去除阴极催化剂表面上的吸附物。

2.4 电化学沉积法

电化学沉积法是 Taylor 等^[16-17]在 1992 年首先提出来的,其制备方法为:将用 PTFE 憎水处理后的气体扩散电极浸渍一层 Nafion 溶液,烘干后将其放入含有 Pt 的溶液中,组成电解池,在连续恒电流或脉冲电流的条件下将 Pt 沉积到扩散层上,最后将扩散电极与质子交换膜热压制备 MEA。由此可见,催化剂制备和电极制备是同步完成的,得到含非粉末型催化剂的 MEA。由于 Pt 阳离子只能通过由 Nafion 离子形成的通道到达炭载体上并沉积,所以 Pt 催化剂是选择性沉积在有离子和电子传导性的电极区域上,这样大大增加了电极的三相反应界面,从而提高了催化活性。该法可方便地改变沉积液配方和沉积条件,控制 MEA 的结构和性能,缺点是工序较为复杂,在较大面积的电极上沉积困难,目前电沉积的电流效率较低^[18]。

Choi 等^[19]采用直流脉冲电沉积技术在整平过的扩散层表面沉积一层 Pt 催化剂,粒子大小约为 1.5 nm。但由于此方法没有在扩散层上浸渍 Nafion 层,催化剂在扩散层上的利用率并不高。因此 Thompson 等^[20]先用离子交换法使 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 与浸渍在扩散层上的 Nafion 磺酸根上的 H^+ 交换,然后通直流电进行沉积,将离子交换/电沉积过程进行 20 次,以达到所需的 Pt 含量,仅有与 Nafion 和导电

碳颗粒接触的 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 离子进行沉积,便可形成较大的三相反应界面。Coutanceau 等^[18]采用直流脉冲电沉积技术制备了不同 Pt/Ru 原子比的 Pt-Ru 甲醇阳极。结果表明,由电沉积法制得的 Pt-Ru 阳极制备的 MEA 性能高于商品用 E-TEK 阳极制备的 MEA,最佳 Pt/Ru 原子比为 80:20, Pt-Ru 粒子大小为 5 ~ 8 nm。Missiroli 等^[21]在喷涂有 C-Nafion 载体的不锈钢电流收集板上,采用电化学沉积法制备了 Pt-Ru 催化剂,结果表明 Pt-Ru/C-Nafion 催化剂在相同条件下比商品催化剂具有更高的催化活性。

2.5 溅射沉积法

Ticianelli 等^[22]于 1988 年开始研究用溅射沉积法在 Pt/C 电极上制备 Pt 薄层,之后 Hirano 等^[23]和 O'Hayre 等^[24]分别用溅射沉积法制备氢质子交换膜燃料电池的 MEA,在获得高电池性能的同时,使 Pt 的负载量降低(可达 0.01 ~ 0.02 mg/cm^2)。具体制备方法为:采用适量的 Pt、Ru 或其他金属粉末作为靶材,在 Ar 气氛中施加一定的直流电压,加速电子流,轰击靶材,使之溅射到经过预处理的扩散层或质子交换膜上,再将扩散电极和质子交换膜热压制得 MEA。该方法的缺点是制备成本较高,主要用于小型的可移动电源。

Witham 等^[25]将溅射沉积法应用到 DMFC 的 Pt-Ru 阳极催化层的制备,负载量为 0.03 mg/cm^2 , 90℃ 时最大功率密度可达 70 mW/cm^2 , 电流密度范围为 260 ~ 380 mA/cm^2 时, Pt 的利用率可达 2 300 mW/mg 。笔者认为此方法制备的电催化层有很高的贵金属利用率,可大大降低 Pt-Ru 催化剂的用量,用于 MEA 的制备对推广 DMFC 商业化应用有很大的吸引力。

3 结语

膜电极作为 DMFC 的核心部件,其组分、结构和制备技术对电池的性能和使用寿命至关重要。目前 MEA 还有很大的改进空间,为了提高催化剂的利用率,降低 MEA 的制造成本,将来可从以下几方面进行研究:①改进 MEA 的组分。优化催化剂制备方法,研究具有更好甲醇氧化活性的阳极催化剂和耐甲醇的阴极催化剂,寻找成本较低的非贵金属催化剂;研究新型电子导体(如碳纳米管)、离子导体和憎水剂;研究低成本的耐甲醇渗透的新型质子交换膜。②优化 MEA 的结构。研究 MEA 中各组分含量对 DMFC 性能的影响,尽量扩大 MEA 的三相反应界面;通过计算机模拟技术进行 MEA 的设计和分

析^[26]。③开发重现性好,同时适合工业化生产的MEA制备技术,尤其是电化学沉积法和溅射沉积法,这2种方法具有催化剂利用率高,负载量低,电池性能好等优点,若能实现大规模的工业化生产,将是DMFC最理想的MEA制备技术。

参考文献

- [1] Wasmus S, Kuver A. [J]. *J Electroanal Chem*, 1999, 461(1): 14 - 31.
- [2] Arico A S, Srinivasan S, Antonucci V. [J]. *Fuel Cells*, 2001, 1(2): 133 - 161.
- [3] 衣宝廉. 燃料电池——原理 技术 应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 336 - 384.
- [4] Wei Z D, Chan S H. [J]. *J Electroanal Chem*, 2004, 569(1): 23 - 33.
- [5] Ticianelli E A, Beery L. [J]. *J Appl Electrochem*, 1991, 21(7): 597 - 605.
- [6] Srinivasan S, Ticianelli E A, Derouin C R, *et al.* [J]. *J Power Sources*, 1988, 22(3 - 4): 359 - 375.
- [7] Ticianelli E A, Derouin C R, Redondo A, *et al.* [J]. *J Electrochem Soc*, 1998, 135(9): 2209 - 2214.
- [8] Uchida M, Aoyama Y, Eda N, *et al.* [J]. *J Electrochem Soc*, 1995, 142(2): 463 - 468.
- [9] Arico A S, Creti P, Giordano N, *et al.* [J]. *J Appl Electrochem*, 1996, 26(9): 959 - 967.
- [10] Wilson M S, Gottesfeld S. [J]. *J Appl Electrochem*, 1992, 22(1): 1 - 7.
- [11] Wilson M S, Gottesfeld S. [J]. *J Electrochem Soc*, 1992, 139(2): L28 - L30.
- [12] Ren X M, Wilson M S, Gottesfeld S. [J]. *J Electrochem Soc*, 1996, 143(1): L12 - L15.
- [13] Thomas S C, Ren X M, Gottesfeld S. [J]. *J Electrochem Soc*, 1999, 146(12): 4354 - 4359.
- [14] Wei Z B, Wang S L, Yi B L, *et al.* [J]. *J Power Sources*, 2002, 106(1 - 2): 364 - 369.
- [15] Park C, Lee S J, Lee S A, *et al.* [J]. *Korean J Chem Eng*, 2005, 22(2): 214 - 218.
- [16] Taylor E J, Anderson E B, Vilambi N R K. [J]. *J Electrochem Soc*, 1992, 139(5): L45 - L46.
- [17] Physical Sciences Inc. High utilization supported catalytic metal-containing gas-diffusion electrode, process for making it and cells utilizing it [P]. US 5084144, 1992 - 01 - 28.
- [18] Coutanceau C, Rakotonrainibe A F, Lima A, *et al.* [J]. *J Appl Electrochem*, 2004, 34(1): 61 - 66.
- [19] Choi K H, Kim H S, Lee T H. [J]. *J Power Sources*, 1998, 75(2): 230 - 235.
- [20] Thompson S D, Jordan L R, Forsyth M. [J]. *Electrochim Acta*, 2001, 46(10 - 11): 1657 - 1663.
- [21] Missiroli A, Soavi F, Mastragostino M. [J]. *Electrochem Solid State Lett*, 2005, 8(2): A110 - A114.
- [22] Ticianelli E A, Derouin C R, Srinivasan S. [J]. *J Electroanal Chem*, 1988, 251(2): 275 - 295.
- [23] Hirano S, Kim J, Srinivasan S. [J]. *Electrochim Acta*, 1997, 42(10): 1587 - 1593.
- [24] O'Hayre R, Lee S J, Cha S W, *et al.* [J]. *J Power Sources*, 2002, 109(2): 483 - 493.
- [25] Witham C K, Chun W, Valdez T I, *et al.* [J]. *Electrochem Solid State Lett*, 2000, 3(11): 497 - 500.
- [26] Schultz T, Zhou S, Sundmache K. [J]. *Chem Eng Technol*, 2001, 24(12): 1223 - 1233. ■

《全国粉体加工设备购销指南》(第二版)征订

粉体工业是一个跨行业的领域,涉及化工、医药、冶金、矿山、建材、精细陶瓷、农业等多个行业,其加工过程涉及到的设备种类很多。为了给粉体加工企业购买设备和设备选型提供便利,中国化工信息中心《现代化工》编辑部和中国粉体工业信息网于2001年联合编辑出版了第一版《全国粉体加工设备购销指南》。

第二版《全国粉体加工设备购销指南》于2003年底出版,在第一版的基础上进行了核实更新,收录企业由原来的1041家增加到1651家,同时收录了100多家日本相关企业的产品信息,涉及的粉体加工设备包括粉碎、筛分、研磨、分级、固液分离、混合、选料、过滤、乳化、包覆、干燥、成型、

烧结、供料、送料、输送、收尘、包装、环保及其他辅助设备。企业按照地区划分编排次序,并附有产品索引。每本定价100元人民币。

户名:北京中化信深达信息技术有限责任公司

账号:230101040001610

开户行:农行亚运村支行营业室

联系人:杨瑞影

单位:中国化工信息中心《现代化工》编辑部

地址:北京安外小关街53号(100029)

电话:010-64444105/025 转分机 842

传真:010-64437104