

质子交换膜燃料电池中的相关基础性问题*

白玉霞 邱新平[†]

(清华大学化学系 北京 100084)

摘要 文章介绍了国内外质子交换膜燃料电池的最新进展,特别是在基础研究方面的进展,以促进我国质子交换膜燃料电池的基础研究.

关键词 质子交换膜燃料电池

Several basic problems of the proton exchange membrane fuel cell

BAI Yu-Xia QIU Xin-Ping[†]

(Chemistry Department of Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract We review recent progress in the development of proton exchange membrane fuel cells, with emphasis on the results of basic studies. Catalysts, proton exchange membranes and CO poisoning of the catalysts are discussed.

Key words proton exchange membrane fuel cell

1 引言

自从1839年英国的Grove W R提出燃料电池概念以来,燃料电池已经历了近160年的发展历史,将燃料直接转化成电能一直是人们的梦想.1959年,Bacon研制出第一台现代燃料电池.20世纪60年代,美国将燃料电池应用于航天技术.70年代的石油危机促使人们进一步研究燃料电池民用的可行性.进入90年代以后,人们更加重视环保问题,迫切需求清洁的能源,这为燃料电池提供了广阔的需求空间,在此期间,燃料电池得到了突飞猛进的发展,新材料、新工艺的应用为燃料电池走向民用奠定了基础.

质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)是指一类以质子交换膜作为电解质的燃料电池体系,这种燃料电池也经常被称为固态聚合物燃料电池(polymer electrolyte fuel cell, PEFC).图1是PEMFC的结构示意图^[1],电池中包括质子交换膜、催化剂层、气体扩散电极、双极板,一般人们将质子交换膜、催化剂层及气体扩散电

极压成一体,并称之为膜电极集合体(membrane electrode assembly, MEA).根据所使用燃料的不同,又可将PEMFC分为:氢氧燃料电池、直接甲醇燃料电池或直接醇燃料电池等.由于PEMFC的使用温度低,同时以聚合物作为电解质,因而可用作电动汽车、移动电器及固定电站的电源.

PEMFC的性能受到以下因素影响:电催化剂的

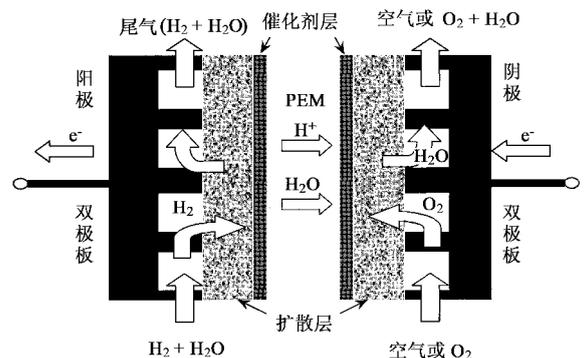


图1 质子交换膜燃料电池结构示意图

* 2003-06-23 收到初稿,2003-09-27 修回

[†] 通讯联系人. E-mail: qixup@mails.tsinghua.edu.cn

活性、催化剂的抗中毒能力、MEA 中物质(反应物、生成物、电子与质子)传输能力、电解质的质子电导率等。因此,PEMFC 的研究课题主要包括:低铂催化剂、催化剂层的结构和新型质子交换膜,以及 MEA 制作方法研究,当然还有针对电池系统的燃料重整、水热管理等。下面我们将针对目前 PEMFC 研究中的重点课题进行讨论。

1 催化剂和载体

在 PEMFC 中,一般使用贵金属 Pt 或其合金作催化剂,碳作载体,如何降低贵金属用量、提高催化剂效率一直是这类燃料电池研究的重点。为了提高催化剂的活性,不仅要控制催化剂的形态,同时还要控制碳载体的形态及表面结构。制备 Pt/C 催化剂的方法有浸渍法、离子交换法、Bönnemann 法和插层反应合成法以及胶体法。这里只介绍浸渍法。

浸渍法通常是将活性碳载体在异丙醇和水的溶液中润湿,加入一定量的 H_2PtCl_6 水溶液,调节 pH 值至碱性,并在一定温度下滴加过量的还原剂即可制得 Pt/C 电催化剂^[1,2]。由浸渍法制备的 Pt/C 电催化剂,其金属颗粒为 2—7 nm。浸渍还原反应中铂化合物是通过碳载体上的配位基(碳平面上的 C=C 或含氧基团)还原为零价金属。所以,凡是影响碳载体及 Pt^{2+} 质点相互作用的因素,如还原剂浓度(影响 Pt^{2+} 与载体之间的吸附)、溶液的 pH 值(增大或减小载体和 Pt^{2+} 质点之间的静电排斥)及载体表面酸性基团的含量均可影响铂金属颗粒的分散性。此外碳载体与水的界面张力也较重要^[3],水对碳表面的浸润程度较小,常导致载体上的金属颗粒分布不均匀。

2 质子交换膜

质子交换膜(proton exchange membrane, PEM)是 PEMFC 的核心,其性能将直接影响 PEMFC 的电池性能、能量效率和使用寿命。PEMFC 中应用最为广泛的质子交换膜为美国 Du Pont 公司生产的 Nafion[®] 全氟磺酸质子交换膜。

Nafion 膜的基本骨架是聚四氟乙烯,一定长度的主干链上接枝氟化的醚支链,而支链的末段为磺酸基团。Nafion 膜的分子结构^[4]如图 2 所示。

由分子式可以看出,Nafion 膜是一种不交联的高分子聚合物,在微观上可以分成两部分:一部分是

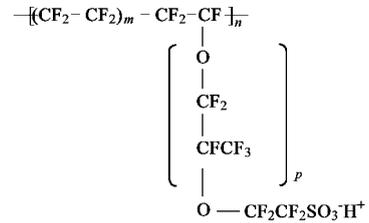


图 2 Nafion 膜的分子结构
(其中 $m=5-13.5$ $n=1000$ $p=1-2-3$)

离子基团群,含有大量的磺酸基团,它既能提供游离的质子,又能吸引水分子;另一部分是憎水骨架聚四氟乙烯,具有良好的化学稳定性和热稳定性^[4]。

干燥状态的 Nafion 膜为无色透明薄膜,厚度约为 50—200 μm 。Nafion 膜的质子导电性十分优良,这也是 Nafion 膜得以广泛应用的主要原因。有关 Nafion 膜内部的导电机理以及 Nafion 膜中离子与分子的传输机理,一直是理论界探讨的热门问题。Nafion 包含 SO_3^- 阳离子交换位点,研究发现,在许多包含有离子的高分子聚合物中,离子交换位点通常聚集在一起,在聚合物内部形成胶束。聚合物的这种结构特性对于它们的机械性能和传输性能有显著的影响。同样,在 Nafion 膜中也可以形成类似结构。Gierke^[5]等利用小角 X 射线散射结果,对 Nafion 膜的内部结构给出细致地分析,提出了 Nafion 膜内部形成离子胶束模型理论。

Gierke^[5]的离子胶束模型认为:当 Nafion 膜被水溶胀之后,由于 Nafion 膜分子中极性与非极性的相互作用,使得膜在微观上形成一种胶束网络结构,如图 3 所示。

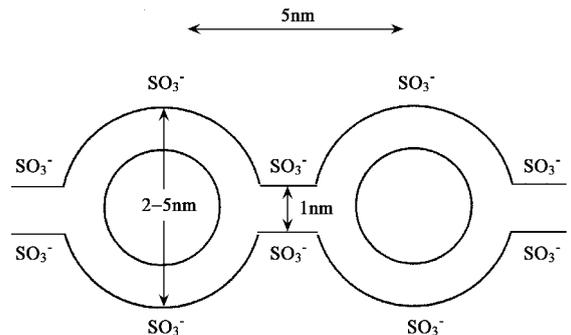


图 3 胶束网络结构

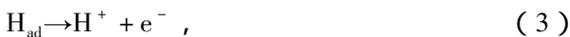
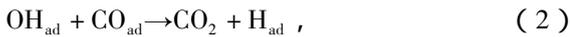
憎水的聚四氟乙烯骨架支撑于胶束的外围,而侧链及侧链上的磺酸根延伸于球状胶束的内部,球状胶束的形状大致为对称的圆球,它们之间由较窄的通道连接。离子及分子在膜内的传输即依赖于这

些球状胶束和连接球状胶束的通道. 胶束和通道直径的大小是决定分子及离子传输速度的主要因素, 直径越大, 分子及离子穿过胶束和通道的速度越快; 直径越小, 分子及离子受到的阻隔作用越强.

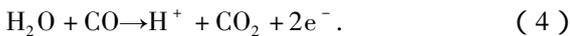
尽管 Nafion 膜具有优越的稳定性和质子导电性, 但其价格昂贵, 选择透过性较差. 在直接甲醇燃料电池中由于甲醇渗透, 部分作为燃料的甲醇在阳极未经氧化而直接穿透 Nafion 膜到达阴极, 致使 DMFC 的能量效率大为降低. 为了解决甲醇渗透问题和降低成本, 许多研究工作着眼于开发其他种类的质子交换膜, 如部分氟化的和无氟质子交换膜. 除此之外还包括掺杂有机小分子和无机物的质子交换膜等^[6].

3 催化剂的 CO 中毒问题

氢气的储存与运输是氢氧燃料电池进行推广和应用的主要障碍. 通常使用有机燃料进行重整制氢, 因此制得的氢气中含有少量或微量的 CO. CO 在 Pt 上具有很强的吸附能力, Pt 表面吸附了 CO 后, 会降低 H 在铂金上的吸附, 进而影响 H₂ 的电化学反应. 只有当阳极电势升到 ~0.6V (相对于标准氢电极) 时, CO 才会被氧化成 CO₂, 这就造成电池电压损失, 电池效率大大降低^[7], 因此 CO 中毒问题一直是 PEMFC 研究的重要课题. 在水的参与下, Pt 表面吸附的 CO 可以通过电化学进一步氧化生成 CO₂, 具体的反应过程如下:



总反应为



水首先在 Pt 表面吸附形成吸附氢原子和 OH, 即 H_{ad} 和 OH_{ad}, OH_{ad} 与 CO_{ad} 反应生成 CO₂ 和 H_{ad}, 最后 H_{ad} 通过电化学反应生成质子和电子. 在 CO_{ads} 低覆盖度时, 反应(1)为总反应的控制步骤, 而当 CO_{ad} 覆盖度足够高时(2)式将成为总反应的速率控制步骤.

CO 在 Pt 表面上的吸附与氧化过程一直是表面科学中的重要研究课题. 利用热力学脱附技术^[8,9]对 CO 吸附在 Pt(100)晶面上的结合能测试结果表明, 不同 CO 覆盖度(θ_{CO})情况下的结合能: $\theta_{\text{CO}} = 0$ 时的结合能为 225 kJ · mol⁻¹, $0.05 \leq \theta_{\text{CO}} \leq 0.25$ 时结合能为 215 kJ · mol⁻¹, $0.25 \leq \theta_{\text{CO}} \leq 0.5$ 时结合

能为 195 kJ · mol⁻¹, 随着 θ_{CO} 的增大, 结合能线性减小, 当 $\theta_{\text{CO}} = 1$ 时, 结合能在 80 到 85 kJ · mol⁻¹ 之间.

利用 LEED, HREELS, TPD^[10,11]对 CO_{ad} 与 O_{ad} 反应的研究结果表明, 在 CO 和 O 原子以 2:1 的比例共同吸附在 Pt(111)晶面上, 当温度达到 260K 时, CO 开始被氧化, 这时个别 C—O 键的振动波数升高到 1750 或 1850 cm⁻¹, 随着 CO 覆盖率的增加, 反应发生的温度下降. 对吸附在 Pt(113)晶面上的 CO 的氧化反应进行研究, 结果表明, 在 $0.10 \leq \theta_{\text{O}} \leq 0.30$, $0.08 \leq \theta_{\text{CO}} \leq 0.15$ 条件下, CO 在 300—400K 时发生氧化反应. 在 $\theta_{\text{O}} = 0.35$, $\theta_{\text{CO}} = 0.54$ 条件下, CO 在 150—400K 时发生氧化反应.

Bondino 等人^[12]用 CS-PED 技术测出 CO 吸附在 Pt(111)晶面上顶位和桥位的键长分别为 $R_{\text{T}} = 1.85 \pm 0.1 \text{ \AA}$, $R_{\text{B}} = 1.55 \pm 0.1 \text{ \AA}$, 证实了理论值 $R_{\text{T}} = 1.97 \pm 0.04 \text{ \AA}$, $R_{\text{B}} = 1.62 \pm 0.04 \text{ \AA}$. Johan Bergeld 等人^[13]根据 Langmuir-Hinshelwood 力学, 通过对 TPR 光谱分析对 O/CO/H₂O 共同吸附的 Pt(111)晶面, CO 发生氧化反应的情况进行研究. 发现在 $\theta_{\text{H}_2\text{O}} \leq 0.1$ 条件下, CO 在 180—230K 时发生氧化反应, 说明在低温条件下 H₂O 可以降低 Pt 催化剂对 CO 的中毒.

利用量子计算来研究 CO 在铂金上的吸附过程, 业已成为表面科学领域的重要课题, Aizawa 等人^[14]利用 Slab 模型根据局域密度泛函理论对 CO 吸附在 Pt(111)晶面上分子轨道变化进行研究. 发现 4σ, 1π 轨道对 CO 吸附在 Pt(111)晶面上成键无贡献, 只有 5σ, 2π* 影响吸附键的形成. Broko 等人^[15]提出一个单层模型, 认为 CO 吸附在 Pt(111)晶面上削弱了 Pt 原子间的相互作用. 用量子力学计算这个模型中的 Pt—CO 键的振动波数约为 468 cm⁻¹, 与实验值一致.

Curulla 等人^[16]利用 Cluster 模型, 用从头算原理计算 CO 吸附在 Pt(100)晶面顶位上的结合能和 CO 之间的相互作用力. 当 CO 的覆盖范围 $\theta_{\text{CO}} = 0$ 时, 结合能 $BE = 192 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 当 $\theta_{\text{CO}} = 0.5$ 时, $BE = 180 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, CO 之间表现为斥力, CO—CO 键能为 5 kJ · mol⁻¹. Lynch 和 Hu^[17]利用 Cluster 模型, 用密度泛函结合从头算总能量计算 CO 和 O 原子吸附在 Pt(111)晶面上的结合能, 理想的几何构型, 从而确定 CO 和 O 原子吸附在 Pt(111)晶面上的稳定位置依次是顶位、桥位、fcc 填充位和 hcp 填充位,

P—C 键长 $R_T = 1.85 \text{ \AA}$, $R_B = 1.99 \text{ \AA}$, $R_F = 2.05 \text{ \AA}$, $R_H = 2.06 \text{ \AA}$ 和实验值 $R_T = 1.85 \pm 0.1 \text{ \AA}$, $R_B = 1.55 \pm 0.1 \text{ \AA}$ 相吻合。

Couto 等人利用循环伏安实验发现在 pH 等于 0.3—13 范围内, CO 剂量电压低于 0.6V 或高于 0.9V 时, CO 在 Pt 多晶表面发生氧化反应, 而且通过实验数据推断出 CO 吸附在 Pt 多晶表面的状态, 其结果与 CO 吸附在 Pt(111) 和 Pt(110) 单晶表面的状态一致^[18]。

另外, 日本的 Fusao Kitamura 等人^[19] 也在 2000 年利用 FT-IRAS 方法发现, 即使在高纯度的硫酸溶液中, 只要铂金电极电压调节到适当的范围内, CO 在铂金顶位的吸附键的振动波数就为 2010 cm^{-1} , 实验还发现, 只要在 H^+ 可以还原生成 H_2 的条件下, H 在铂金顶位上的吸附就可以被测出, 由此可断定 H 在铂金顶位上的吸附是 H^+ 还原成 H_2 的中间产物。

综上所述, CO 在铂金表面的吸附状态受到铂金表面结构及表面吸附的其他分子、离子的影响, 能否寻找到最有利于 CO 电氧化的表面结构, 能否寻找促进 CO 电氧化的促进剂, 是解决甲醇电氧化的重要途径。

Pt-Ru 二元合金催化剂是迄今为止研究最成熟、应用最广泛的阳极催化剂。研究表明, 在 Ru: Pt 原子比为 1:1 的电极表面, CO 氧化电势比在纯 Pt 电极表面降低 0.25 V ^[20]。关于 Pt-Ru 对甲醇的催化氧化机理研究比较多^[20—22]。通过循环伏安法和现场红外等实验手段, 多数学者得到的结论基本一致, 即 Pt-Ru 催化氧化甲醇通过协同机理(bifunctional mechanism)进行:



M 是 Pt 或 Ru, Ru 同时使水分解, 形成吸附态的含氧中间产物 $(\text{OH})_{\text{ads}}$, 为 $(\text{CO})_{\text{ads}}$ 的氧化提供了最好的氧化剂。Pt_{0.5}Ru_{0.5} 对 $(\text{CO})_{\text{ads}}$ 的氧化电势最低。分子轨道理论研究表明, H_2O 在 Pt-Ru 二元合金的 Ru 原子上分解比在纯 Pt 表面更容易^[28]。还有一种观点认为, Pt-Ru 二元合金催化剂抗 CO 中毒的原因, 是由于 Ru 加入 Pt 晶格后, 使 $(\text{CO})_{\text{ads}}$ 在合金表面的吸附状态有所改变, 降低了结合能, 起到了活化吸附态 $(\text{CO})_{\text{ads}}$ 的作用^[23—25]。

- [1] Srinivasan S, Ticianelli E A, Derouin C R *et al.* J. Power Sources, 1988, 22 :359
- [2] Ticianelli E A, Beery J G, Srinivasan S. J. Appl. Electrochem, 1991 21 :597
- [3] Vandan H E, Bekkum H V. J. Catal., 1991, 131 :335
- [4] Wirguin C H. J. Membr. Sci., 1996, 120 :1
- [5] Gierke T D, Munn G E, Wilson F C. J. Polym. Sci., 1981, 19 :1687
- [6] Jochen A K. Journal of Membrane Science. 2001, 185 :3
- [7] Gottesfeld S, Pafford J. J. Electrochem. Soc., 1988, 135 :2651
- [8] Yeo Y Y, Vattuone L, King D A. J. Chem. Phys., 1996, 104 :3810
- [9] Guinn K V, Rhoades D S, Herz R K. Surf. Sci., 1997, 393 :57
- [10] Kostov K L, Jakob P, Menzel D. Surf. Sci., 1997, 377 :802
- [11] Stefanov P K, Yamanaka T, Seimiya Y *et al.* Surf. Sci., 1998, 416 :305
- [12] Bondino F, Comelli G, Esch F *et al.* Surf. Sci., 2000, 459 :1467
- [13] Bergeld J, Kasemo B, Chakarov D V. Surf. Sci., 2001, 495 :1815
- [14] Aizawa H, Tsuneyuki S. Surf. Sci., 1998, 399 :1364
- [15] Brako R, Sokcevic D. Surf. Sci., 1998, 401 :1388
- [16] Curulla D, Clotet A, Ricart J M. Surf. Sci., 2000, 460 :101
- [17] Lynch M, Hu P. Surf. Sci., 2000, 458 :1
- [18] Couto A, Rincon A, Perez M C *et al.* Electrochim. Acta., 2001, 46 :1285
- [19] Nanbu N, Kitamura F, Ohsaka T *et al.* J. Electroanal. Chem., 2000, 485 :128
- [20] Gasteiger H A, Marcovic N, Ross P N *et al.* J. Phys. Chem., 1994, 98 :617
- [21] Gasteiger H A, Markovic N, Ross P N *et al.* J. Electrochem. Soc., 1994, 141 :1795
- [22] Wang K, Gasteiger H A, Markovic N M *et al.* Electrochim. Acta, 1996, 41 :2587
- [23] Ianniello R, Schmidt V M, Stimming U *et al.* Electrochim. Acta, 1994, 39 :1863
- [24] Lee S J, Mukerjee S, Ticianelli E A *et al.* Electrochim. Acta, 1999, 44 :3283
- [25] Lin W F, Iwasita T, Vielstich W. J. Phys. Chem. B, 1999, 103 :3250