

ALP-AN-CN-104

PEMFC燃料电池用催化剂制备及粒度表征方案

Date: 2022.02

摘要：在碳中和、碳达峰“双碳”目标的大背景下，我国燃料电池产业正拥有广阔的前景，其中PEMFC（Proton Exchange Membrane Fuel Cells质子交换膜型燃料电池）在氢燃料电池市场中占据了主导地位。对于燃料电池而言，其催化剂墨水分散体系的稳定性及粒度评估与催化剂处理工艺及性能息息相关，也对燃料电池的规模化制造至关重要。**目的：**探究对PEMFC电池催化剂墨水制备及粒度表征仪器的选择；**方法：**使用珠磨机及微射流均质机的仪器制备催化剂墨水；使用纳米粒度仪及Zeta电位分析仪、计数粒度仪、稳定性分析仪对催化剂粒度表征。**结论：**结果表明，珠磨机、微射流均质机、激光粒度仪、稳定性分析仪的结合应用能够提供燃料电池催化剂墨水研发以及质量控制的整套解决方案。

关键词：燃料电池 铂炭催化剂墨水 分散体系粒径控制 粒径表征 稳定性分析 珠磨机 微射流均质机 粒度仪

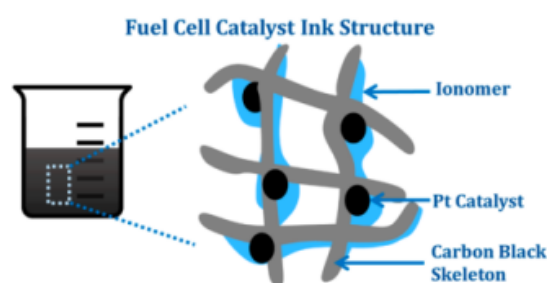
碳中和、碳达峰“双碳”目标，成为2021年高频词汇。相较于起步较早的发达国家，我国要实现“双碳”目标，时间紧，任务重。在此背景下，氢能与燃料电池产业迎来了发展机遇。“牵一发而动全身”，从前端制氢到关键技术，从终端应用场景到基础设施建设，氢能与燃料电池的产业链较长、覆盖面广。随着近几年的快速发展，中国氢燃料电池汽车呈现出巨大的市场空间，吸引了众多国际车企及核心材料、零部件企业投身布局。

燃料电池(Fuel Cell)是一种非燃烧过程的电能转换装置，利用燃料气和氧气以电化学反应方式，将化学能连续不断地转换为电能。

目前全球主流的氢燃料电池包含PEMFC（Proton Exchange Membrane Fuel Cells，质子交换膜型燃料电池）、PAFC（Phosphoric Acid Fuel Cell，磷酸燃料电池）、SOFC（Solid Oxide Fuel Cell，固体氧化物燃料电池）等。根据E4tech的统计数据显示，2021年全球氢燃料电池中PEMFC系列产品占据着绝对统治地位，超过80%的市场份额由此贡献；PEMFC以全氟磺酸型固体聚合物为电解质，铂/炭或铂-钌/炭为电催化剂，氢或净化重整气为燃料，空气或纯氧为氧化剂，带有气体流动通道的石墨或表面改性的金属板为双极板。其中，处于

“心脏”地位的是催化剂，也称为“催化剂墨水”，占据60%左右的成本。

常规的铂炭催化剂墨水示意图如下所示：催化剂墨水是一种高度复杂的的材料，以炭黑作为支撑载体，在其上负载铂催化剂，并由聚合物（导电胶）粘合剂稳定。由于铂价格昂贵，所以在制备过程中需维持铂的均一有效负载，降低成本；同时又要避免制备过程中给到的能量过大或稳定性差从而破坏支撑结构；另外，催化剂墨水分散体系的随时间推移的稳定性对催化剂墨水的处理工艺及随之而来的大规模燃料电池制造显得尤为重要。而分散体系中的颗粒大小、浓度及颗粒间相互作用会影响宏观稳定性、聚集、流变学和电化学性能。因此，对于催化剂墨水的稳定性及粒度评估一直是重点表征项。



图一 燃料电池催化剂墨水结构

ALP-AN-CN-104

PEMFC燃料电池用催化剂制备
及粒度表征方案

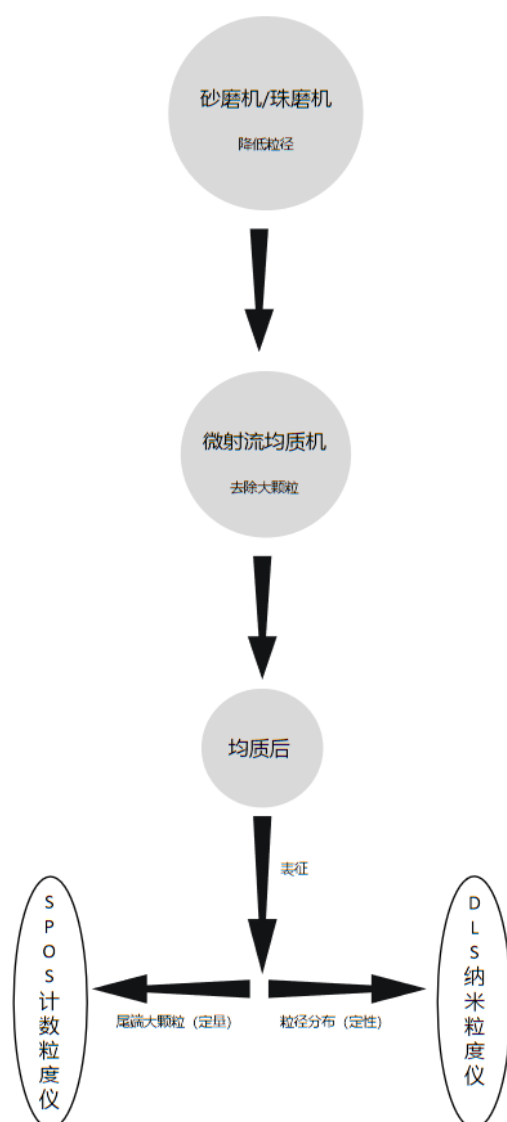
Date: 2022.02

Particle Genius

奥法美嘉 粒度专家

为了获得稳定的浆料体系，碳材料的制备及表征至关重要。不同工艺针对浆料通过珠磨机的处理工艺有差异，但无论是针对浆料本身还是针对碳材本身，常规工艺需要经过珠磨机、均质机进行粒径控制。

活性炭/铂炭催化剂



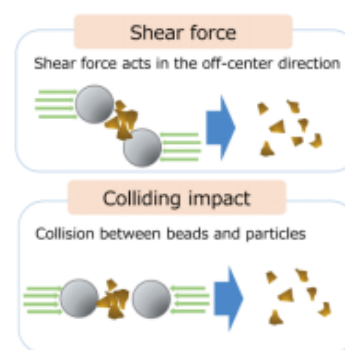
图二 活性炭/铂炭催化剂处理工艺

一. PEMFC燃料电池用催化剂制备方案

砂磨机/珠磨机

品牌：日本HMM，APEX系列(实验室型或生产型)

原理：珠磨机的研磨作业是送料泵将经过预分散、湿润处理的浆液由研磨缸下方往上送进研磨缸内，研磨珠比重较重会往下掉，使原料在具有压力的研磨缸内产生上下对流，原料在研磨珠间隙中经加压及高速旋转交互冲击中，产生乳化、分散、搓揉、研磨等功能，从而快速达到要求的粒径。



图三：珠磨原理图

制备关键点：珠子粒径、转速、填充率。

应用：用于将炭颗粒研磨至亚微米级别，获得更均一的粒径分布。



图四：珠磨机仪器外观

ALP-AN-CN-104

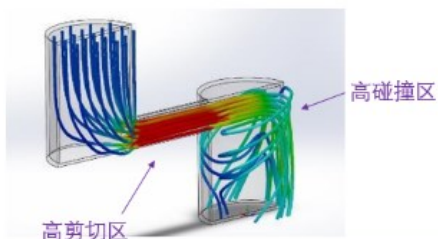
PEMFC燃料电池用催化剂制备
及粒度表征方案

Date: 2022.02

微射流均质机

品牌：意大利PSI，PSI-20，PSI-40系列（实验室及中试型）；Infinity系列（生产型）

原理：高压微射流均质机通过电液传动的增压器使物料在高压作用下以极大的速度流经固定几何结构均质腔中的微管通道，物料流在此过程中受到超高剪切力、高碰撞力、空穴效应等物理作用，使得平均粒径降低、体系分散更加均一，由此获得理想的均质或乳化成果。



图五：微射流均质原理图

制备关键点：均质腔类型、均质腔孔径、均质压力

应用：对于不同领域的各类均质需求，大致可以归纳为“乳化型”以及“解团聚型”，针对燃料电池催化剂一般使用“Z”型均质腔，进一步对物料进行去团聚、松团作用，此过程更有利于降低粒径分布、去团聚、分散等作用。



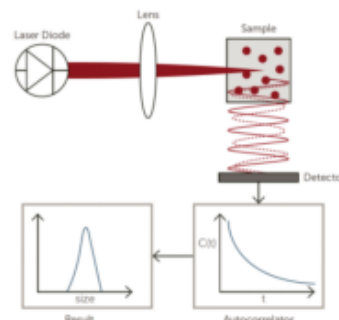
图六：微射流均质机外观

二. PEMFC燃料电池用催化剂粒度表征方案

纳米粒度及Zeta电位分析仪

品牌：美国PSS，Nicom系列（实验室型）

原理：纳米粒度仪采用动态光散射原理(DLS)检测分析样品的粒度分布。基于多普勒电泳光散射原理检测ZETA电位。其主要用于检测纳米级别及亚微米级别的体系，粒径检测范围0.3nm-10um，ZETA电位检测范围为+/-500mV。DLS从传统的光散射理论中分离，关注光强随着时间的波动行为。我们通过光强值的波动得到自相关函数，从而获得衰减时间常量 τ ，根据公式换算获得粒子的扩散系数D，再根据Stocks-Einstein方程计算粒径大小。



图七：粒度检测原理图

检测关键点：粘度、折光率、温度

应用：用于分析浆料整体粒径分布情况（包括平均粒径、PI值、D90、D10等等），判断配方及工艺制备后粒径大小是否符合要求。



图八：激光粒度仪外观

ALP-AN-CN-104

PEMFC燃料电池用催化剂制备 及粒度表征方案

Date: 2022.02

计数粒度仪

品牌：美国PSS，AccuSizer系列

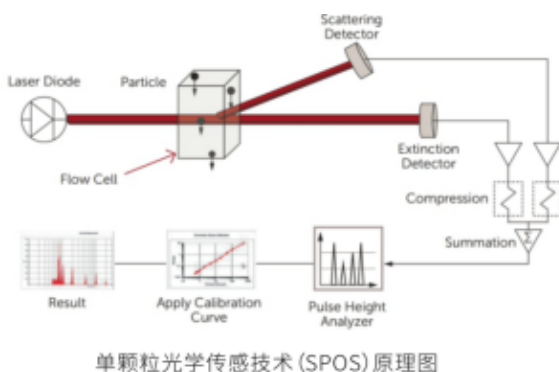
原理：单个粒子通过狭窄的光感区时阻挡了一部分入射光，引起到达检测器的入射光强度瞬间降低，强度信号的衰减幅度理论上与粒子横截面（假设横截面积小于光感区的宽度），即粒子直径的平方成比例。用标准粒子建立粒径与强度信号大小的校正曲线。仪器测得样品中颗粒通过光感区产生的信号，根据校正曲线计算出颗粒粒径。

PSS开创性地通过光散射增加对小粒子的灵敏度，将单颗粒传感器的计数下限拓展至 $0.5\mu\text{m}$ 。

检测关键点：浓度、稀释液/分散液性质、流速。

应用：定量分析 $0.5\mu\text{m}$ 以上颗粒粒径分布及浓度，弥补粒度分布仪器针对尾端少量颗粒不敏感性，从而判断均质工艺是否有效将尾端大颗粒进行控制。针对燃料电池PEMFC催化剂墨水在制备过程中，颗粒计数设备的作用有两点：1) 确认样品前处理操作是否合理去除异常过大的尾端颗粒，避免在均质过程中堵塞均质腔。2) 优化均质工艺，用于确认不同均质工艺条件下尾端颗粒的去除情况，及颗粒浓度分布的变化（由大颗粒转变成小颗粒）

此外，传感器检测范围标配 $0.5\sim 400\mu\text{m}$ ，可拓展至 $5000\mu\text{m}$ ，可满足初始物料及不同均质工艺条件下物料的粒度检测需求。

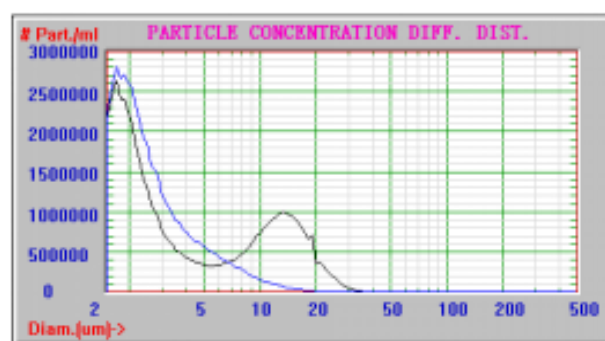


单颗粒光学传感技术(SPOS)原理图

图九：SPOS原理图

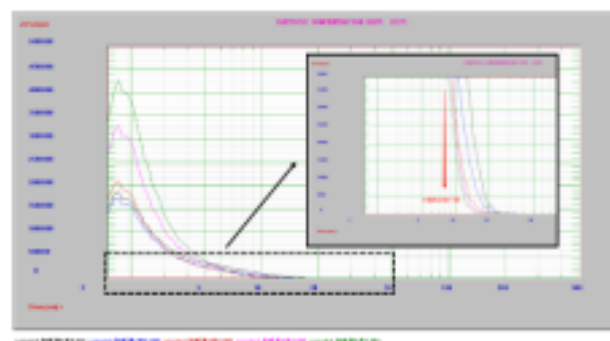


图十：计数粒度仪外观



(黑色：剪切前样品 蓝色：剪切后样品)

图十一：初始物料剪切前后颗粒浓度分布

(黑色：均质1次；蓝色：均质2次；红色：均质3次；
紫色：均质4次；绿色：均质5次)

图十二：均质不同次数后体系颗粒浓度分布

横坐标为粒径（单位 μm ），纵坐标为颗粒浓度（单位颗/ml）。均质后“尾端大颗粒”浓度明显下降。

ALP-AN-CN-104

PEMFC燃料电池用催化剂制备及粒度表征方案

Date: 2022.02

Particle Genius

奥法美嘉 粒度专家

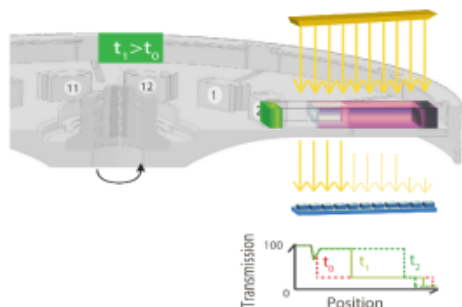
稳定性分析仪

品牌：德国LUM, LumiFuge or LumiSizer系列

原理：使用STEP (Space-Time Extinction Profiles) 技术，将装好样品的样品管置于平行的单色短脉冲光束中，通过CCD检测器实时监测穿过样品后透光率变化。得到不同时间，不同位置下样品透光率谱图，从而分析样品在分离过程中的变化。采用加速离心的方式能够物理加速样品，直接且有效测试样品稳定性。最快可实现2300倍重力加速度。无需稀释或知道样品成分，只需要放入样品就可观察整个样品的指纹图谱，可分析样品不稳定的原因（如：分层、沉降或絮凝）加以分类和理解，并得知稳定性排序。同一时间可最多测试12个样品，此外，可实现4~60°C范围内温控，适用范围广且省时省力。

检测关键点：透光率、不稳定性指数、迁移速率、指纹图谱、预估有效期

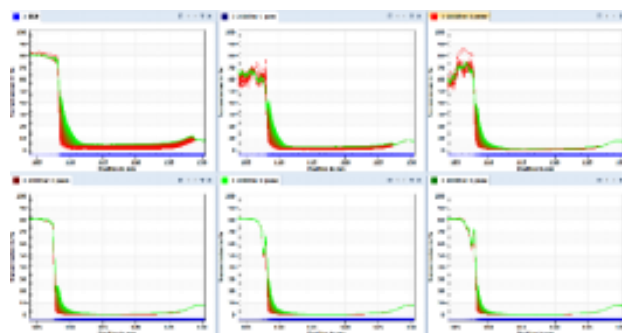
应用：用于分析整体稳定性（包括不稳定性指数、指纹图谱、迁移速率、界面追踪，预估有效期等等），判断配方及工艺制备后体系稳定性是否符合预期要求。催化剂墨水稳定性与研发及后期生产使用尤为重要。在研发阶段，快速分析不同配方稳定性，可加速筛选及优化配方体系，加快研发进度。而在生产阶段，成品稳定性则与量产直接关联，如稳定性差，对大规模量产而言是非常大的挑战。此外，物理加速及温控可有效预估长期稳定性。



图十三：STEP计数原理图



图十四：稳定性分析仪外观



（横坐标：离心管位置，纵坐标：透光率，图谱从左到右依次是原液、均质1~5次）

图十五：燃料电池催化剂墨水（均质不同次数）指纹图谱



（横坐标：样品，纵坐标：不稳定性指数，蓝色：原液；深蓝：均质1次；红色：均质2次；棕红色：均质3次；绿色：均质4次；深绿色：均质5次）

图十六：燃料电池催化剂墨水（均质不同次数）不稳定性指数

通过STEP技术分析，可以观察到随着均质的进行，样品不稳定性指数越低，稳定性越好。

ALP-AN-CN-104

PEMFC燃料电池用催化剂制备 及粒度表征方案

Date: 2022.02

Particle Genius

奥法美嘉 粒度专家

三. 总结

通过珠磨机、微射流均质机制备催化剂墨水，结合DLS、SPOS以及STEP技术，对铂炭催化剂墨水进行一整套表征。从研发小试到批量生产，从配方到工艺，通过表征数据来直观判断配方、工艺的有效性，对批间差进行监控，来分析生产工艺的性能变化，例如添加分散剂的含量会影响最终粒径的大小、颗粒浓度及体系稳定性，通过这些表征指标可调整微射流均质的压力和均质次数，进而优化制备工艺。

HMM珠磨机、PSI微射流均质机、PSS的Nicomp纳米粒度仪及AccuSizer系列计数粒度设备和LUM的LumiSizer系列稳定性分析仪相结合，提供燃料电池催化剂墨水研发以及质量控制的整套解决方案。

Reference

- [1] Bapat S , Segets D . Sedimentation Dynamics of Colloidal Formulations through Direct Visualization: Implications for Fuel Cell Catalyst Inks[J]. 2020.
- [2] 高工氢电. 国际巨头在中国的燃料电池产业链布局 [EB/OL].(2022-01-04)[2022-02-08].<https://h2.in-en.com/html/h2-2410389.shtml>.
- [3] 国际能源网. “双碳”目标下氢能与燃料电池产业发展的思变新特点 [EB/OL].(2022-01-05)[2022-02-08].<https://www.chu21.com/html/chunengy-6029.shtml>.
- [4] 前瞻产业研究院. 2020年全球燃料电池行业市场现状与竞争格局分析PEMFC为行业主流产品 [EB/OL].(2022-01-05)[2022-02-08].<https://baijiahao.baidu.com/s?id=1688574103150618680&wfr=spider&for=pc>

更多信息

请联系您所在地区的区域销售经理或访问我们的网站alpharmaca.com以获取更多信息。

您亦可关注微信公众号“奥法美嘉 粒度专家”获取最新粒度知识。

ALPHARMACA

公司地址

中国上海市闵行区漕河泾
浦江高科技园F区
新骏环路588号23幢402室

联系方式

400-821-3090

邮箱

info@alpharmaca.com

本文章为上海奥法美嘉生物科技有限公司合法拥有版权或有权使用的作品，未经授权不得转载、摘编或利用其它方式使用上述作品。已经上海奥法美嘉生物科技有限公司授权使用作品的，应在授权范围内使用，并注明来源。违反上述声明者，上海奥法美嘉生物科技有限公司将追究其相关法律责任。