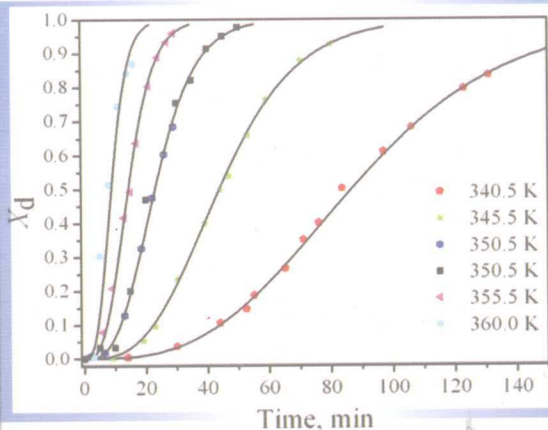


化学镀的物理化学 基础与实验设计

Theory of Physical Chemistry and Design of Experiment for Chemical Plating

李 钊 夏定国 王习东 编著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

化学镀的物理化学基础 与实验设计

李 钊 夏定国 王习东 编著

北 京
冶金工业出版社
2011

内 容 提 要

本书介绍了如何利用无机热力学数据库提取数据, 绘制热力学参数状态图(包括电势-pH图)的原理与方法, 化学镀沉积反应自由能的计算, 以及化学镀的热力学条件分析; 同时介绍了化学镀动力学的分析方法(包括建模和推导其数学表达式), 并对动力学数据库给予简单说明, 便于读者应用与查询。为使读者能具体应用指导实验, 书中还针对可磨耗封严材料、化学电源材料以及隐身涂层等高技术材料的要求, 运用基础理论设计化学镀的新体系以及相关的实验技术和方法。最后针对产业化的需求, 突出介绍计算机优化技术(统计模式识别、人工神经网络、遗传算法以及网络化的人工神经网络-遗传算法等)的应用, 并对相关工艺的参数进行了优化和工艺寻优。

本书可供化学化工、能源与环境、国防军工、材料科学、冶金等相关专业高年级学生、研究生以及科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

化学镀的物理化学基础与实验设计/李钊等编著.

—北京: 冶金工业出版社, 2011. 1

ISBN 978-7-5024-5427-2

I. ①化… II. ①李… III. ①化学镀—物理化学
—化学实验 IV. ①TG174. 4-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 240021 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjcb@cnmip.com.cn

责任编辑 宋 良 王雪涛 美术编辑 张媛媛 版式设计 葛新霞

责任校对 石 静 责任印制 张祺鑫

ISBN 978-7-5024-5427-2

北京兴华印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2011 年 1 月第 1 版, 2011 年 1 月第 1 次印刷

148mm×210mm; 9.5 印张; 282 千字; 295 页

25.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前 言

近年来,随着科学技术的进步,化学镀技术也发展迅速,已用于制备纳米薄膜、纳米纤维、纳米球、纳米棒、纳米球壳层、纳米包覆粉体等诸多新材料。其应用领域也不断拓宽,覆盖了能源、电子、原子能、航空航天、化学化工、石油、冶金、机械和汽车制造等工业部门。

用化学镀制备可磨耗封严材料,如镍包覆氮化硼、镍包覆球形二氧化硅、镍包覆硅藻土等材料,是高新技术和国防工业需求的重要材料之一,可用于航空燃气涡轮发动机。

化学镀在化学电源材料中有着重要的应用,如化学镀负载铂、铂-镍合金等催化剂,制备的中空镍纤维是发展无污染的化学电池的重要材料之一。随着环境科技的发展,无污染的能源备受人们的关注,研究化学沉积金属过程,对促进化学能源的发展也具有一定的实际意义。

化学镀制备纳米吸波材料、纳米或纳米复合隐身涂层材料是国内外关注的重点之一。

本书共分5章,第1章介绍了化学镀的发展沿革及其应用;第2章为化学镀的热力学基础,介绍了无机热力学数据库及其应用,热力学参数状态图的绘制和自由能的计算方法;第3章为化学镀的动力学分析,分析镀覆机理,介绍了三种模型的建立及相关公式的推导;第4章为化学镀金属的实验设计与材料制备,以镀镍、钴、铜、铁-镍、铂等为对象,介绍了化学镀的实验实例及一些高新技术用的材料制备;第5章为化学镀工艺参数优化,介绍了统计模式识别、人工神经网络、遗传算法,以及网络化的人工神经网络-遗传算法等方法,以及利用计算机对化学镀的工艺参数进行优化、寻优及分析各单因素对沉积时间的影响规律。

编著者衷心感谢国家自然科学基金(No. 50974006; No. 50425415)、

教育部留学回国人员科研启动基金（第 39 批）北京市自然科学基金（No. 2102004）、北京工业大学博士启动基金项目（X0005012200901）和北京市创新团队基金（PHR200907105）的资助。感谢张登君研究员指导和中科院过程工程研究所老师和朋友们的支持和帮助，感谢方克明、郭敏、张梅教授等审阅了相关的内容，并提出了宝贵的意见。

限于作者的水平，书中不当和疏漏之处，敬请读者批评和指正。

编著者

2010 年 8 月

目 录

1 化学镀的发展沿革及其应用	1
1.1 化学镀发展简史	2
1.2 化学镀金属在高新技术中的应用	3
1.2.1 化学镀金属在可磨耗封严装置中应用的背景	4
1.2.2 化学镀金属在化学电池中应用的背景	6
1.2.3 化学镀金属在吸波材料中应用的背景	11
参考文献	14
2 化学镀的热力学基础	22
2.1 无机热化学数据库	22
2.2 无机热化学数据库的应用	27
2.2.1 热力学参数状态图绘制的原理	28
2.2.2 热力学参数状态图绘制方法	34
2.2.3 电势-pH 图及其应用	40
2.3 联氨还原化学镀热力学计算的方法	58
2.3.1 联氨还原酒石酸根配合镍离子的热力学计算	59
2.3.2 联氨还原柠檬酸根配合镍离子的反应自由能计算	61
2.3.3 联氨还原镍氨配合体系化学镀的热力学计算	61
参考文献	64
3 化学镀的动力学分析	66
3.1 金属沉积动力学研究现状	67
3.2 化学镀的动力学机理	68
3.3 化学镀反应的动力学模型及其动力学表达式	70
3.3.1 “三段控速”动力学模型及其数学表达式	70

3.3.2 “扩大-缩小自催化沉积”动力学模型 及其数学表达式	74
3.3.3 “半球面自催化沉积”动力学模型及其 数学表达式	77
3.4 宏观反应动力学数据库系统	80
参考文献	81
4 化学镀金属的实验设计与材料制备	83
4.1 氨配合化学镀镍、钴体系的物理化学设计	87
4.1.1 氨配合体系化学镀镍的热力学分析	87
4.1.2 联氨还原酒石酸根配合镍离子 $\text{Ni}(\text{T}^{2-})$ 的 反应热力学分析	95
4.1.3 联氨还原柠檬酸根配合镍离子 $[\text{Ni}(\text{Cit}^{3-})]^-$ 的 反应热力学分析	95
4.1.4 联氨还原氨配合钴离子反应的热力学分析	97
4.2 氨配合化学镀镍体系与传统化学镀液体系的比较	100
4.2.1 镀液中金属离子含量的动态分析方法	100
4.2.2 氨配合化学镀镍体系镀液与传统镀液的稳定性 比较	103
4.3 化学镀法制备可磨耗封严材料	109
4.3.1 化学镀纯金属镍包覆氮化硼颗粒的小型实验	110
4.3.2 化学镀钴包覆氮化硼颗粒	118
4.3.3 化学镀镍包覆球形二氧化硅颗粒	121
4.3.4 化学镀金属包覆其他颗粒	124
4.4 化学镀法制备化学电池材料	131
4.4.1 镍氢电池材料——球形氢氧化镍表面化学 镀钴修饰的正极材料	132
4.4.2 燃料电池电极材料负载催化剂	137
4.5 化学镀法制备纳米吸波材料探索	146
4.5.1 化学镀镍在吸波材料中的应用背景	146
4.5.2 化学镀法制备纳米镍颗粒-粘胶复合纤维的实验	148

4.5.3 镍铁-粘胶复合纤维的制备	166
4.5.4 铜-粘胶复合纤维的制备——镍辅助沉积铜	167
4.5.5 化学镀法制备纳米镍颗粒中空纤维	171
4.5.6 化学镀法制备其他吸波材料概述	199
参考文献	202
5 化学镀工艺参数优化	207
5.1 统计模式识别	207
5.1.1 原始样本的标准化处理	209
5.1.2 主成分分析法	210
5.1.3 其他几种常用线性映射方法	212
5.1.4 非线性映照法	213
5.1.5 K-近邻聚类法	214
5.1.6 分类判别函数法	215
5.1.7 模式逆映照方法	215
5.1.8 应用实例	216
5.2 人工神经网络	224
5.2.1 人工神经元模型	225
5.2.2 人工神经网络模型	227
5.2.3 神经网络分类器	228
5.2.4 误差逆向传播神经网络	230
5.2.5 应用实例	235
5.3 遗传算法	238
5.3.1 模式定理	241
5.3.2 编码方案	243
5.3.3 适应度函数	244
5.3.4 遗传算子	245
5.3.5 性能评估	247
5.3.6 遗传算法与神经网络	247
5.3.7 设计遗传算法的基本步骤	248

5.4 基于网络化的人工神经网络-遗传算法系统对 实验结果进行优化和寻优	249
5.4.1 系统的结构	249
5.4.2 数据维护模块	250
5.4.3 神经网络模块	252
5.4.4 系统应用	259
参考文献	273
附 录	275
附录1 298.15K 时标准电极电势及其温度系数	275
附录2 298.15K 时 H_2 、 O_2 、 Cl_2 在不同金属上的超电势值 ...	278
附录3 一些物质的熔点、熔化焓、沸点、蒸发焓、 转变点、转变焓	279
附录4 某些物质的基本热力学数据	280
附录5 氧化物的标准生成吉布斯自由能 $\Delta_f G^\circ$	287
附录6 离子半径	290
附录7 某些化合物的标准吉布斯自由能变化 $\Delta_f G^\circ (\text{kJ}) = A + BT$	291
附录8 键焓 ($\Delta H_{(A-B)}^\circ$ (kJ/mol))	293
附录9 单位转化表	294

1 化学镀的发展沿革及其应用

国内外采用的化学镀 (electroless plating) 这个术语, 充分地反映了金属的沉积是纯化学反应 (包含催化作用) 的本质, 有别于电镀沉积金属过程。

化学镀是靠溶液中的化学反应 (还原剂的氧化反应) 提供还原金属离子所需的电子, 无需外电源的化学沉积过程。这种靠溶液中的氧化还原反应沉积金属的湿化学沉积方法可分三类: (1) 置换法: 将还原性较强的金属 (基材), 在氧化性较强的金属盐溶液中给出电子, 使溶液中的金属离子还原, 沉积在基材表面形成金属镀层。此方法也称浸镀。因镀层薄、镀层与基体结合不够紧密, 适合浸镀的金属基材和镀液的体系不多, 应用较少。(2) 接触镀法: 辅助金属的氧化还原电位低于溶液中沉积金属的电位, 辅助金属接触到溶液时放出电子, 使溶液中沉积金属离子还原沉积在基材表面, 形成金属镀层。此法应用于非催化活性基材引发的化学镀。(3) 还原法: 在金属盐溶液中添加还原剂, 还原剂提供的电子还原金属盐溶液中的金属离子, 使之沉积在基材表面形成金属镀层。现在所称的化学镀, 就是专指还原法中, 在具有催化能力的活性表面上沉积金属镀层。由于在镀覆过程中沉积层仍具有自催化能力 (有文献称其为自催化沉积过程), 从而可以连续沉积, 形成具有一定厚度的有实用价值的金属镀层。

化学镀是靠基材表面的自催化活性中心引发金属沉积过程, 因此具有一系列优点, 如镀层晶粒细、致密、孔隙率低, 结合力一般优于电镀, 可在经敏化、活化处理的非金属 (非导体) 表面上进行, 某些镀层还具有特殊物理化学性质, 工艺设备简单等。但化学镀也存在镀液组成复杂不易控制, 成本较高, 沉积的金属及合金的种类远不及电镀多等不足之处。

化学镀作为技术形成于 20 世纪 40 年代, 且具有工业应用的前

景；在 70 年代化学镀技术才受到重视，发展迅速，并开始在工业上应用。到了 90 年代，化学镀技术得到了广泛的应用。

特别是近年来，随着科学技术的发展，化学镀技术发展迅速，应用领域不断拓宽，在制备纳米薄膜、纳米纤维、纳米球、纳米球壳层、纳米粉体包覆等诸多新材料方面得到广泛的应用，满足了军工、国防和高新技术的需求，并促进了相关领域的科学和技术的发展。

1.1 化学镀发展简史

1844 年，乌尔特兹（A. Wurtz）已发现次磷酸盐在水溶液中可以还原出金属镍。但直到 1946 年，布兰内尔（A. Brenner）和瑞道（G. Riddell）报道了他们在水溶液中获得 Ni-P 的研究成果，并在 1947 年提出沉积镍的方法和成层的催化机理，使化学镀技术具有了工业应用的价值。1955 年，美国建立了第一条化学镀生产线，制定了操作规程和管理制度，生产化学镀镍的商品。1957 年，卡赫尔（Cahill）提出了化学镀铜技术，随后很快在印刷电路板、电屏蔽等方面得到应用。1959 年，在美国召开了第一届化学镀学术会议，从而标志着化学镀技术正式形成。

随着工业发展对材料性能要求的提高和研究的深入，人们逐渐认识到化学镀的一些优点。20 世纪 70 年代以后，化学镀作为一种新技术开始受到重视。在此期间，发表了大量的学术论文、专著和专利；发展了次磷酸钠、硼氢化钠作还原剂的化学镀工艺，并开始研究镀液的再生技术；试验研究添加配合剂、稳定剂等添加剂，出现了“双稳定、双配合”的配方，从而达到延长镀液的使用寿命和提高镀覆产品的质量的目的是。80 年代，西方发达国家化学镀技术的研究、开发和应用成果频频，化学镀技术处于迅速发展阶段。

特别是 90 年代之后，随着计算机和高新技术的发展，为化学镀技术的发展提供了巨大的空间。1990 年，美国电化学学会开始出版《化学镀学术报告专集》，标志着化学镀技术处于稳定的发展阶段。化学镀技术已在耐腐蚀镀层、耐磨与减磨镀层、电接触镀层、微电子学应用（印刷电路、集成电路连线）以及改善钎焊性能镀层、电源材料、磁性薄膜（包括计算机磁盘），以及非金属材料表面金属化

(包括电磁辐射屏蔽材料)、金属基材增强剂、表面增强等方面得到更加广泛的应用。近年来,随着科学技术和现代工业的发展,化学镀技术的应用领域不断拓宽,覆盖了机械、汽车制造、电子、能源、航空航天、化学化工、石油和冶金等工业部门。

化学镀技术的出现和发展是以理论研究为基础,推动了应用技术的发展。同时,工业技术的发展和应用的的需求也不断促进了化学镀技术向纵深发展。

化学镀技术的核心问题是镀液的组成和性能。化学镀液的最基本组成是主盐、还原剂和配合剂。主盐在镀液中起着提供被还原的金属离子的作用,一般要求在水溶液中有一定的溶解度和稳定性(即在一定的 pH 值范围内不产生水解或分解),同时主盐的阴离子对自催化过程应无明显的副作用。采用盐类的阴离子有硫酸根、乙酸根、氯化物等,特殊情况下也有用硝酸根的。还原剂是自催化镀液的关键组分,常用的还原剂包括次磷酸盐、硼烷衍生物、联氨系列、甲醛等。还原剂在体系中的还原能力,以及还原剂的化学稳定性和还原剂的氧化产物对镀层及沉积反应的影响,一直是研究者关注研究和分析的对象。还原剂的还原能力一般可根据其还原电势判别,还原电势越负,其还原能力越强。配合剂在镀液中的主要作用为:

- (1) 形成金属配合离子,使平衡电势改变,有利于金属沉积;
- (2) 降低金属离子在溶液中的浓度,防止产生沉淀;
- (3) 掩蔽杂质,提高镀液稳定性。

因此,对配合剂的要求有:形成的金属配合离子在溶液中有一定的溶解度;配合离子具有一定的稳定性,不分解、不水解;对自催化沉积过程无有害的影响。

随着高科技和国防工业的发展,对材料的要求不断提高。制备出满足高科技和国防工业所需性能的镀层和新材料,研究新的镀液组成、性能和工艺条件并降低制备成本,仍是化学镀技术方兴未艾的研究课题。

1.2 化学镀金属在高新技术中的应用

化学镀金属(如镍、铬、铜等)是化学镀技术中研究和工业化

应用得最早,也是应用面最广的镀层制备技术,并随科学技术的发展和工业的进步不断发展着。以镍为例,从20世纪70年代末以次磷酸盐为还原剂制备Ni-P合金的Ni镀层的发展看,化学镀镍经历了应用于核工厂的储槽、槽车内衬的含磷5%~8% Ni镀层,80年代出现用于磁盘驱动器、电子设备等的含磷9%~12% Ni镀层,90年代出现高硬度、可焊性好的低磷(含磷约4%) Ni镀层以及高导电性的Ni-P-Cu、Ni-P-Sn、Ni-B接触材料镀层。直到21世纪初,仍有Ni-P、Ni-P-ZrO₂-Al₂O₃包覆碳纤维和Ni(P)、Ni(B)纳米薄膜以及Ni-P、Co-P包覆纳米陶瓷粉的研究报道。

近年来随着高新技术的发展,对化学镀金属材料的新需求不断出现,促进了有关研究的不断发展和深化。这些研究不仅推动了化学镀技术的发展,也开拓了化学镀技术新的应用领域。诸如化学镀镍在可磨耗封严涂层材料、镍基化学电池、燃料电池电极表面负载金属、双金属催化剂,以及在隐身涂层材料(电磁吸波材料)中的应用。

1.2.1 化学镀金属在可磨耗封严装置中应用的背景

随着高新技术的不断发展,对微细部件、粉体材料化学镀镍的需求越来越迫切。颗粒的尺寸越小,其比表面积越大,镀覆难度也就越大,对化学镀镍技术提出了更高、更苛刻的要求。近年来,通过联氨还原化学沉积制备Ni包覆碳纤维、Ni包覆硅藻土、Ni包覆BN等封严材料是人们关注的研究课题。

燃气涡轮发动机压气机的低温、中温封严部件,控制转子叶尖间隙,减少气体泄漏,提高级间压力差,是提高涡轮燃烧效率,提高推力和整机性能的有效方法之一。早在20世纪70年代末,英、美、苏等国家许多大航空发动机制造厂家都在研究用复合粉体材料和热喷涂涂层技术,制造航空燃气涡轮高低温部位的可磨耗封严装置,如图1-1所示。它们具有部件易制造,投资少,成本低,安全可靠,并且易翻修更换等优点,至今仍被认为是制造燃气涡轮封严技术上最为经济可靠和结构合理的方法。在研制某型燃气涡轮发动机时,为提高该机的热效率和推力,降低发动机油耗,延长飞行时间和飞行距离,希望发动机6个热端部件达到最佳的封严状态。因此,探求新型可磨耗封

严涂层材料,成为研制该型燃气涡轮发动机必须解决的关键问题之一。前苏联曾报道了采用 AlNi/BN 复合粉末和热喷涂涂层技术,制备极小型涡轮发动机多处中温 (873 ~ 1073K) 部位的封严。该涂层材料主要由 НИБОН-20 和 Al 组成,芯材是颗粒度为 $2\mu\text{m}$ 的 BN。

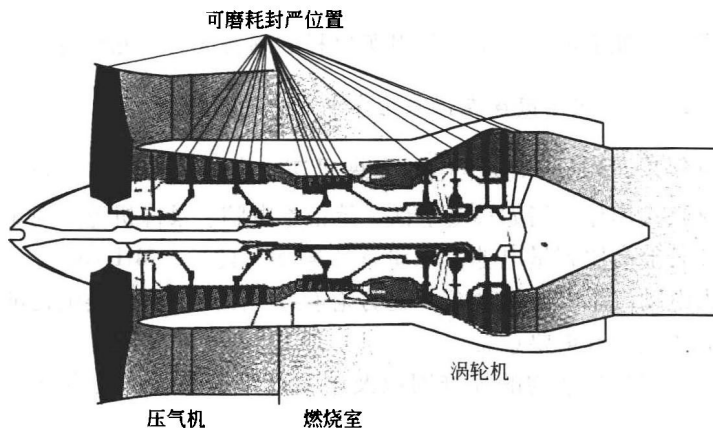


图 1-1 可磨耗封严材料在涡轮发动机中的应用示意图

为满足国防工业所需,目前国内外正在研究开发用于燃气涡轮发动机的 AlNi/BN 可磨耗封严涂层材料。从镍铝/氮化硼复合粉体材料成分看,六方氮化硼高温 ($<1173\text{ K}$) 的热稳定性和化学稳定性良好,又具有良好的润滑性能。它和镍铝构成的复相材料作为可磨耗金属复合陶瓷涂层,用于燃气涡轮发动机 $873 \sim 1073\text{ K}$ 部位的封严系统。由于工作环境原因,对此材料的硬度、杂质含量等要求很苛刻,故必须采用化学镀纯 Ni 工艺。从热力学角度看,氮化硼在任何温度下均可与水发生反应,其在低温水溶液体系中反应速度很慢,相对比较稳定;但当水温高于 373 K 时,会发生水解,生成硼酸和氨,且反应速度较快。

由此可见,直接采用水热氢还原化学沉积,在水热反应条件下,BN 颗粒 ($2\mu\text{m}$) 必会发生水解。因此,选择能镀纯金属镍的化学镀新体系,制备合格的前驱体和采用合理的流程,才能解决相关的问题。

1.2.2 化学镀金属在化学电池中应用的背景

随着空间技术、移动通信、航空航天等领域的快速发展,以及现代人们对能源危机、环境保护的关心,高性能电池的研究和开发已引起了人们的广泛关注。许多国家及一些有实力的跨国集团都在大力研究开发高性能电池,新型化学电源材料的制备成为研究热点。

1.2.2.1 化学镀镍在镍基化学电池中的应用

近年来, $\text{MH}_x\text{-Ni}$ 充电电池发展迅速,在军工、国防、高科技等领域日趋实用化,诸如移动电话、笔记本电脑、录像机等,对金属氢化物和其他高比容量电池需求量逐年剧增。此外, $\text{MH}_x\text{-Ni}$ 等充电电池作为电动汽车电源也具有一定的竞争力。因此,对此类电池的电极材料的研究具有重要意义。

立体网络状结构的纤维镍以及中空纤维镍基板,具有导电性能好、基体质量小且富于弹性的优点,是密封二次 $\text{MH}_x\text{-Ni}$ 电池内部镍正极的关键材料。由其制成的基板电极,具有高比容、高充放电效率,且电极稳定性好。20 世纪 80 年代以来,美国、法国、德国、日本等国先后开始纤维镍电极的研究工作,我国张登君提出了采用水热法制备中空镍纤维的方法。而中空纤维镍基板、电极的制备研究与应用却始于 90 年代。多孔镍基板,如发泡镍基板、轻型含纤维镍基板等的研究,是提高镍氢电池性能的关键问题之一。电极是由基板充填活性物质制成。目前常规使用的镍纤维毡电极及泡沫镍电极因内阻大,致使高倍率放电时放电电压降低。而纯金属镍粉烧结的电极,因孔隙率低使活性物质载量低。相比而言,中空纤维镍电极富有弹性,为放电过程中活性物质体积收缩产生的应力释放提供了有利条件,且活性物质载量高。因此,国内开展了用烧结法制备中空纤维镍基板和电极的工艺研究。以往文献中所介绍的多是通过单因素影响的研究来选择基板制备的工艺参数,近年来出现了用统计模式识别优化工艺参数的研究,使工艺优化从“炒菜”式发展到借助计算机优化。然而,采用统计模式识别技术只能找到目标优化区,尚不能预报最佳工艺条件。

中空纤维镍基板制备工艺是将镍粉与中空镍纤维以及助剂和造孔剂等制成浆料，去除其中的气体，然后在穿孔镀镍薄钢带上刮浆、干燥，再在 1300 K 左右氨裂解气气氛下烧结 20 ~ 30min 获得多孔镍基板（图 1-2）。SEM 观测可以看出：在 100% 中空镍纤维基板中，中空镍纤维彼此穿插形成网络结构，镍颗粒连接网络结构的间隙，这种结构有利于提高基板的孔率以及导电连接。诸多实验表明，用中空镍纤维制备的电极具有良好的电化学性能，由此可见，中空镍纤维在镍基化学电池中的应用具有良好的前景，中空镍纤维制备新方法的基础研究具有重要的理论和实际意义。



图 1-2 100% 中空纤维镍基板三维网络结构的 SEM 照片

1.2.2.2 化学镀在燃料电池电极负载催化剂材料中的应用

燃料电池（fuel cells, FCs）是一种使燃料氧化时释放出的化学能直接转变成电能的电化学装置，由多孔材料和催化剂组成。常用燃料除氢气外，还有甲醇、联氨和烃类等。氧化剂一般为氧气和空气。电解质常见的有磷酸、氢氧化钾、熔融碳酸盐及离子交换膜等。燃料电池按工作温度可分为低温、中温和高温三种类型。与常规电池相比，燃料电池具有能量转换效率高、可连续运转、环境友好、低噪声以及效率不随电池功率和负荷大小而变化等特点。因此，在小规模的系统里能呈现高的产出效率。只要提供燃料，FCs 的性能就能保持，并且取决于选择的燃料。

质子交换膜燃料电池 (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC), 具有能量转换效率高, 燃料来源丰富, 贮存与携带方便, 安全可靠, 有明确应用前景, 备受世界各国关注。对使用甲醇燃料的质子交换膜燃料电池称为直接醇燃料电池 (direct-methanol fuel cell, DMFC)。目前国内外都在研制电动汽车、小型电站、应急电源和不间断电源等, 且已有示范工程。然而 PEMFC 还存在一些限制其大规模商业化应用的问题: 一是目前使用的 Nafion 质子交换膜的工作温度低 (80°C), 化学能利用不足, 而对 DMFC 还有甲醇渗透导致电池的输出功率大幅度降低的问题; 二是氧在阴极还原与水分子作用生成过氧化氢, 对 Nafion 质子交换膜和碳质载体产生严重腐蚀作用, 降低催化性能和影响电池寿命; 三是目前常用的 Pt/C 催化剂价格高, 铂的资源有限, 且存在碳质载体的腐蚀, Pt 微颗粒的聚并长大催化性能下降问题。若把电池工作温度提高到中温 (100°C 以上), 铂的热稳定性和抗腐蚀性能明显下降。为此, 国内外燃料电池材料研究领域关注的核心问题是: 催化剂、催化剂载体、复合质子交换膜和双电极等新材料的研究和试制。

近年来研究采用高性能的碳质载体, 如碳纳米管、石墨化炭黑和富勒烯等, 虽能大大降低碳质材料的腐蚀速率, 但作为长时间使用的催化剂载体, 还是未能从根本上解决其在长期启动-制动循环过程中的稳定性问题。也有研究采用氧化物 (如 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 CeO_2 和掺杂氧化物等氧化物) 包覆碳质材料作为载体负载贵金属催化剂的研究。虽然氧化物具有很好的抗氧化性, 能改善碳质的腐蚀速率, 且有助催化性能可降低贵金属的用量, 但依然没有从根本上解决载体的长时间稳定性问题。况且氧化物的电子导电性与碳质载体相比相差甚远, 使电极催化剂的导电问题显现。人们期望能够用抗氧化性高于碳质材料, 而电子导电性能与全碳质载体相当的氧化物载体替代目前的碳质载体, 从根本上解决碳载体的腐蚀问题。众多氧化物中具有可与石墨化碳材料的室温电子电导率相比的 Ti-O Magneli 相材料成为备选材料之一。

为提高催化剂的活性、毒性和长期稳定性, 减少铂用量, 非铂和部分替代铂的阴极催化剂已成为目前国内外的研究热点。图 1-3 为