

燃料电池膜电极中铂担载量测试方法研究

姚 慧, 张仲荣, 李明贺, 杨惠玲

(1. 中汽研汽车检验中心(天津)有限公司, 天津 300300; 2. 中国汽车技术研究中心有限公司, 天津 300300)

摘 要: 膜电极(MEA)作为质子交换膜燃料电池(PEMFC)的能量转换单元, 在催化剂作用下将化学能转化为电能。铂基催化剂目前仍是商用 PEMFC 不可替代的催化剂, 其中膜电极中铂担载量已成为 PEMFC 性能评价的一项重要指标。通过对现有 PEMFC 膜电极铂担载量测试国标方法进行了改进, 并研究了 PEMFC 膜电极铂担载量测试的微波消解前处理方法。与国标方法相比, 微波消解-ICP-MS 法测定结果的准确性与标准方法相当, 测试效率明显提高。

关键词: 质子交换膜燃料电池; 铂担载量; 催化剂; 膜电极; 微波消解; ICP-MS

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2023)S1-0149-05

Research on test method of platinum loading in fuel cell membrane electrode

YAO Hui, ZHANG Zhongrong, LI Minghe, YANG Huiling

(1. CATARC Automotive Test Center(Tianjin) Co., Ltd., Tianjin 300300, China;

2. China Automotive Technology and Research Center Co. Ltd., Tianjin 300300, China)

Abstract: As the energy conversion unit of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), membrane electrode assembly (MEA) converted chemical energy into electrical energy under the action of catalyst. Platinum-based catalyst was still an irreplaceable catalyst for commercial PEMFC, and the platinum (Pt) loading in membrane electrode had become an important indicator of PEMFC performance evaluation. By improving the existing national standard method for testing the platinum loading of PEMFC membrane electrode, a microwave digestion pretreatment method for testing the platinum loading of PEMFC membrane electrode was developed. Compared with the national standard method, the accuracy of the microwave digestion ICP-MS method is comparable to the standard method, and the testing efficiency is significantly improved.

Key words: proton exchange membrane fuel cell; platinum loading; catalyzer; membrane electrode assembly; microwave digestion; ICP-MS

燃料电池是一种将化学能通过催化剂转换成电能能量转换装置, 具有能量密度高、利用率高、清洁安静等优点^[1]。质子交换膜燃料电池(Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)是燃料电池的一个重要分类, 由于其较高的功率密度、较低的工作温度, 成为燃料电池在移动端应用的首选^[2-4]。PEMFC 通常由端板、双极板、气体扩散层、催化层、质子交换膜(PEM)等组成, 其中气体扩散层^[5]、催化层^[6]与质子交换膜^[7]构成的膜电极^[8](Membrane

electrode assembly, MEA)是 PEMFC 的关键核心部件。气体扩散层由大孔基底层和微孔层两部分组成, 主要材料为碳基材料; 催化层材料一般包括催化剂、载体、质子导体、添加剂等, 其中催化剂通常被质子交换膜覆盖; 质子交换膜最常用的为全氟磺酸聚合物, 具有聚四氟乙烯骨架特征的质子导体^[9]。一般地, 把在两侧分别涂覆阴极和阳极催化剂的质子交换膜称为“三合一”膜电极, 把在质子交换膜两侧包括阴极和阳极催化层、气体扩散层的膜电极称

收稿日期: 2023-03-17

第一作者: 姚 慧, 女, 高级工程师; 研究方向: 贵金属检测; E-mail: yaohui@catarc.ac.cn

之为“五合一”膜电极^[10]。

催化剂的催化效率将直接决定燃料电池的发电效率及性能。当前,铂基催化剂仍然是商用 PEMFC 中不可替代的催化剂。由于铂资源的稀缺性和贵重性,研究人员已经将贵金属铂担载量从几十年前的 10 mg/cm² 降低至目前的 0.1~0.4 mg/cm²,铂担载量正朝超低铂方向发展^[2]。作为催化剂的核心,铂担载量直接影响电极催化性能和成本,如何提高催化剂的利用率来降低催化层的铂担载量是目前研究的重要方向^[11]。因此,准确测定 MEA 中的铂担载量对于电极性能评价或电池适用性有实际的意义。

目前对于铂担载量的测试,GB/T 20042.4-2009^[12]采用热重法,GB/T 20042.5-2009^[13]采用灰化-酸解-ICP-AES 法。此前还有付川^[14]采用加王水-氢氟酸湿法消解膜电极的催化层,用石墨炉原子吸收光谱法测定铂;薛琼等^[15]采用灰化-酸解方式溶解膜电极中铂元素,用紫外-可见吸收光谱法测定铂,该法前处理方法繁琐,效率低。景粉宁等人^[16]研究了灰化-酸解方式溶解膜电极中铂元素的方法,还比较了石墨炉原子吸收光谱(FAAS)、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)和极谱分析等三种设备的分析差异,认为 ICP-AES 法是最有效的测定方法,但对现在低铂担载量的测试稍显不足。

本文利用超级微波消解仪开发新的微波消解前处理方法,不但减少了酸用量,还明显提高测试效率和准确度。结合对不同方法效率和准确性的比较,微波消解处理方法为燃料电池膜电极催化剂、三合一膜电极以及五合一膜电极均提供了一种快捷、方便的前处理方案,结合电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测试,更是提供了一种膜电极铂担载量的快速高效测试和评价方法。

1 实验

1.1 仪器及工作条件

安捷伦 7900 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, 安捷伦科技有限公司); Multiwave 7000 超级微波消解仪(奥地利安东帕有限公司); 同步热分析仪(TGA/DSC3+, 瑞士梅特勒); X-G04133 箱式电阻炉(天津市中环实验电炉有限公司); Milli-Q Academic 超纯水系统(美国密理博公司)。

同步热分析仪(TGA)工作条件:初始温度 30~40 °C,以 1~20 °C/min 升温速率,结束温度 800~850 °C,气体可选空气、氮气、氧气,流速 50 mL/min。

ICP-MS 的工作条件:射频功率 1550 W,载气流量 1.2 mL/min,冷却气流量 15 L/min,辅助气流量 0.5 L/min,蠕动泵转速 6 r/min,同心雾化器温度 2 °C,采样锥深度 8 mm,检测器扫描方式为脉冲/模拟双模式,积分时间 3 s。

1.2 试剂及样品

实验样品:1) 铂碳催化剂;2) 三合一膜电极;3) 五合一膜电极。

铂、铱单元素标准储备溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心):1000 mg/L;铂标准系列溶液:使用铂单元素标准储备液逐级稀释配制,溶剂为 1% (体积分数,下同)盐酸和 5%硝酸;铱内标溶液:1.000 mg/L。

盐酸、硝酸、硫酸、过氧化氢为优级纯,其它试剂为分析纯;实验用水均为一级水。

1.3 实验方法

1.3.1 灰化-酸解-ICP-MS 法

1) 灰化。对于铂碳催化剂样品,精确称量样品 0.05~0.1 g 至预先称重的坩埚中,放入马弗炉中灰化,第一阶段温度为 400 °C 保持 2 h,第二阶段温度为 950 °C 保持 1 h,灰化结束后待坩埚冷却后称重,结果以铂的质量百分数表示。

对于膜电极样品,需要截取一定面积大小的膜电极样品,同时记录样品的重量和面积。剪碎后放入预先称重的坩埚中,放入马弗炉中灰化,第一阶段温度为 400 °C 保持 2 h,第二阶段温度为 950 °C,观察在 950 °C 保持 1、2、3、12 h 不同时间下对铂担载量溶出的影响,灰化结束后待坩埚冷却后称重,铂担载量测定结果以铂质量与膜面积比表示。

2) 酸解。灰化结束后,往坩埚中先加入 2~3 mL 水,再加硫酸与硝酸的混合酸(体积比为 1:3) 5~6 mL,加盖后在加热板上大约 100 °C 附近消解,当酸液浓缩至一半时可加入 0.3 mL 左右的过氧化氢,可重复加酸和加热 2~4 次,直至溶液透明无悬浮物为止,最后加入 5~10 mL 新鲜王水(盐酸与硝酸体积比为 3:1),多次少量,在 100 °C 附近消解至澄清透亮,冷却后将消解液用一级水稀释到 50 mL 或 100 mL 容量瓶定容。

3) 测定。将消解液稀释到适当的范围内,用 ICP-MS 进行测试。

1.3.2 微波消解-ICP-MS 法

1) 微波消解。铂碳催化剂样品:直接称重 0.05~0.1 g 样品加入消解罐中,避免沾到内壁上,加入 5 mL 硝酸与盐酸的混酸(体积比为 3:1),预消

解后放入微波消解仪中进行消解。微波消解仪工作条件：消解温度 250~280 °C，消解时间 30~45 min。

膜电极样品：需要截取一定面积的膜电极样品，预先在 80 °C 真空干燥后称重和测量尺寸，然后剪碎置于消解罐中，加入硝酸与盐酸的混酸 5 mL，进行微波消解。消解结束后，进行容量瓶定容。有滤渣的先过滤，工作条件同铂碳催化剂样品。

2) 测定。将消解液稀释到适当的范围内，选择 ICP-MS 测试。

1.3.3 热重法(TGA)

1) 铂碳催化剂。精确称取 2~3 mg 铂碳催化剂样品，不超过坩埚容积的 1/3，按照标准方法和改进后的方法进行热重测试，升温从室温升至 800~850 °C，试验气氛选择空气模式与氮气/氧气切换模式进行对比。

2) 膜电极。精确称取 5~8 mg 三合一膜电极或五合一膜电极样品，试验方法与膜电极催化剂的 TGA 方法同。

2 结果与讨论

2.1 灰化-酸解-ICP-MS 法

2.1.1 铂碳催化剂与三合一膜电极的 ICP-MS 法

铂碳催化剂以及三合一膜电极，比五合一膜电极纯净。一般是铂碳材质类型，可通过灰化方式除掉碳物质与有机质后得到铂的担载量，还可以消解灰化后的灰分并通过 ICP-MS 测定铂担载量。

对铂碳催化剂与三合一膜电极分别进行灰化-酸解-ICP-MS 法测定，并与其灰分法结果比较。其中对于铂碳催化剂样品，灰化-酸解-ICP-MS 法测试的 Pt 含量结果与灰分法相当，相对误差均在 ±2% 以内。对于三合一膜电极，采用灰化-酸解-ICP-MS 法测试 Pt 结果的相对误差为 4%~7%，而灰分法的相对误差为-3%~5%。

对于铂碳催化剂，纯灰分法测试的铂担载量虽然不是标准的要求，但是通过试验发现这两类物质采用灰分测试与 ICP-MS 测试的铂结果基本保持一致；对于三合一膜电极，灰分测试结果与 ICP-MS 测试结果基本也保持一致，与理论值相比的误差均在 10% 以内；但是对于三合一膜电极，鉴于样品本身质量轻，所得灰分极少，因此对于不足 0.5 g 的样品不建议采用纯灰分法，可以选择结合 ICP-MS 测试结果更准确。

2.1.2 五合一膜电极的 ICP-MS 法

对于五合一膜电极通常含有质子交换膜、催化剂层、气体扩散膜以及粘接胶黏剂等，质子交换膜为具有聚四氟乙烯结构的磺酸聚合物和导电碳，催化剂层一般为铂碳层，气体扩散层通常含有聚四氟乙烯支撑的碳材料。在对五合一膜电极进行马弗炉灰化预处理时发现，五合一膜电极在 400~500 °C 质量下降不明显，大约失重 20%，片状外观基本无变化，灰化的结果与热重的基本一致，考虑为胶黏剂的损失；而大部分质量损失主要发生在升温至 950 °C 以及 950 °C 保持阶段，在 950 °C 保持 1 h 后失重量约 80%，该温度段主要考虑为碳层、石墨纤维层、聚四氟乙烯结构膜等的损失。

以 4 cm² 为面积取样代表，考察了五合一膜电极在 950 °C 在 1、2、3 h 各个阶段下的灰分质量与外观变化。结果表明从 1 h 到 3 h 不等时间段灰化后，各自膜电极的状态区别不明显。将灰分酸解，用 ICP-MS 测定，与标准方法要求的 950 °C 下 12 h 的处理相比，铂担载量测试结果无实质差异，可采用 3 h 灰化。

对五合一膜电极，分别用灰分法和灰分酸解-ICP-MS 法进行了铂担载量测定，理论值为 0.30 mg/cm²，结果分别为 0.465、0.301 mg/cm²，相对误差分别为 55.0%、0.3%，灰分法测定值高于理论值以及 ICP-MS 测定值，可能原因是五合一膜电极中存在一些难以灰化的无机物质，造成测定结果偏高。因此对于五合一膜电极，宜采用灰分酸解-ICP-MS 法测定。

2.2 微波消解-ICP 法

2.2.1 铂碳催化剂

对于铂碳催化剂粉末样品采用微波消解试验。称取 0.05~0.1 g 样品置于消解罐进行微波消解，整个程序将近耗时 1~2 h。冷却后倒出消解液并定容，消解液保持澄清清亮状态，然后对消解液稀释后分别进行 ICP-MS 测试。同时与 TGA 法、灰分-消解-ICP-MS 等不同处理方法测试进行比较，结果如表 1 所列。

表 1 不同方法测定铂炭催化剂(57.0%)铂担载量结果比较

Tab.1 Comparison of Platinum loading in platinum carbon catalysts (57.0%) determined by different methods

序号	微波消解- ICP-MS	TGA 法	灰化-酸解- ICP-MS
测定值	57.8, 57.9	56.8, 56.4	57.3, 55.7
平均值	57.8	56.6	56.5

表 1 结果表明,直接采用微波消解结合 ICP-MS 可以快速方便测定铂碳催化剂样品的铂担载量,工作效率比两种标准方法明显提高。

2.2.2 三合一膜电极

采用微波消解-ICP-MS 法和灰分-酸解-ICP-MS 分别测定了对三合一膜电极的铂担载量,结果分别为 0.310、0.314 mg/cm², 相对误差分别为 3.3%、4.7%。结果表明微波消解-ICP-MS 测得的结果与灰化-酸解-ICP-MS 的相当,但是测试效率也高于灰化-酸解方式,适合于铂担载量低的三合一膜电极样品的测试。

2.2.3 五合一膜电极

采用微波消解处理五合一膜电极时发现,消解后膜电极并没有彻底被消解掉,仍然有黑色薄膜层或沉在底部或漂浮,静置后全部沉入底部,定性分析表明不溶物为聚四氟乙烯。因此,微波消解时宜

采用石英或玻璃消解罐,消解温度宜设定为 250~260 °C (低于仪器最高限 30~50 °C)。消解液定容后用 ICP-MS 测定铂量,铂回收率为 90%~110%。5 cm² 的取样量对于高铂和低铂担载量的五合一膜电极,均可以测定,即使有未消解的薄膜,也不影响五合一膜电极的铂元素的溶出效率。

2.3 铂担载量不同方法测定比较

表 2 列出了采用不同方法测定铂炭催化剂和膜电极中铂担载量的对比。由表 2 可以看出,对铂碳催化剂, TGA 法、灰化-酸解-ICP-MS 法、微波消解-ICP-MS 法的测试误差都能保证在 5%以内,其中耗时最短的为 TGA,其次为微波消解-ICP-MS 法,最长为灰化-酸解-ICP-MS 法。对于三合一和五合一膜电极,在几乎相同的测试误差下,微波消解-ICP-MS 法具有较大的测试时间优势。

表 2 不同方法测定铂担载量的对比

Tab.2 Different methods for Pt loading of catalyst and MEA

测定方法	铂碳催化剂		三合一膜电极		五合一膜电极	
	耗时/h	误差/%	耗时/h	误差/%	耗时/h	误差/%
TGA 法(改进后)	3~4	±5	不适合	/	不适合	/
灰化-酸解-ICP-MS 法(改进后)	14~17	±2	14~17	±10	14~17	±10
微波消解-ICP-MS 法	6~8	±4	6~8	±10	6~8	±8

3 结论

1) 灰化-酸解-ICP-MS 的标准方法可以测试膜电极、催化剂的铂担载量。但该法测试周期较长,尤其在灰化阶段。将灰分的 950 °C 保持时间缩短为 2~3 h 后,灰化阶段提高了效率,缩短了将近一半时间,酸解过程不受影响,铂结果无差异。

2) 本文建立的微波消解-ICP-MS 法不仅可以快速测定铂碳催化剂、三合一膜电极、五合一膜电极的铂担载量,测试时间相对于灰化-酸解-ICP-MS 大大缩短,其次还可以节省酸液试剂。可满足燃料电池膜电极中铂担载量的测定要求。

参考文献:

[1] ZHANG J. PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications[M]. London: Springer, 2008.

[2] 黄龙, 徐海超, 荆碧, 等. 质子交换膜燃料电池铂基催

化剂研究进展[J]. 电化学, 2022, 28(1): 1-17.

[3] ZHU M, ZHAO C, LIU X, et al. Single atomic cerium sites with a high coordination number for efficient oxygen reduction in proton-exchange membrane fuel cells[J]. ACS Catalysis, 2021, 11(7): 3923-3929.

[4] SALCEDO I R, COLODRERO R M P, BAZAGA-GARCIA M, et al. Phase transformation dynamics in sulfate-loaded lanthanide triphosphonates. Proton conductivity and application as fillers in PEMFCs[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(13): 15279-15291.

[5] PARK J, OH H, HA T, et al. A review of the gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells: Durability and degradation[J]. Applied Energy, 2015, 155: 866-880.

[6] EIKERLING M, KULIKOVSKY A. Polymer electrolyte fuel cells: physical principles of materials and operation [M]. CRC Press, 2014.

[7] CHENG J, HE G, ZHANG F. A mini-review on anion exchange membranes for fuel cell applications: Stability

- issue and addressing strategies[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(23): 7348-7360.
- [8] FU X, GAO R, JIANG G, et al. Evolution of atomic-scale dispersion of FeNx in hierarchically porous 3D air electrode to boost the interfacial electrocatalysis of oxygen reduction in PEMFC[J]. *Nano Energy*, 2021, 83: 105734.
- [9] 黄昊. 高性能电池关键材料[M]. 北京: 科学出版社, 2020.
- [10] [HAILE S M. Fuel cell materials and components[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(19): 5981-6000.
- [11] SHAO M, CHANG Q, DODELET J P, et al. Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(6): 3594-3657.
- [12] 全国燃料电池标准化技术委员会. 质子交换膜燃料电池 第 4 部分: 电催化剂测试方法: GB/T 20042.4-2009 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [13] 全国燃料电池标准化技术委员会. 质子交换膜燃料电池 第 5 部分: 膜电极测试方法: GB/T 20042.5-2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [14] 付川. 石墨炉原子吸收光谱法测定 质子交换膜燃料电池(PEMFC)膜电极中铂含量[J]. *光谱学与光谱分析*, 2004, 24(9): 1130-1132.
- [15] 薛琼, 张志昆, 何裕建, 等. 玻碳电极上真实铂载量的直接测定[J]. *中国科学院大学学报*, 2015, 32(4): 468-475.
- [16] 景粉宁, 俞红梅, 侯明, 等. 质子交换膜燃料电池膜电极铂担载量分析测定[J]. *电源技术*, 2007, 31(4): 324-328.