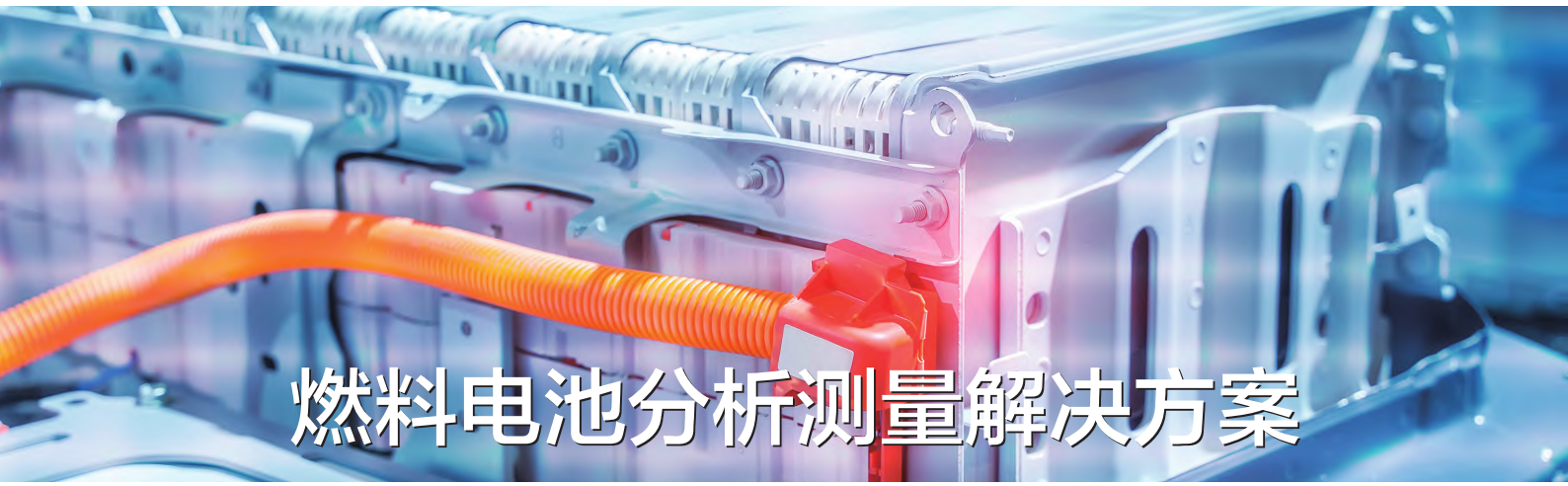


燃料电池分析测量解决方案

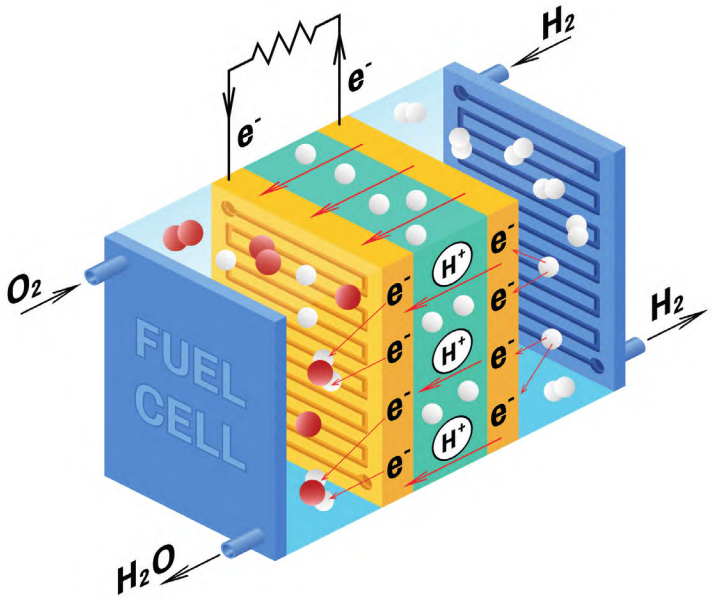
Dr. Jana Kalbacova

燃料电池和电解槽催化剂层的质量对于实现良好性能和低成本至关重要。X 射线荧光测量有助于在生产过程中精确、实时地监测催化剂的负载情况。

燃料电池在实现“碳中和”的道路上发挥着重要作用：它们为满足道路交通中日益严格的二氧化碳排放限制做出了重要贡献。预计在未来几年内，商用车领域的氢燃料电池车将大幅增加。根据不同的应用场景，无论是移动式还是固定式，都会使用不同类型的燃料电池。因质子交换膜燃料电池（PEM 燃料电池）生产成本低于固体氧化物燃料电池（SOFC），从而被广泛地应用于车辆制造中。

HORIBA 是国际知名的汽车、科学、医疗和半导体等技术领域分析测量仪器制造商，同时也为环境和过程测量技术提供现代化的分析仪器。为了能够精确测定涂层面密度，HORIBA 公司推出了 MESA-50 或 XGT-9000 等台式测量设备，其测量原理基于 X 射线荧光（X-Ray Fluorescence，缩写 XRF）。这是一种利用 X 射线与材料之间的相互作用来定性及定量测定其基本组成成分的分析方法。

X 射线是电磁波谱的一部分，波长通常在 0.01 ~ 10nm。当射线照射到物质（如催化剂材料铂）上时，一部分射线会被吸收，而另一部分射线会穿透物质。被吸收的 X 射线在物质内部发生原子级的相互作用，会释放出光子、电子和荧光 X 射线等。发射出来的射线具有元素特异性，因此无需参考样本即可确定物质。其浓度也可以通过与校准样品进行对比来确定。这种微观范围内的无损分析无需特殊的样品预处理，适用于广泛的研究领域。在燃料电池生产中，XRF 测量设备主要用于测量膜表面的铂或铱的面密度。



PEM 燃料电池工作原理

1 燃料电池表面的催化剂层

每个燃料电池的核心是膜电极组件（MEA）：它位于燃料电池堆中两个气体扩散层和双极板之间，包含几层结构。中间是质子交换膜，两面都涂有催化剂。当工艺流体（在燃料电池中为氢、氧、水，在电解槽中方向相反）流入 MEA 时，实际的电化学反应则发生在中心层，即质子交换膜上。只有包括铂在内的少数几种材料可以用作催化剂，因为它不会与参与反应的分子结合得过强或过弱：其结

本文作者系 HORIBA 集团可替代能源系统业务开发部应用专家。

合的强度应足以启动反应，但同时又应足够弱，以防止分子永久结合，从而停止反应。

然而，这种电化学的核心究竟是如何产生的呢？燃料电池生产的第一步是在聚合物电解质膜上涂上催化剂层，催化剂层的厚度通常在 1 ~ 20 μm。这相当于一种由碳、聚合物、催化剂材料和其他物质组成的油墨。

涂层的生产技术多种多样：例如，催化剂层可以通过丝网印刷、喷墨印刷、喷涂或槽喷嘴涂层等方式进行涂覆。然而，根据所使用的制造工艺，在涂覆或干燥过程中可能会出现不均匀现象。这一方面会导致燃料电池性能不佳，另一方面也会导致成本居高不下。

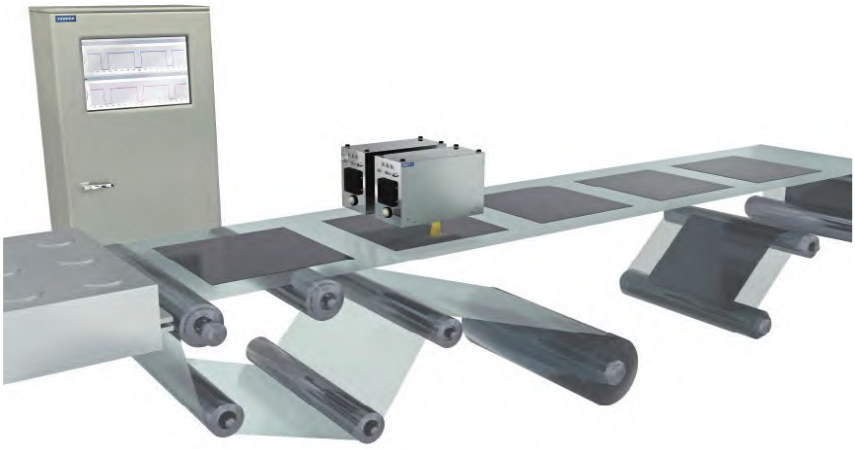
如果由于涂覆过程中的失误而导致材料用量过多，成本就会变得很高：目前，燃料电池应用所需的每公斤优质铂的成本约为 30 000 欧元。即使是最小的数量偏差也会导致高昂的额外成本，大批量生产更是如此，因为双面涂覆的材料几乎占成品 MEA 总成本的 80%。

2 校准和测量

因此，对涂覆过程进行连续、精确的实时监控非常重要。要正确确定负载量，首先必须对测量设备进行校准；校准时需要使用几个已知材料的面密度（单位：mg/cm^2）。因此，XRF 测量设备可为每个样品或每个测量点提供单独的光谱。样品上涂覆的物质越多，则荧光强度越大，峰值越高。由于每种元素的峰值高度都与该元素在样品体积中的浓度直接相关；软件使用这些数据来计算负载量。

在线 XRF 测量设备可检测到从 100% 到 ppm 级别的元素浓度范围，有时甚至能够达到亚 ppm 范围。

测量头的精度如此之高，即使在通常每分钟数米的高产能速度下，也能检测到最微小的偏差。根据客户的生产工艺，紧凑型测量头可以安装在工艺中的任何位置，例如可以直接安装在涂层或干燥系统的后面。如果涂覆分几个步骤进行，则可将两个测量装置一前一后地安装在一起。测量头与薄膜表面之间的距离可在 0.5 ~ 15 cm。



在生产线的上方安装 XRF 测量设备

通过这种方法可以实时识别涂层和干燥过程中可能产生的涂层缺陷和不均匀性。这种非侵入式方法的决定性优势在于可以在操作过程中进行测量。无需将产品从加工过程中取出，也无需在实验室进行耗时的分析，节省了时间。同时，它避免了分析期间可能发生的许多米的膜被涂上一层不合格的涂层而产生的昂贵的废品费用，节约了成本。

借助于实时分析，可立即调整生产流程。而且，更重要的是：得益于模块化软件解决方案，XRF 测量技术可以轻松地集成到客户的流程中并进行客户定制式的设置。

例如，可以实现生产设备之间的通信：一旦现场 XRF 测量设备检测到涂层太薄，膜就会自动重新进行涂层处理。在硬件方面，HORIBA 的现代化的 XRF 测量设备也非常适合大多数应用场景：得益于其高测量速度、高精度和紧凑的结构尺寸，客户可以按需要将其应用到广泛的场景中。其软件可通过通用现场总线协议集成到现有的物联网基础设施中。得益于软件的模块化设计，未来还可能将其他测量设备或传感器集成到客户的系统中。

3 X 射线荧光测量的工作原理

在 X 射线荧光分析技术（XRF）中，通常使用多色的 X 射线、伽马射线或离子辐射来激发材料样品。在此过程中，靠近原子核的电子将被激发出原子内壳，导致原子结构不稳定。

为了恢复平衡，高能级的电子会回落到这个“空穴”。由于“空穴”能量较低，因此多余的能量将会以 X 射线的形式发射出来。发射电子和置换电子之间的能量差异取决于发生荧光过程的元素原子的特征，因此，发射 X 射线的能量与被分析的特定元素直接相关。这一主要特点使 XRF 成为一种快速检测元素成分的分析仪器。利用 X 射线荧光分析，可以识别和确定各种成分中原子序数 Z=5（硼）以上的所有元素的浓度。在对低含量的杂质（如原子序数较高的重金属）的检测中，它也有着极佳的表现。