

1999-05-28

Influence of PTFE and Nafion on the Utilization Efficiency of Pt/C Catalyst in PEMFC

Xiaoliang Cheng

Baolian Yi

Jingxin Zhang

Ming Han

Yaguang Qiao

Recommended Citation

Xiaoliang Cheng, Baolian Yi, Jingxin Zhang, Ming Han, Yaguang Qiao. Influence of PTFE and Nafion on the Utilization Efficiency of Pt/C Catalyst in PEMFC[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1999 , 5(2): Article 16.

DOI: 10.61558/2993-074X.3179

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol5/iss2/16>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

PEMFC 催化层中 PTFE 和 Nafion 对 催化剂利用率的影响

程晓亮* 衣宝廉 张景新 韩明 乔亚光

(中科院大连化学物理研究所 大连 116023)

摘要 本文利用循环伏安法,结合透射电镜和扫描电镜研究了质子膜燃料电池催化层中加入的聚四氟乙烯(PTFE)和全氟磺酸树脂(Nafion)对催化剂利用率的影响。PTFE对催化剂利用率的影响很小,但在亲水型电极中,催化剂颗粒之间的电子导通会受到 Nafion 的阻碍,并导致催化剂利用率降低。由于 Nafion 分子很小,因此与 Pt/C 中 Pt 颗粒的接触没有大问题。

关键词 聚四氟乙烯,全氟磺酸树脂,质子膜燃料电池,催化剂利用率

质子膜燃料电池(PEMFC)具有能量密度高、功率密度高、工作温度接近常温及电解质无腐蚀性等优点,是未来电动汽车的理想电源。在 PEMFC 中,催化层是电极中进行电化学反应的场所,其结构对于电池的性能有着重要影响。由于 PEMFC 中的反应为多相反应,每个反应位点都应同时具有传输电子、质子和气体的通道。不具有上述任何一种通道的催化剂颗粒都无法参与电极反应。

PEMFC 催化层结构对电池性能影响的研究已有很多^[1~10],但目前关于催化剂利用率方面较为系统的研究尚未见报道。Wilson 等人认为,E-TEK 电极催化层中的聚四氟乙烯(PTFE)在加热熔融过程中会包住许多 Pt 颗粒,使它无法进行电化学反应,从而显著降低 Pt 的利用率^[5]。在亲水型电极中,由于 Pt/C 催化剂是与全氟磺酸树脂(Nafion)溶液充分混匀后制成催化层的,一部分 C 颗粒同样有可能因被 Nafion 包住而未能传导电子,导致这些 C 颗粒上的 Pt 颗粒难以参加电极反应。但目前关于上述这些因素对催化剂的利用率会造成多大的影响尚无研究。此外,Nafion 树脂能否与催化剂颗粒充分接触以使反应位点具有 H⁺ 通道尚不清楚。Uchida 等人认为由于 Nafion 颗粒较大,常不能进入 C 簇内,或是 C 上的小孔中,因而难于与里面的 Pt 颗粒接触,导致这些 C 簇内或孔中的 Pt 颗粒难以被利用上^[6]。但到目前为止,Nafion 分子的尺寸尚没有测得。

本文利用循环伏安法(C-V),结合透射电镜(TEM)和扫描电镜(SEM)对 PEMFC 催化层中催化剂的利用率进行了研究,并讨论了催化层中 PTFE 和 Nafion 对催化剂利用率的影响。

本文 1998-09-02 收到,1998-10-26 收到修改稿

* 通讯联系人

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

实验中所用衡电位仪为日本 KIKKO KEISOKU 公司的 DPGS-1 恒电位/恒电流仪,信号发生器为日本 HOKUTO DENKO 公司的 HB-104 信号发生器. 固体聚合物电解质膜为 Nafion 117 膜(Du pont 公司), Nafion 溶液浓度为 5%(Aldrich 公司). 所用催化剂皆为 20%的 E-TEK Pt/C 催化剂(美国 E-TEK Inc.). 所用试剂均为分析纯,洗涤和配制溶液均用二次蒸馏水.

1.2 电极的制作及循环伏安曲线测定

亲水型电极制作方法:将 E-TEK 催化剂与 Nafion 溶液、水以及甘油混合,超声波振荡使成墨汁状混合液^[4,5]. 将该混合液涂在事先经 PTFE 憎水处理过的扩散层表面. 真空烘干除去溶剂后与 Nafion 膜热压成三合一电极.

循环伏安曲线测试:将三合一电极夹在两极板之间,一面通入经过增湿的纯 H₂ 气,另一面通入经增湿的纯 Ar 气. 通 Ar 的一侧与恒电位仪工作电极接线柱连接. 通 H₂ 的一侧则同时与参比和对电极接线柱连接. 这是因为 H₂/Pt 电极的极化很小,所以可在 C-V 测试中同时用作参比电极^[2].

在测量 Nafion 含量对催化层电阻和循环伏安曲线的影响时,用一级天平称取约 1 mg 20%的 E-TEK Pt/C 催化剂与不同量的 5%的 Nafion 溶液相混合,并加入 0.5 ml 乙醇作溶剂,超声波振荡使混合均匀之后分多次涂在直径为 0.6 cm 的圆柱型光谱纯石墨柱的顶端^[11]. 将溶剂蒸干即可得到均匀的催化层. 测毕该催化层电阻之后,将电极放入用 Ar 气保护的 0.5 mol/L H₂SO₄ 中进行循环伏安测试.

2 结果与讨论

2.1 催化层中的 PTFE 对 Pt/C 催化剂利用率的影响

如果某一 Pt 颗粒完全被 PTFE 所覆盖,不能与 Nafion 接触传递 H⁺,或某一载有 Pt 颗粒的 C 颗粒被 PTFE 包住而难以与周围 C 颗粒导通电子,这些 Pt 颗粒就无法进行电化学反应,它们的表面积也不能由 C-V 曲线测量出来,因此,可以通过由 C-V 曲线所测得的催化层中 Pt 的表面积,再与由 Pt 颗粒直径计算的 Pt 的理论表面积比较,从而得到 Pt 颗粒的利用率.

E-TEK 电极所用的 20%的 E-TEK 催化剂的 TEM 照片如图 1 所示. 其图中大的圆球形颗粒为 C 颗粒,粒径约为 30 nm,在 C 颗粒上还可以看到很多直径约 1.5~3 nm 的 Pt 颗粒. 照片中,无论是 C 颗粒还是 Pt 颗粒,其大小和分布都是比较均匀的, Pt 颗粒尺寸的统计平均约为 2.3 nm. 单位质量的 Pt 颗粒的表面积可由以下的公式算得^[12]:

$$S = 6 \times 10^8 / \rho \cdot d$$

式中 d 是 Pt 颗粒的直径(单位为“m”), ρ 为金属 Pt 的密度(21.4×10^6 g/m³). 由此可得 Pt 的理论表面积约为:1.22 m²/g.

PTFE 乳液的 SEM 照片如图 2 所示. 可以看到图中的 PTFE 为圆球状的颗粒,其直径约为 0.3 μ m.

将催化层中含有 50%PTFE 的 E-TEK 电极(含 10 mg 20% E-TEK Pt/C 催化剂)放在 1.2 ml 5%的 Nafion 与 0.5 ml 异丙醇的混合液中浸泡 30 min,并每隔 5 min 用超声波振荡 5~10



图 1 E-TEK 催化剂的 TEM 照片

Fig. 1 The TEM picture of E-TEK catalyst

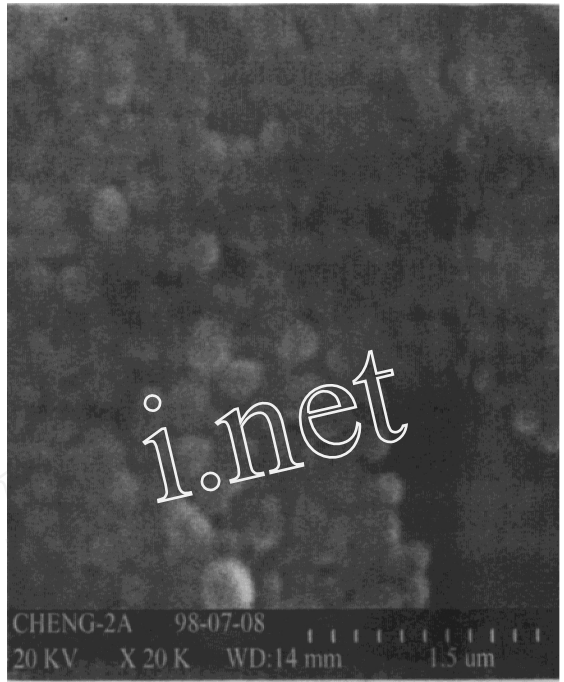


图 2 PTFE 乳液的 SEM 照片

Fig. 2 The SEM picture of PTFE emulsion

s, 以使 Nafion 溶液能够充分渗入到催化层内与 Pt 颗粒接触. 而后, 把该电极从溶液中取出. 用吹风机吹干后制成三合一电极, 其 C-V 曲线如图 3 曲线 a 所示. 如图 H 脱附峰的面积 为 458 mC. 假设 Pt 上吸附 H 的电量为 210 μC/cm²[11], 可算得 Pt 的表面积为 109 m²/g. 再与前面由 TEM 测得的 E-TEK 催化剂中 Pt 颗粒的理论表面积相比较, 即得 Pt 颗粒的利用率为: (109/122) × 100% = 89%.

可见, 电极中 Pt 颗粒的利用率是相当高的, 表明 PTFE 经熔融处理后对 Pt 利用率所带来的影响并不大.

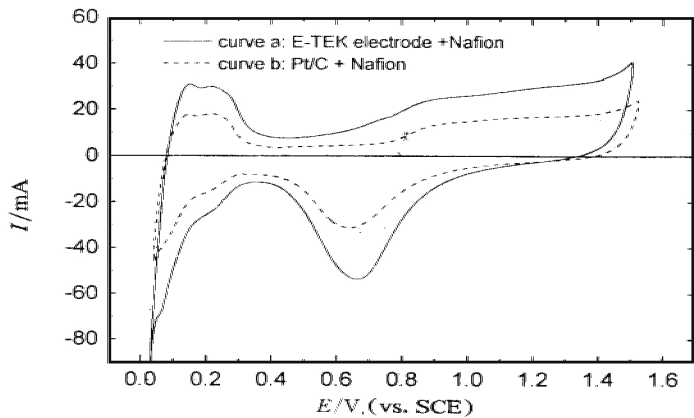


图 3 疏水型电极 (E-TEK 电极浸 Nafion) 与亲水型电极的循环伏安曲线. Pt/C 催化剂含量为 10 mg, 扫描速度: 10 mV/s

Fig. 3 The cyclic voltammograms of the E-TEK electrode saturated with Nafion and the electrode without PTFE in the catalyst layer at the sweep rate of 10 mV/s. The amount of Pt/C is 10 mg

2.2 Nafion 对催化剂利用率和催化层电阻的影响

由于 Pt/C 催化剂中有很多 Pt 颗粒存在于碳颗粒上的小孔中,故如 Nafion 分子太大,则无法进入这些小孔与里面的 Pt 颗粒接触,这将影响孔中 Pt 颗粒的利用,图 4 示出不同浓度的 Nafion 溶液在溶剂挥发后的 TEM 照片:当 Nafion 溶液浓度较大时,在溶剂挥发后,Nafion 分子将聚集成的一些小圆球,其直径一般在 4~10 nm 之间;此外,还可看到一些更小的 Nafion 粒子.图 4b 是由稀 Nafion 溶液拍得的,其中已看不到 Nafion 小圆球,但同样可以看到一些 Nafion 的粒子(直径约为 2~3 nm 的).由于 Nafion 小球和粒子都是由 Nafion 分子构成的,其分子尺寸应当在 2~3 nm 以下(不比 Pt 颗粒(1.5~3 nm 大),又因为 Nafion 溶液与碳及 Pt/C 颗粒的润湿性很好,很容易粘附在它们的表面上.因此可以认为,Nafion 分子可以较容易地进入比其分子直径更大的 C 簇内或 C 上的孔中,并与里面的 Pt 颗粒接触,所以 Pt 颗粒与作为质子导体的 Nafion 树脂的接触应没有很大问题.

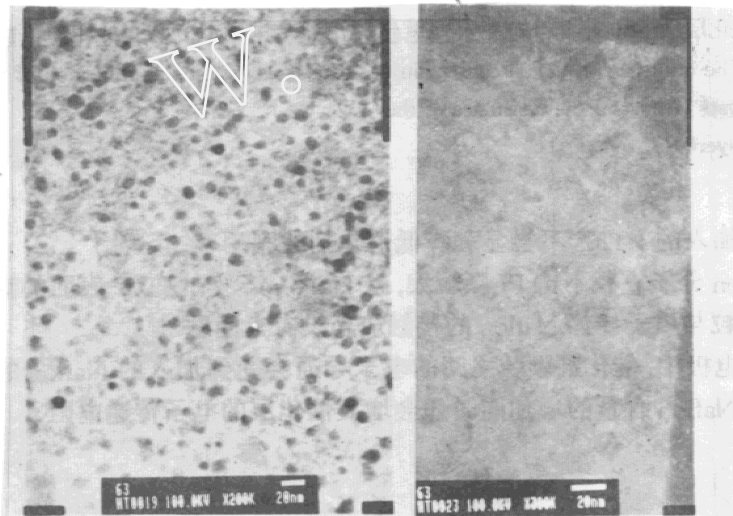


图 4 不同浓度的 Nafion 溶液的 TEM 照片

Fig. 4 The TEM picture of the Nafion solution of various concentration

a) 5%; b) 0.25%

然而,覆盖在 Pt/C 颗粒表面的 Nafion 层的厚度可能并不均匀,一些 C 颗粒可能会因为被较厚的 Nafion 覆盖层阻隔而无法与其它的 C 导通电子,从而降低了 Pt 的利用率.根据如图 3C-V 曲线计算可知,亲水型电极催化层中测得的铂的表面积明显小于浸 Nafion 后的疏水型电极.这表明亲水型电极中的 Nafion 确实阻碍了 Pt/C 颗粒的电子导通,从而降低了催化剂的利用率.另由图 3 吸附 H 的脱附峰可算得该亲水型电极(相对于 Pt 颗粒理论表面积)的催化剂利用率为: $(63/122) \times 100\% = 52\%$.

图 5 示出催化层中的 Nafion 含量对亲水型电极催化层的电阻(R)和 Pt 利用率($U\%$)的影响.随着催化层中 Nafion 含量的增加,催化剂的利用率逐渐降低,催化层电阻逐渐上升.

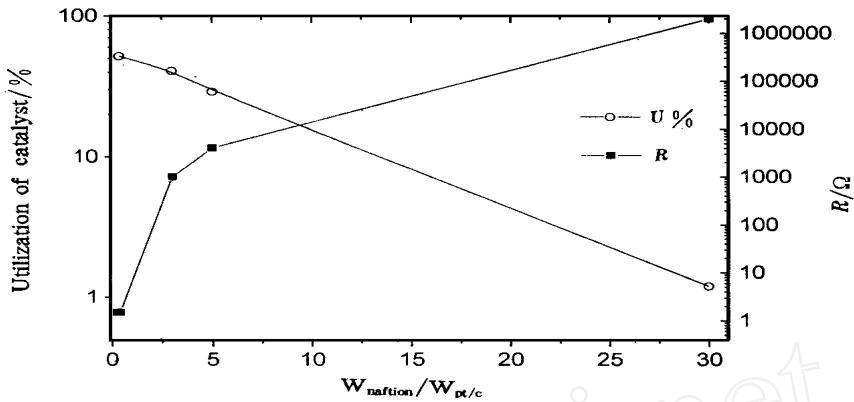


图 5 催化层中 Nafion 含量对亲水型电极催化剂利用率 ($U\%$) 和催化层电阻 (R) 的影响

Fig. 5 The influence of Nafion content in the catalyst layer on the utilization of the catalyst ($U\%$) and the resistance of the layer (R)

3 结 论

- 1) 催化层中加入的 PTFE 不会显著降低催化剂的利用率.
- 2) 由于 Nafion 分子直径不比 Pt 颗粒大,且 Nafion 溶液在 Pt/C 表面的润湿性很好,因此催化剂中的 Pt 颗粒与质子导体 Nafion 的接触应当没有大问题.
- 3) 在亲水型电极中,催化剂颗粒之间的电子导通会受到加入的 Nafion 的阻碍,并导致催化剂利用率降低. Nafion 含量的增加同时还会增大催化层的电子传递电阻.

Influence of PTFE and Nafion on the Utilization Efficiency of Pt/C Catalyst in PEMFC

Cheng Xiaoliang* Yi Baolian Zhang Jingxin Han Ming Qiao Yaguang
(Dalian Inst. of Chem. Phys., Chinese Acad. of Sci., Dalian 116023)

Abstract With cycling voltammetry curve (C - V), TEM and SEM photographs, the influence of PTFE and Nafion on the platinum utilization in catalyst layer of PEMFC was investigated. The results show that in gas diffusion electrode, the blocking effect of PTFE in the platinum utilization is not pronounced. In the thin-film catalyst layer, the electron conduct of the catalyst was blocked by the nafion solid and this caused the decrease of platinum utilization. With the increase of the nafion content in the catalyst layer, both platinum utilization and the electron con-

ductivity decreased in the catalyst layer. Because the molecule size of nafion is smaller than that of Pt particles, there should no big problem for the contact between nafion and Pt particles.

Key words PTFC, Nafion, PEMFC, Platinum utilization

References

- 1 Ticianelli E A, Derouin C R, Redondo A, Srinivasan S. Methods to advance technology of proton exchange membrane fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 1988, 135: 2 209
- 2 Ticianelli E A, Derouin C R, Srinivasan S. Localization of platinum in low catalyst electrodes to attain high power densities in SPE fuel cells. *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 251: 275
- 3 Hirano S, Kim J, Srinivasan S. High performance proton exchange membrane fuel cells with sputter-deposited Pt layer electrodes. *Electrochem Acta*, 1997, 42: 1 587
- 4 Wilson M S, Gottesfeld S. High performance catalyzed membrane of ultra-low Pt loadings for polymer electrolyte fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139: L28
- 5 Wilson M S, Gottesfeld S. Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes. *J. Appl. Electrochem.*, 1992, 22: 1
- 6 Uchida M, Aoyama Y, Eda N, Ohta A. Investigation of the microstructure in the catalyst layer and effects of both perfluorosulfonate ionomer and PTFE-loaded on the catalyst of polymer electrolyte fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142: 4 143
- 7 Taylor E J, Anderson E B, Vilambi N R K. Preparation of high-platinum-utilization gas diffusion electrodes for proton-exchange-membrane fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139: L45
- 8 Verbrugge M W. Selective electrodeposition of catalyst within membrane-electrode structures. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 141: 46
- 9 Liu R, Weihwa Her, Fedkiw P S. In situ electrode formation on a nafion membrane by chemical platinization. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139: 15
- 10 Hards G A, Rulph T R. Porous electrode for electrode assemblies in a fuel cell. U. S. Patent, No. 5501915
- 11 Tamizhmani G, Dodelet J P, Guay D. Crystallite size effects of carbon-supported platinum on oxygen reduction in liquid acids. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143: 18
- 12 Stonehart O. Development of alloy electrocatalysts for phosphoric acid fuel cells (PAFC). *J. Appl. Electrochem.*, 1992, 22: 995