燃料电池用质子交换膜的选择

摘要:介绍了质子交换膜燃料电池中常见的氟化磺酸型质子交换膜，对质子交换膜中氧气渗透率的影响因素与氟化磺酸型质子交换膜结构进行了分析，指出了优化的膜化学结构。

质子交换膜燃料电池(PEMFC)被认为是最有可能替代内燃机的化学电源，可以作为地面机动车辆、潜艇等的动力电源，近年来得到了广泛的研究。由于燃料电池的工作不受卡诺循环的限制，因此，理论上燃料电池有着比热机高得多的能量转化效率。同时，PEMFC对解决内燃机使用化石能源造成的巨大环境污染有着十分重要的意义。

当前，与用于空间飞行电源用的碱性燃料电池的高度发展和酸性燃料电池中的磷酸燃料电池作为地面分散电站的推广应用相比较，PEMFC目前已经接近实用化阶段。然而，要使PEMFC商业化，还必需解决一些关键的问题。

PEMFC性能的降低大部分来源于阴极慢的反应动力学，造成阴极电势0．3～0．4V的损失，因此，提高阴极对氧还原的电催化活性也是PEMFC研究重点之一。

限制质子交换膜燃料电池能量转化效率的反应动力学因素主要有以下三方面:①电化学极化，这一因素主要取决于氧气在电解质膜内的溶解度和电催化剂的性能;②浓差极化，主要是大电流时，由燃料和氧化剂气体在多孔电极内的物质传递限制决定;③欧姆极化，主要是由质子交换膜的质子电导决定。这些因素均涉及质子交换膜。因此，研究质子交换膜的性质以及氧气在膜内的渗透和传质过程成为燃料电池领域的重点课题之一。

1氟化磺酸型质子交换膜简介

20世纪80年代，加拿大等国家掀起了对质子交换膜燃料电池的大量研究，并在膜材料方面大量采用全氟磺酸型质子交换膜。它是一种全氟离子聚合物，碳氟主链决定了它的绝大部分功能。从微观结构上看，这类膜可分为两部分:一部分是离子基团群，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，与聚四氟乙烯类似。研究表明，全氟磺酸型质子交换膜是目前最适合燃料电池的膜材料。

到目前为止，全氟磺酸型膜主要有以下几种类型:①美国杜邦公司生产的Nation系列膜，包括Nation 117、Nation 115、Nation1 12、Nation1135和Nafion105等;②美国Dow化学公司研制的XUS－B204膜;③日本Asahi Chemical公司生产的Aciplex系列膜;④日本Asahi Glass公司开发的Flemion膜;⑤日本氯工程(Chlorine Engineers)公司的C膜;⑥加拿大Ballard研制的BAM型膜。

由于全氟磺酸型质子交换膜使用了大量氟化合物，合成步骤繁琐，其价格非常高;同时，这类膜的离子电导强烈地依赖于水含量，在水含量较低或温度较高，特别是温度高于100°C时，电导率明显下降。早期开发的聚三氟苯乙烯磺酸膜由于机械强度和化学稳定性不好，尽管在低电流密度下电池寿命达3000h，仍不能满足燃料电池长期使用的要求。

加拿大Ballard公司对上述膜进行改进，用取代的三氟苯乙烯与三氟苯乙烯共聚制得共聚物，再经磺化得到BAM 3G膜。BAM 3G膜主链全氟原子保护C－C骨架不被电化学氧化，氟原子取代苯环上的氢原子，降低了苯环上的电子云密度，使膜具有较好的热稳定性、化学稳定性和机械强度，更为突出的是该膜具有低的EW值和高含水率，膜性能超过了Nafionll7和Dow膜。这种膜的主要特点是具有非常低的磺酸基含量，高的工作效率，并且使BallardM K 5单电池的寿命提高到15000h，成本也较Nation膜和Dow膜低得多。

2质子交换膜的选择

发达的“气—液—固”三相反应界面对于气体扩散电极有着十分重要的意义。在碱性燃料电池、磷酸燃料电池中都有发达的三相反应界面。在质子交换膜燃料电池中，电解质为质子交换膜固体电解质，三相界面包括电催化剂、燃料及氧气和质子膜，氧气在质子交换膜内的渗透率对传质过程有决定性的影响。氧在质子交换膜内的渗透率与质子膜的结构有关。

通常使用的质子交换膜，如上述的Nafion系列膜、Aciplex系列膜以及Dow系列膜，都有着基于聚四氟乙烯骨架和磺酸基为终端的支链的相似的化学结构(参见图1)。

Nafion膜的结构一般认为分三相:氟碳相、界面相、离子簇相，疏水的氟碳相组成聚合物的骨架，界面相是指支链、

水和磺酸基团的混合相，离子簇相是指吸附水相。界面相、离子簇相为亲水相(WP)。一般而言，不同等效质量(每等效磺酸位点数时磺酸膜的质量，g/mol)的Nafion膜含有不同比例的亲水相和疏水相。较低EW的Nafion膜，其亲水相与疏水相的比例高于较高EW的Nafion膜。

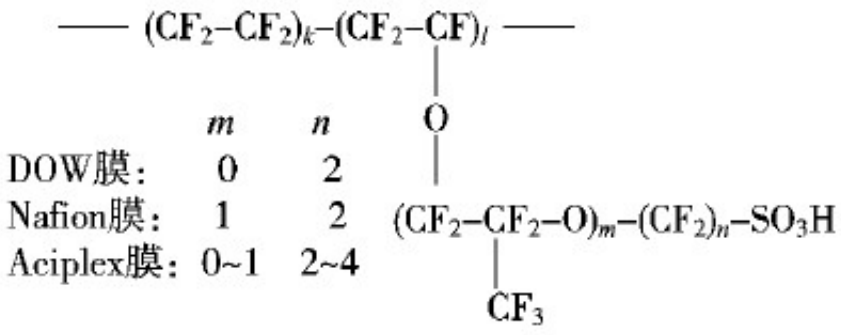


图1　膜化学结构示意图

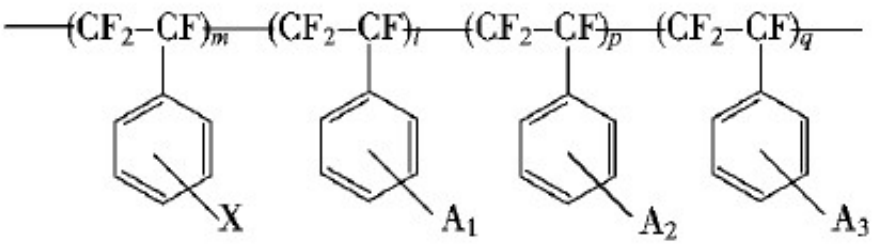
由于氧气的扩散系数在亲水相中大于在疏水相中，溶解度则是在疏水相中大于亲水相中;因此，氧气在较低EW的Nafion膜中有着较高的扩散能力和较低的溶解度。由于膜的含水量对扩散系数的影响较大，较低EW的膜有着较高的渗透率;因此，当质子交换膜工作在大电流时，使用较低EW的Nafion膜将有利于减少传质阻力。另一方面，通常认为，溶解于疏水相里的氧气需要扩散至和亲水相接触的电催化剂位点才能被电化学还原。

微电极测试氧还原的实验表明，氧气的溶解度在有着较小亲水相比例(较高EW)的Nafion膜中大于在有着较大亲水相比例(较低EW)的Nafion膜中。这表明，在一定氧压下，溶解于氟碳相中的氧气将会向位于亲水相的电催化剂位点扩散，从而在氧还原动力学过程中表现出来。由于较大的氧溶解度可以获得较快的氧还原动力学速度，因此，使用有着较大EW的Nafion膜有利于提高氧还原反应的动力学。综上所述，增加质子膜的等效质量的同时，也增加膜的含水量，就可以得到既有利于氧还原动力学又有利于传质的质子交换膜。

同时，在较高等效质量(EW)的质子交换膜的含磺酸基团的支链间接上亲水性基团，将有助于提高质子交换膜的含水量，并可保持质子交换膜的氧溶解度，从而得到既有利于氧还原动力学又有利于传质的质子交换膜。

从Nafion膜、Aciplex膜和Dow膜的化学结构(图1)可以看到，对同一类型的膜而言，改变k和l的值，将引起质子膜等效质量(EW)的变化。选用有着不同k和l值的质子膜，可以影响氧还原反应的动力学和传质过程。比如，增加k的值，将引起EW的增加，有利于氧还原的动力学过程;增加l的值，将引起EW的减小，有利于传质过程。

巴拉德先进材料公司生产的BAM 3G膜(EW=407g · mol－1)化学结构示意图如下页图2:

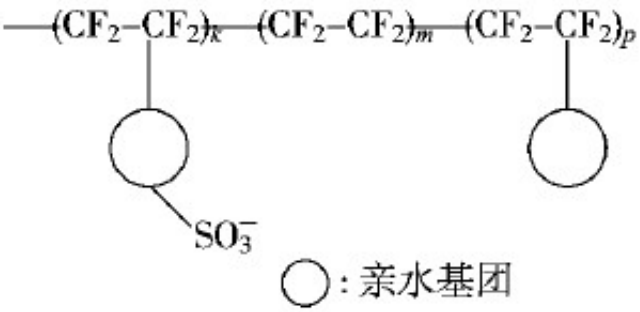


X = 磺酸基，A_1、A_2、A_3 = 烷烃、卤素，CF = 碳氟基、氰基、羟基

图2　BAM3G 膜化学结构示意图

该膜的含水量高达87%(含水量=水质量/湿膜重×100)，膜的氧渗透率和Nafion117膜相当，并由于相对于Nafion膜在价格有着上相当大的优势，因而很有可能替代Nafion膜用于质子膜燃料电池。但是，Bam 3G膜的氧溶解度与Nafion117膜的氧溶解度低得多。这说明，BAM 3G并不是最理想的质子交换膜材料。

因此，选用亲水性良好的基团和适当增加m的数值，将有助于保持膜的氧渗透率并提高膜的氧溶解度。增加含亲水性基团的支链的数目，对提高质子膜的含水量也是一个好办法。如果支链不含氟，还将有助于降低质子膜的含氟量。通过在氟碳骨架上接若干个亲水性基团支链，可以吸附更多的水，以增加传质。优化k、m和p的值，将可能得到较为理想的用于质子交换膜燃料电池阴极氧还原反应的质子膜(如图3所示)。



O：hydrophilic group

图 3　可能的磺酸质子膜的化学结构示意图

3结论

质子交换膜燃料电池以其能量转化率高、对环境友好、室温下快速启动、无电解液流失等特点而成为全世界研究的热点，具有十分广阔的应用前景。质子交换膜是质子交换膜燃料电池的关键材料，制备性能优异、价格低廉的新型质子交换膜是国内外研究者关注的热点之一。本文分析了氟化磺酸型质子交换膜的结构对氧气在其中溶解和传质的影响，分析发现，如果能够在增加质子膜的等效质量的同时，也增加膜的含水量，就可以得到既有利于氧还原动力学又有利于传质的质子交换膜，并给出了可能的磺酸质子膜的化学结构。(秦九红
河南省有色金属地质勘查总院，河南郑州450052)

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/58080.html