

质子交换膜燃料电池用膜材料的性能表征

陆威, 鲁德平^{*}, 龚春丽, 邹华, 管蓉
(湖北大学化学与材料科学学院, 武汉 430062)

摘要: 质子交换膜(PEM)是质子交换膜燃料电池(PEMFC)的关键组件之一, 其性能的好坏在很大程度上决定了 PEMFC 的性能。本文对 PEMFC 膜材料的性能表征进行了综述, 讨论了膜材料的孔隙率、密度、粘度、磺化率、稳定性、选择透过性及导电性等性能表征。

关键词: 质子交换膜; 表征; 性能; 燃料电池

前言

质子交换膜燃料电池(PEMFC)是正在迅猛发展的温度较低、比能量最高、启动最快、寿命最长、应用前景最广的第五代燃料电池, 具有可室温操作、无电解液流失、无环境污染等优点, 是目前各国政府优先发展的新技术领域之一^[1,2]。

质子交换膜(PEM)是 PEMFC 的核心组件之一, 是一种选择透过性膜。在燃料电池中, 它不仅是一种隔膜材料, 而且还是电解质和电极活性物质(电催化剂)的基底, 为电池化学反应的顺利进行提供保障。PEM 性能的好坏在很大程度上决定了燃料电池的性能, 同时对降低电池成本、减小电池内阻以及提高能量转换效率等均至关重要^[3,4]。PEM 的性能表征是评价 PEM 性能好坏的重要步骤, 通过性能表征, 可以确定 PEM 是否适合应用于 PEMFC。但是, 将膜试样装入电池中进行表征需要耗费大量的时间、人力和物力。本文对 PEM 的性能表征方法进行了较为全面的综述, 特别是将膜试样装入电池之前的表征方法, 希望在做燃料电池试验之前能初步判断膜材料是否适用于 PEMFC, 然后再选择性能优异的膜试样做燃料电池试验, 以进一步判断膜材料适用于 PEMFC 的可能性, 从而提供一种选择优质膜材料的合适途径。

1 膜材料孔隙率、密度和粘度的表征

1.1 孔隙率的测定^[5]

称取一定质量的膜试样, 在 25℃ 下浸入乙醇溶液中, 半小时后取出, 用滤纸擦净表面的乙醇, 称重。根据浸入到膜内的乙醇量计算得出膜内孔的体积, 从而得到膜材料的孔隙率。一般要求膜的孔隙率越高越好。

1.2 密度的测定^[6,7]

膜试样密度的测定是通过对比膜试样在空气和水中的质量来进行的。可以使用 Mettler Kit, Model 163。对磺化聚合物来说, 膜的密度值是随着聚合物的离子交换容量(IEC)值的增加而增大的。实验测得的密度值比用 Park-Paul^[7]提出的修正基团补偿法计算所得的数值要稍微高一些, 并且偏差随着聚合物中磺酸基团含量的增加而增大。可能的原因是: IEC 值的增加导致膜材料亲水性的增强, 致使更多的水渗透到膜材料的微孔结构中, 使得试样在水中的质量增大, 因而实验测得的密度值偏大。

1.3 粘度的测定^[8]

在 30℃ 下, 将膜试样溶解在选定的溶剂中, 得到浓度为 $0.5\text{g}\cdot\text{dL}^{-1}$ 的溶液, 然后用粘度计测定溶液的

基金项目: 湖北省教育厅重点实验室开放基金(020-092245); 湖北省教育厅国际合作项目(020-093901);

作者简介: 陆威(1981—), 男, 湖北十堰人, 湖北大学化学与材料科学学院应用化学专业硕士研究生;

*** 通讯联系人。**

粘度即得膜材料的粘度值。

一般来说,磺化聚合物的粘度比未磺化的聚合物要高,通常随着磺化度的增大而增大。其原因可能为:磺酸基团是极性基团,它使分子之间的作用力增强,致使溶液粘度增大。

2 膜材料的磺化率表征

聚合物被磺化的程度是磺化聚合物性能的一个重要参数。通常用离子交换容量(IEC)、磺化度(DS)和每摩尔磺酸根所包含的干燥树脂质量(g),即 EW 值分别加以表征。

2.1 IEC 值的测量^[9,11]

IEC 值表示的是每一克干膜试样中离子交换的毫克当量值,单位为: $\text{meq} \cdot \text{g}^{-1}$ 。测量方法有如下几种。

2.1.1 酸碱返滴定法^[6,12] 在被磺化的聚合物里,只有磺酸基团上的氢质子与氢氧化钠反应。IEC 值的测量通常采用酸-碱返滴定的方法,以酚酞为指示剂。

具体过程为:将一定量的 NaOH 溶液加入已称量的膜试样中,振荡平衡。过量的 NaOH 用标准 HCl 溶液进行滴定至终点,由所消耗的酸和碱的量计算出 IEC 值。pH 值可使用 pH-计测量。计算公式如下:

$$\text{IEC} = (V_{\text{NaOH}} \times M_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}} \times M_{\text{HCl}}) / W \quad (1)$$

式中, M_{NaOH} 是所消耗 NaOH 溶液的摩尔浓度,单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; V_{NaOH} 是所消耗的 NaOH 溶液的体积,单位为 mL; M_{HCl} 是所消耗 HCl 溶液的摩尔浓度,单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; V_{HCl} 是所消耗的 HCl 溶液的体积,单位为 mL; W 是用于滴定的磺化聚合物的质量,单位为 g。

Jochen Kerres^[11]报道了另一种滴定的方法:取适量的磺化膜放入过量的饱和食盐水中搅拌,由于过量的 Na^+ 存在,使得膜试样中的 H^+ 得以释放,然后再用标准 NaOH 溶液进行滴定。

2.1.2 S 含量计算法^[12] IEC 值也可以通过膜材料中 S 元素的含量(可从元素分析中得到)依下式计算:

$$\text{IEC} = 1000 \text{DS} / (M_{\text{w,p}} + 80 \text{DS}) \quad (2)$$

$$\text{DS} = M_{\text{w,p}} S / (32 - 80 S) \quad (3)$$

式中, $M_{\text{w,p}}$ 为非官能团聚合物重复单元的分子量; DS 是聚合物的磺化度; S 是聚合物中硫元素的含量。

2.1.3 ^1H 核磁共振法^[6] 通过 ^1H 核磁共振图谱可以得到在聚合物的磺化反应中, H 原子被取代的程度,从而得到 IEC 值。

2.1.4 无水电导滴定法^[13] 无水电导滴定可使用 MCI Automatic Titrator Model GT-05 进行。用标准氢氧化四甲铵溶液滴定酸式膜的 N , N -二甲基乙酰胺溶液。通过滴定可定量地测定膜材料中磺酸基团的含量,从而得到 IEC 值。

对于酸碱返滴定法,由于有些磺化膜材料溶液本身具有一定的颜色,导致对滴定终点的判断存在一定的偏差,相对来说,无水电导滴定法不存在这个问题。但是由于酸碱返滴定法操作仪器简单,操作方法容易,对滴定终点易判断的膜材料,准确度较高,还是一种较多采用的方法。以上几种方法可根据具体的膜材料适当加以选择,也可以几种方法同时使用并加以比较,从而得到更为准确的 IEC 值。

2.2 DS 的计算^[14]

DS 为 100% 意味着膜材料的每个芳环上结合一个磺酸基团。其计算依下式进行:

$$\text{DS} = M_{\text{w,p}} \text{IEC} / (1 - M_{\text{w,f}} \text{IEC}) \quad (4)$$

式中, $M_{\text{w,p}}$ 为非官能团聚合物重复单元的分子量; $M_{\text{w,f}}$ 为对离子官能团的分子量。

另外一种基于酸碱滴定的计算公式为^[10]:

$$\text{DS} = (M_0 M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}) / (W - 0.08 M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}) \times 100\% \quad (5)$$

式中, M_0 是磺化聚合物的分子量;其它字母代表的含义同式(1)。

2.3 EW 值测定^[9]

量取已知浓度的 NaOH 溶液若干毫升并移入小烧杯中,称取少量干燥好的膜试样放入 NaOH 溶液中,

密封,浸泡过夜。然后从烧杯中取出一定量的 NaOH 溶液,以酚酞或中性红为指示剂,用已知浓度的稀盐酸溶液进行滴定。由所消耗的酸和碱量计算出磺酸根的摩尔数。再根据干膜的质量计算出 EW 值,平行测定 3 份试样,取其平均值。

作为燃料电池中的电解质,要求膜材料具有高的质子传导能力和力学强度。膜的离子化程度对其质子传导率起决定性作用,离子化程度越高,膜的质子传导率越高。但同时,离子化的高分子材料在水合状态下,其力学强度有所下降。因此,在保证膜材料力学强度的前提下,希望材料的离子化程度越高越好。

目前,通常使用的全氟 PEM 的 EW 值都比较高,在 1000~1200 范围内。由于它们的全氟分子结构,使其磺酸基团具有很强的酸性,能满足高质子传导率和好的力学性能的要求。对于非氟 PEM,由于分子结构决定其磺酸基团的酸性较前者弱,因此需要较高的离子化程度,即较低的 EW 值。

3 膜材料的稳定性表征

3.1 氧化稳定性分析^[5]

将尺寸为 8×3mm 的膜试样,在 80℃ 下,浸渍到含 FeCl₂·4H₂O 浓度为 4×10⁻⁶ 的 3% 的 H₂O₂ 水溶液中 72h。然后比较实验前后干膜试样的质量。

3.2 热稳定性分析^[11~13]

膜试样的热稳定性测试可用热分析仪进行。温度从 30℃ 到 700℃,加热速率为 10℃/min,氮气流量为 20mL/min。测试时先将膜试样在室温下,于真空干燥箱中干燥 14d。在测试前,则应将膜放在潮湿的环境中数小时。典型的 TGA 谱图如图 1 所示:

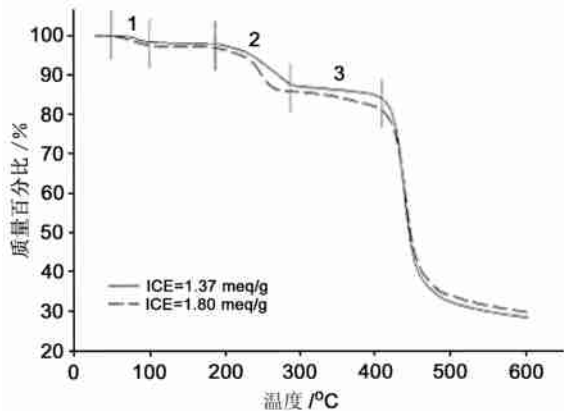


图 1 典型的磺化聚合物的 TGA 谱图

Figure 1 Typical TGA spectrum of the sulfonated polymer

由图 1 可见:在 300℃ 左右,出现有失重现象。这可能是磺酸基团的分解。因为大量的谱图分析表明,在 300~460℃ 之间,高磺化度的聚合物比低磺化度的聚合物失重更快。

通过 DSC 图谱分析可知,将—SO₃H 引入聚合物后,会引起 *T_g* 的增加。这主要是引入—SO₃H 后,使得聚合物分子内离子间的相互作用得以增强的缘故。

3.3 力学强度的测试^[5]

将膜裁成 6mm 宽的长方形试样条,标线间的距离为 25mm。在材料实验机上拉伸,拉伸速率根据具体的膜材料而定。

3.4 含水率和水化前后的尺寸变化及溶胀度的测定^[8,13,15]

3.4.1 含水率测定 膜的含水率,就是干膜吸水的质量比率。

将制得的膜在去离子水中(25℃)保存 3d 后,用滤纸吸去膜表面的水分,在室温下称重(*W*₁)。然后把膜放在 80℃ 真空烘箱中 24h 后再称重(*W*₂)。*W*₂ 值也可通过将湿膜于室温下放入 P₂O₅ 干燥器中一周后称量获得。膜中所含的水分可由两者的质量差得到。膜的含水率依下式计算:

$$W_t \% = (W_1 - W_2) / W_2 \times 100 \% \quad (6)$$

3.4.2 水化前后的尺寸变化测定 主要用直尺来测量膜试样在水化前后的尺寸变化。将膜试样在室温条件下(25℃,相对湿度约 50RH%)存放 24h 后,测量特定两点间的距离(L_1),然后把膜试样放在 80℃的热水中保存 8h 后再测量这两点间的距离(L_2)。膜试样的尺寸变化率用下式表示:

$$\Delta L (\%) = (L_2 - L_1) / L_1 \times 100 \% \quad (7)$$

3.4.3 溶胀性测试 将条膜试样在 25℃下,浸渍在 N,N -二甲基乙酰胺溶液或水溶液中,24h 后,将条膜试样从液体中取出,用薄纸将表面液体擦拭干净,称重。放入真空烘箱中干燥后,再次称重。则膜试样在水里的溶胀度(DS_w)和在 N,N -二甲基乙酰胺溶液中的质量损失(EXT)用下式计算:

$$DS_w = (W_s - W_{02}) / W_{02} \quad (8)$$

$$EXT = (W_{01} - W_{02}) / W_{02} \quad (9)$$

式中, W_s 为溶胀膜的质量, W_{01} 为溶胀前干膜的质量, W_{02} 为溶胀后干膜的质量。

在分析了一系列的膜试样数据后可知:在约 80℃时,较低度磺化的膜试样,其含水量和溶胀比较快地达到平衡值。但是,磺化度 $\geq 100\%$ 的聚合物,其含水量和溶胀度值却是随时间的延长而增加的,有的样品可能在水中过度溶胀或溶解。这主要是因为聚合物的分子结构是由疏水主链和亲水的磺化基团组成,所吸收的水分既可以充当增塑剂,也可以促进相分离。当磺化度足够高时,聚合物链就很容易被水分开,聚合物就会溶解。所以,在成膜的过程中,有一个磺化度的优化值。

4 膜材料的选择透过性表征^[6,11,16,17,24~27]

一般在自动恒容测试系统中测试膜的单气体渗透性,选用的气体为 N_2 、 O_2 、 CH_4 和 CO_2 。在做测试前,先对膜进行干燥。干燥的方法如下:先在室温下,空气干燥一天,然后在 60℃空气中干燥一天;在将膜试样放入测试仪器中之前,需要在室温下,控制压力低于 1330Pa,空气干燥两天;将膜试样放入测试仪器中后,还应在室温下,控制压力为 0.4Pa 做最后的干燥。

在做单气体渗透性测试的时候,上游压力控制在 665000 Pa,下游压力在 1.33Pa 到 1330 Pa 之间变化。当下游压力从 1.33Pa 变到 1330Pa 后,即完成一个循环。实验开始前,在下游的容器末端接一真空泵抽真空,直到压力降到 1.33Pa 以下为止,然后开始渗透性测试,一般要进行多个循环,直到一连串循环的平均渗透值达到一个常数。

膜试样的渗透性由下式计算:

$$P = (QL / A \Delta P) \times 10^{10} \quad (10)$$

式中, Q 是稳态渗透率($mL_{(STP)} \cdot s^{-1}$); L 是膜的厚度; A 是膜的渗透面积; ΔP 是膜两侧的压力差。测试仪器的渗透面积一般为 $10.2cm^2$ 。气体渗透性测试通常在室温下进行(23~24℃),膜厚值通过计算至少 10 处膜的取样点厚度值(测微器测量)的平均值而求得。

若膜是用硅胶板层压而得,其渗透性用基于阻力模型的公式计算如下:

$$P_2 = (L_2 P_1 Q) / (P_1 A - Q L_1) \quad (1)$$

式中, Q 是穿过层压膜的稳态渗透比; L 是膜厚; P 表示膜的渗透性; A 是渗透面积(对膜试样和硅胶板,其值是相同的);下标 1 代表硅胶板,下标 2 代表膜试样。

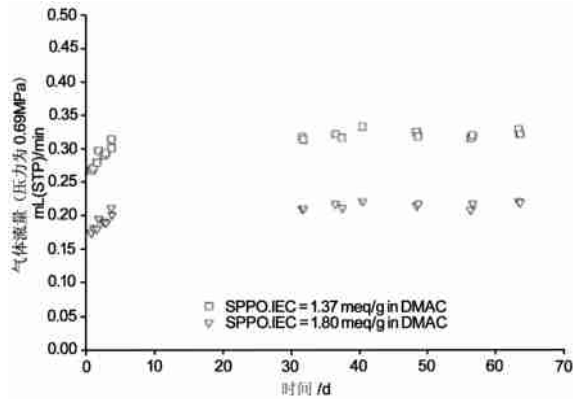
大量的实验结果表明,气体渗透性的降低会导致其理想选择性的增加;聚合物磺化度的增加会引起单气体渗透性的减小。

一般来说,膜试样的 TGA 分析并不能提供膜残留溶剂含量的全面信息。许多研究工作者指出,残留溶剂对气体渗透性能的影响是很大的。当痕量的残留溶剂停留在膜里,残留溶剂的分子就可能占据着膜试样里的朗格缪尔吸收位,减小了自由体积,从而降低了膜试样的气体渗透性能,就会引起误差。

设想含有残留溶剂的膜试样,其气体渗透性具有时间依赖性。这样,可以用渗透气体将残留溶剂慢

慢地浸提出来。事实上,用单种气体(如 CO₂)做长期的气体渗透性实验,也就是所谓的膜材料的调理,可以提供一种从热不稳定聚合物中将残留溶剂移走的可供选择的方法。

CO₂ 膜材料调理实验为期 63d,透过膜材料的压力为 0.69MPa。实验结果如图 2 所示。



CO₂ 膜材料调理图

Figure 2 Progress of CO₂ conditioning of membrane

从图中可以看出,CO₂ 渗透率在开始的前 3d 增加了 20%,但随后就为一常数。早期 CO₂ 渗透率的增加,可能是由于 CO₂ 气体的渗透使得残留溶剂从膜中移走。最后,将膜试样放在测试箱体中,在绝对压力为 0.4Pa 的条件下额外干燥一天。

在经过 CO₂ 气体调理和在压力为 0.4Pa 下干燥一天后,残留溶剂的含量将会是无关紧要的了。

5 膜材料的导电性表征^[4, 8, 11~13, 19~23, 28~31]

PEM 的导电性能是 PEMFC 一非常重要的性能,一般用电导率来表征。适合做 PEM 的膜材料要求在 25℃ 下,电导率值能够在 10⁻² s·cm⁻¹ 左右。目前,普遍使用四电极交流阻抗法,主要是由于交流电极与检测电极相互独立,在检测电极上的极化作用不会积累,可以使膜阻抗从界面阻抗中区分出来。

实际操作中,将膜试样放置在如图 3 所示的平台上,并保证膜试样处于一定的湿度和温度状态下。阻抗谱图通过 Solartron 1260 Impedance/Gain-Phase 分析仪获得。频率范围为 12MHz 到 10Hz,扰动幅度为 200mV。

典型的 Nyquist 图如图 4 所示:

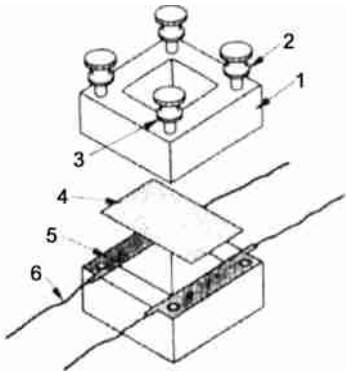


图 3 膜试样的测量平台

Figure 3 Cell used to measure conductivity of membrane

1. 聚四氟乙烯平台 2. 蝶型螺母 3. 敞开区域
4. 膜试样 5. 铂黑电极 6. 铂导线

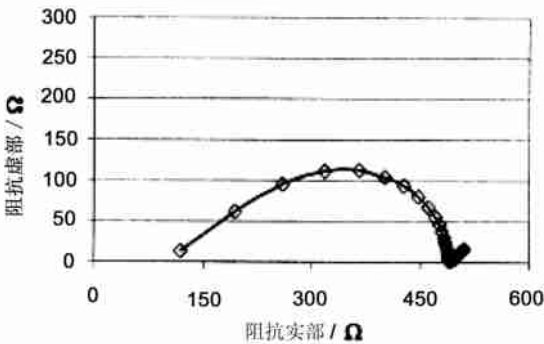


图 4 典型的质子交换膜 Nyquist 谱图

Figure 4 Typical Nyquist spectrum of PEM

们要求的膜试样的电阻值。得到膜试样的电阻值后,利用以下公式加以计算:

$$\sigma = \frac{L}{R \times A} \tag{12}$$

式中: σ 为膜的电导率($\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$); R 为膜的电阻(Ω); L 为电极间的长度(cm), 仪器制备好之后为一定值; A 为膜的横截面积(cm^2), 可通过测量膜试样的厚度和宽度求得。

但是,这种方法对设备要求很高,对实验条件要求较苛刻。武汉理工大学的张东方等^[20]提出了一种四电极质子补偿的测量方法,与上述方法相比,简单方便、精度较高。装置的示意图如图 5 所示:

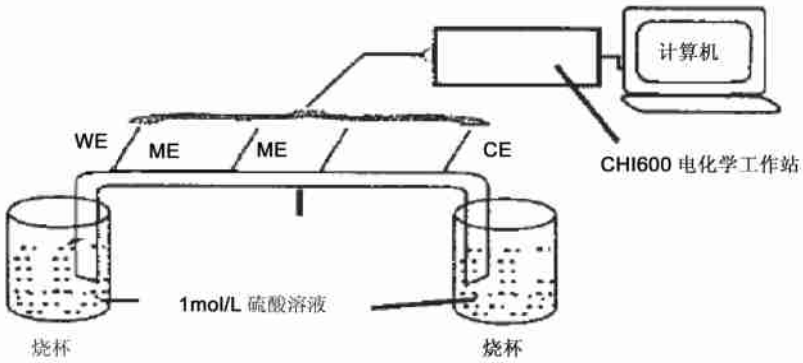


图 5 交流四电极质子补偿法测试电导率装置示意图

Figure 5 Equipment used to measure conductivity of AC proton-compensation

两个同样大小的烧杯中装有 100mL, $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液,待测膜试样水平放置,两端浸入烧杯中。夹在膜两侧的是构成电流通路的工作电极(WE)和对电极(CE)(相距 20cm),夹在膜中间两侧的电极是检测电极(ME)(相距 10cm),用以测量膜的电压降。CHI600 A 电化学工作站用于接受数据并送至计算机处理。

操作的频率范围为 1~105Hz,扰动幅度为 1mV。得到 Bode 图谱如图 6 所示:

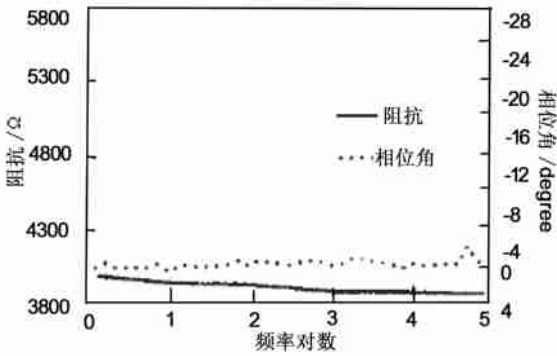


图 6 用四电极交流阻抗法得到的 Bode 图谱

Figure 6 Bode spectrum getting from the AC-Impedance

由 Bode 图谱得到阻抗 R 后,用公式(12)算出膜试样的电导率值,其中的 L 表示两检测电极间的距离。

此外,还可以对膜材料进行傅立叶变换红外光谱(FT-IR)、扫描电镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)和 X 光衍射等微观结构及形态方面的表征。

6 结束语

由于全氟磺酸 PEM 的成本较高,目前大多将研究的重点放在非氟或部分氟化的膜材料的改性方面。对于不同的膜材料,其表征的侧重点和方法也不同,在具体的表征过程中,可根据不同的材料选择合适的方法及实施的条件,以便对膜材料的性能有较为准确的表征,推动燃料电池的研制不断向前发展。总之,

作者们相信,随着人们不断地研究和探索,在不久的将来一定会研制出价格低廉、性能优良的 PEM 用于 PEMFC,为人类造福。

参考文献:

- [1] A·O·麦克杜格尔著. 燃料电池. 北京,国防工业出版社,1983.
- [2] 衣宝廉,著. 燃料电池—高效、环境友好的发电方式. 北京,化学工业出版社,2000.
- [3] 黄 倬,屠海令,张冀强,著. 质子交换膜燃料电池的研究开发与应用. 北京,冶金工业出版社,2002.
- [4] Rikukawa M, Sanui K. Prog Polym Sci, 2002, 25;1463~1502.
- [5] 刘富强. 质子交换膜燃料电池复合膜的研究. 硕士论文:中国大连化学与物理研究所,2002.
- [6] Kruczek B, Matsuura T. J Membr Sci, 1998, 146;263~275.
- [7] Park J Y, Paul D R. J Membr Sci, 1997, 125;23~39.
- [8] Gao Y, Robertson G P, Guiver M D, Jian X G. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2003, 41, 497~507.
- [9] 邢丹敏,刘富强,衣宝廉,等. 膜科学与技术,2002,22,(5);12~16.
- [10] 项昭保,霍丹群,侯长军,等. 重庆大学学报,2002,25,(10);117~120.
- [11] Kerres J, Cui W, Disson R, et al. J Membr Sci, 1998, 139;211~225.
- [12] Kosmala B, Schauer J. J Appl Polym Sci, 2002, 85;1118~1127.
- [13] Wang F, Hickner M, Kim Y S. J Membr Sci, 2002, 197; 231~242.
- [14] Wilhelm F G, Punt I G M, Vander Vegt N F A, et al. J Membr Sci, 2002, 199;167~176.
- [15] Kang M S, Choi Y J, Choi I J, Yoon T H, et al. J Membr Sci, 2003, 216;39~53.
- [16] Schauer J, Albrecht W, Weigel T, et al. J Appl Polym Sci, 2001, 81;134~142.
- [17] Woo Y, Oh S Y, Kang Y S, et al. J Membr Sci, 2003, 220;31~45.
- [18] Lehtinen T, Sundholm G, Sundholm F. J Appl Electrochem, 1999, 29;677~683.
- [19] 何燕,周震涛. 电池,2002,32,(3);168~170.
- [20] 张东方,潘牧,罗志平,等. 电池工业,2003,8,(1);11~13.
- [21] 崔晓莉,江志裕. 上海师范大学学报(自然科学版),2001,30,(4);53~61.
- [22] Mokrini A, Acosta J L. J Appl Polym Sci, 2002, 83;367~377.
- [23] Bozkurt A, Meyer W H. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2001, 39;1987~1994.
- [24] Mehta V, Cooper J S. J Power Sources, 2003, 114;32~53.
- [25] Wan Y, Creber K A M, Peppley B, et al. Macromol Chem Phys, 2003, 204;850~858.
- [26] Aparicio M, Damay F, Klein L C. J Sol-Gel Sci Technol, 2003, 26;1055~1059.
- [27] Xu T W, Yang W H. J Membr Sci, 2001, 190;159~166.
- [28] Bashir H, Linares A, Acosta J L. J Appl Polym Sci, 2001, 82; 3133~3141.
- [29] Smitha B, Sridhar S, Khan A A. J Membr Sci, 2003, 225;63~76.
- [30] Kim Y S, Wang F, Hickner M, et al. J Membr Sci, 2003, 212;263~282.
- [31] Manea C, Mulder M. J Membr Sci, 2002, 206;443~453.

Membrane Characterizations of Proton Exchange Membrane Fuel Cell

LU Wei, LU De-ping, GONG Chun-li, ZOU Hua, GUAN Rong

(Faculty of Chemistry and Materials Science, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract: Proton exchange membrane (PEM) is one of the key parts of the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC); its properties determine the main properties of the PEMFC in the great sense. This paper reviews the characterization of the membrane material; and discusses the characterization of porosity, density, viscosity, sulfonation, selective permeation, conductivity and so on.

Key words: Proton exchange membrane; Characterization; Property; Fuel cell