

直接甲醇燃料电池膜电极研究的进展

张 军 许 莉 王宇新*

(天津大学化工学院化学工程研究所 天津 300072)

摘 要 90 年代中期以来, 聚合物直接甲醇膜燃料电池 (DMFC) 研究取得了重要进展, 其商业前景日趋明朗, 正受到越来越多的关注。本文综述了 DMFC 膜电极制备工艺和电极结构优化的研究进展, 分析了 DMFC 膜电极存在的问题。

关键词 直接甲醇燃料电池 膜电极 质子交换膜 电催化剂

Advances in Membrane Electrode Assembly for Direct-Methanol Fuel Cells

Zhang Jun, Xu Li, Wang Yuxin

(School of Chemical Engineering Chemical Engineering Research Center, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract Researches on polymer membrane direct-methanol fuel cells (DMFC) have made great advances since mid 1990s. Due to its increasing commercial prospect, DMFC is being concerned more and more. Optimizations of the structure and preparation processes of membrane electrode assembly (MEA) for DMFC are reviewed, and the problems of MEA for DMFC are analyzed in this article.

Key words Direct methanol fuel cell, Membrane electrode assembly, Proton exchange membrane, Electro-catalysts

聚合物直接甲醇燃料膜电池 (DMFC) 以甲醇液体或蒸汽作燃料, 电极反应为:

阳极: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$

阴极: $3/2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 3\text{H}_2\text{O}$

与间接甲醇燃料电池相比, DMFC 无须中间转化装置, 因而系统结构简单、体积能量密度高。DMFC 还具有启动快、运行可靠性高、费用低的特点, 是潜在的移动电源和便携电源, 在交通、国防和通信等领域有着广泛的应用前景, 正受到国内外的越来越多的关注。

DMFC 的研究开始于 80 年代, 近年来取得了重要进步。1994 年美国的喷气动力实验室^[1]组织了用于国防上的 DMFC 电堆的研究, 90℃下阳极以 2mol/L 的液体甲醇、阴极以 137.9kPa 的氧气进料, 电压 0.5V 时, 获得的电流密度为 300mA/cm²。1996 年美国 Los Alamos 国家实验室 (LANL)^[2]用甲醇蒸气进料、氧气作氧化剂, 阴极侧压力为 506.6kPa, 电池电压在 130℃下运行, 0.5V 时电流密度为 670mA/cm²。最近小型 DMFC 已接近实用。2000 年 LANL 研制的 300W 和 1kW 甲醇-空气 DMFC 电堆, 60℃下阴极 77kPa 空气进料, 电池峰功率密度达到 0.165W/cm²,

张 军 男, 27 岁, 博士生, 现从事燃料电池研究。*联系人 E-mail: xyx@shell.tjvan.net.cn

国家重大基础研究规划项目 (G20000264)、天津市科技重点攻关项目 (003100911)

2001-07-11 收稿, 2001-09-28 修回

甲醇的单循环转化率达到 90%^[3]。

膜电极是 DMFC 的核心, 它的性能关系着 DMFC 商业化前景, 改善膜电极的制备工艺、优化膜电极的结构、改进膜电极的材料, 是提高膜电极的性能和降低电极制造成本的主要途径。膜电极通常包括聚合物膜、阴阳极的扩散层和催化活性层。扩散层常由憎水碳布或碳纸和分散在其上的一层碳粉制成。催化活性层则具有特殊的多孔结构, 是 DMFC 电极反应的场所。电极反应必须满足 3 个条件才能进行, 即电解质、催化剂和反应物三相共存, 甲醇氧化产生的 H^+ 及时迁移至阴极催化剂表面, 电子能从催化剂表面导出至外电路。DMFC 电解质为固态离子聚合物而非电解液, 不能利用溶液的表面张力使电解质渗入电极内部, 一般采用向催化活性层中导入固态离子聚合物(如 Nafion)来促进 H^+ 在催化活性层内的迁移。关于膜电极的研究报道较多, 张关永等^[4]综述了 DMFC 的研究进展, Inzelt 等^[5]对质子导电膜存在的问题作了详细的评论, 文献[6,7]综述了电极催化剂研究进展, Heinzel 等^[8]评述了甲醇穿透对 DMFC 性能的影响, 迄今尚没有对膜电极的制备工艺和结构优化的详细评述, 本文对此进行了报道。

1 DMFC 膜电极的研究现状

甲醇在燃料电池中的氧化反应比氢要复杂得多, 报道的制备 DMFC 电极的贵金属催化剂用量为氢/氧 PEMFC 电极的 50 乃至上百倍, 催化剂的利用率不到 10%。为降低催化剂的用量, 提高电极的性能, 研究者们对膜电极的制备工艺和电极材料进行了广泛的研究, 结果归纳于表 1。

表 1 DMFC 的主要性能指标
Tab.1 The main properties of DMFC

催化剂 及 Pt 载量 (mg·cm ⁻²)	电池操作条件			性能指标			电极面积 /cm ²	参考文献
	温度/℃	甲醇进料 状况	阴极进料 状况	给定电压 /mV	获得电流 (mA·cm ⁻²)	最大功率 (W·cm ⁻²)		
Pt-Ru/C:2 Pt/C:0.5	97	2mol/L 蒸汽	0.5MPa 氧气 0.5MPa 空气	500 400	400 400	0.35 0.22		9
Pt-Ru/C:2 Pt/C:1	90	2mol/L 溶液	0.2MPa 氧气			0.11	4	10
Pt-Ru/C:5 Pt/C:5	90	2mol/L 溶液	常压空气	450	100		25	11
Pt-Ru:2 Pt:4	140	0.5mol/L 蒸汽	0.4~0.5MPa 氧气	500	300	0.20	250	12
Pt-Ru:1 Pt:4	80	0.5mol/L 溶液	0.15MPa 空气	500		0.05	550	13
Pt-Ru/C	60	1mol/L 溶液	0.076MPa 空气			0.165	45	3
Pt/C	100	0.75mol/L 蒸汽	0.3MPa 空气			0.25	45	
Pt-Ru/C:3 Pt/C:3	90	2.5mol/L 溶液	0.3MPa 氧气	550	230		150	14

2 膜电极的制备与结构优化

2.1 膜电极制备

DMFC 膜电极制备工艺主要有喷涂(Spray)、涂膏(Paste)、转托(Decal)等常规方法, 以及真空溅射(Sputter)等。

常规方法制备膜电极时, 催化剂需制成浆料, 其过程是向催化剂中加入一定量的分散剂(乙醇、异丙醇等)和 Nafion 溶液或 PTFE 乳液, 超声分散。采用喷涂法时, 直接将催化剂浆料喷

在扩散层表面,同时加热扩散层的另一侧,蒸发去除浆料中的溶剂制成电极,在一定的温度、压力下将电极与质子交换膜一起热压得到膜电极;用涂膏法时则把催化剂浆料恒温加热至膏状,再将膏体均匀地涂在扩散层上,通过热压制得膜电极;采用转托法时将催化剂膏体涂在经碳氯化物预处理过的四氟乙烯膜上,经干燥后,将其和质子交换膜一起热压,冷却后剥离四氟乙烯膜,制成膜电极。

Hogarth 等^[15]用传统的涂膏法制备膜电极,并比较了在 97℃下、甲醇蒸气作燃料、0.15MPa 氧气作氧化剂、阴极催化剂层粘结剂不同时膜电极的性能,结果表明:用 Nafion 作阴极催化剂层粘结剂的膜电极峰功率密度为 0.17W/cm²;用 PTFE 作粘结剂,将 Nafion 溶液涂在催化剂层表面上制成的膜电极,最大功率密度为 0.155 W/cm²,原因可能是去除 PTFE 后膜电极的欧姆电阻减小。Scott 研究组^[10]亦采用 Nafion 作为膜电极催化剂层的粘结剂。

Liu 等^[16]采用转托法制备的膜电极,研究了 Pt-Ru 黑和 Pt-Ru/C 作催化剂对 DMFC 性能的影响。转托法制备的膜电极与涂膏法不同,其扩散层在安装电池时直接夹入催化剂层和流场板之间,而不和催化剂层粘结在一起,用转托法可以根据需要在四氟乙烯膜上进行多次涂膏^[17],制备含不同催化剂的多层次催化层。

真空溅射法是研究者们常用的一种非常规制备方法,其主要过程是:在真空下将 Pt-Ru、Pt 催化剂真空溅射到 Nafion 膜的两侧或扩散层表面上,再将 C/Nafion/异丙醇溶液刷在 Nafion 膜/Pt 的表面,真空干燥去除溶剂,膜/催化剂经 H₂SO₄ 煮沸、蒸馏水洗涤后与扩散层一起热压制成膜电极。Witham 等^[18]用真空溅射方法将 Pt-Ru 催化剂溅射到 Nafion117 膜表面制成阳极,阴极仍用传统的涂膏工艺制备。研究表明,真空溅射法制备的阳极催化剂载量在 0.03~1mg(Pt)/cm² 时,Pt-Ru 层厚度为 145~2000nm,Nafion 膜上 Pt-Ru 薄膜的 XRD 峰位置与化学方法制得的 Pt-Ru 合金催化剂相当;在 90℃下以 1mol/L 甲醇水溶液为燃料,以空气为氧化剂,空气压力为 0.2MPa 时,Pt 载量为 1mg/cm² 膜电极在 300mA/cm² 电流密度下,获得的电压约为 0.395V。

2.2 膜电极的结构优化

增大催化剂层的有效反应比表面,减小膜电极欧姆电阻,改善电极内部传质、传热状况,从而提高膜电极性能同时减少催化剂用量是膜电极结构优化的根本目的。

一般认为,制备电极过程中采用合适的热压条件可以显著改善膜电极性能,但不同研究者们得出的各自合适的热压条件迥异。Hogarth 等^[15]发现,热压温度为 135℃,热压时间为 180s,压力分别为 5.0、15.0、30.0 和 40.0MPa 时,得到的膜电极功率密度为 0.03、0.046、0.053 和 0.043W/cm²,即 30.0MPa 为最佳热压压力。Scott 等^[10]采用的热压压力为 10.0MPa,温度为 130℃,时间为 180s。Hogarth 等^[15]在实验中还发现热压温度由 80℃升至 135℃后,膜变得更柔软,与催化剂层粘界面增大,使膜电极内阻减小了约 50%。对导电层和扩散层先进行冷压(压力为 7.5MPa、时间为 5min),再在 350℃烧结后进行热压,电极催化剂层不仅连接十分紧密、没有裂缝,而且催化剂层厚度减小了约 1/3,欧姆电阻降低 25%以上。

Wilson 等^[2]研究认为,Pt-Ru 黑和 Pt 黑作 DMFC 膜电极催化剂的性能比用碳负载 Pt-Ru/C 和 Pt/C 的性能好,这主要因为相同载量的 Pt-Ru 黑催化剂层比 Pt-Ru/C 催化剂层的厚度小得多,更有利于催化剂层内甲醇、质子传质和电子的导出。阴极 Pt 黑与 Pt/C 催化剂层厚度相同时,Pt

黑载量大大增加,提高了阴极耐甲醇能力,改善电极性能。Liu 等^[16]研究发现, Pt-Ru/C 与 Pt-Ru 黑催化剂载量均为 $0.46\text{mg(Pt)}/\text{cm}^2$ 时阳极性能相当,但 Pt-Ru/C 载量超过 $0.5\text{mg(Pt)}/\text{cm}^2$ 后,增加催化剂载量阳极性能不会提高,而 Pt-Ru 黑催化剂在载量超过 $0.5\text{mg(Pt)}/\text{cm}^2$ 后,仍可以继续增加催化剂载量来提高阳极性能,并减少甲醇向阴极透过。

为减小催化剂颗粒度、增大活性比表面、减少催化剂的用量,催化剂载体的研究也受到重视。一方面催化剂和碳载体之间可能发生相互作用而改变催化剂的活性,碳载体颗粒的大小、形状和聚集方式影响着催化剂的粒径和电极的传质,进而影响其性能;另一方面就 DMFC 电极而言,碳不是最理想的载体,它本身并不具有膜电极所需要的导 H^+ 离子能力。Liu 等^[16]发现,碳负载的催化剂 Pt-Ru 电极较非负载的 Pt-Ru 黑晶粒度小得多,催化剂的比表面积大得多,有更高的本征催化活性。Pickup^[19,20]等化学合成了聚 3,4-亚乙二氧噻吩/聚苯乙烯-4-磺酸和聚吡咯/聚苯乙烯磺酸均相复合物,并探索了它们作为新的催化剂载体的可行性。这种复合物具有多孔性、电子导电和离子导电性能,用它们作载体的 Pt 催化剂活性与 Pt/C 相当,但甲醇氧化活性比 Pt-Ru/C 差得多,有待进一步研究。

DMFC 中阳极甲醇和阴极氧必须通过催化活性层扩散到催化剂表面,生成的二氧化碳和水从催化活性层中及时排出,电极反应才能稳定进行。在氢/氧燃料电池中用作扩散层的碳布或碳纸,在液相进料的 DMFC 中表现出不同的性能。Argyropoulos 等^[21]发现,碳纸的表面张力增加了气泡与纸之间的摩擦力,使气泡形成气柱,而阻塞流道,这样气体被迫周期性地排出,破坏了电池的运行性能;碳布中产生的气泡比较小,而且不粘着在其表面上,有利于 CO_2 气体的排出。Scott 等^[10]认为在碳布中加入 PTFE,使碳布的表面呈一定的疏水性,能改善碳布的气液传质性能,PTFE 加入量在 $13(\text{wt}\%) \sim 20(\text{wt}\%)$ 时,电极获得最佳的性能,PTFE 含量过高则碳布的导电能力下降,电池的内阻增大;他们还用 Nafion 和 PTFE 作粘结剂,在碳布表面上粘合上一薄层碳粉作为阳极和阴极的扩散层,来进一步改善扩散层气液传质性能。Hogarth 等^[22]认为甲醇气相进料时,在碳布表面涂上碳粉可以使碳布表面更为平整,从而减少进入碳布孔隙的催化剂,提高催化剂利用率降低催化剂载量,实验结果表明:在碳布表面涂上碳粉后,阳极载量从 $5\text{mg(Pt)}/\text{cm}^2$ 下降到 $2\text{mg(Pt)}/\text{cm}^2$,阴极载量从 $5\text{mg(Pt)}/\text{cm}^2$ 下降到 $0.5\text{mg(Pt)}/\text{cm}^2$,膜电极的性能相当。Shukla 等^[11]计算得出,其实验条件下阳极甲醇 (2mol/L) 转化率为 60% 时,二氧化碳的产生使阳极流体体积增大了 26 倍。因此甲醇液相进料时,阳极二氧化碳的管理更显重要。

目前 DMFC 膜电极基本沿用了传统 H_2/O_2 电极制备方法,阳极催化剂层缺乏独立的气体和液体扩散结构,二氧化碳滞留在催化剂层的部分孔内,催化剂利用率下降。应重新设计液相 DMFC 电极的结构,使甲醇和二氧化碳在催化剂层中尽量形成独立的气液流动通道,而减少气体与液体的逆向鼓泡流,使甲醇顺利地到达催化剂层,二氧化碳能迅速地从催化剂表面移走,提高催化剂的利用率和电极性能。

3 结论

通过改善膜电极制备工艺和热压条件,优化电极材料和催化剂层的组成,DMFC 性能有了显著的提高,但目前催化剂用量仍很高。开发新式膜电极结构和制备方法,进一步改善 DMFC 阳极的气液传质性能和减少甲醇的透过量,对降低膜电极成本和提高液相进料 DMFC 性能尤为

重要。

参考文献

- [1] Surampudi S, Narayanan S R, Vamos E et al. J. Power Sources, 1994, 47: 377~385.
- [2] Ren X M, Wilson M S, Gottesfeld S. J. Electrochem. Soc., 1996, 143: L15.
- [3] Ren X M, Zelenay P., Thomas S et al. J. Power Sources, 2000, 86: 111~116.
- [4] 张关永, 陆兆镔. 化学世界, 1997, 10:507~511.
- [5] Inzelt G, Pineri M, Schultze J W et al. Electrochimica Acta, 2000, 45: 2403~2421.
- [6] Mcnicol B D, Rand D A J, Williams K R. J. Power Sources, 1999, 83:15~31.
- [7] Wasmus S, Küver A. J. Electroanalytical Chemistry, 1999, 461: 14~31.
- [8] Heinzel A, Barragan V M. J. Power Sources, 1999, 84: 70~74.
- [9] Shukla A K, Chritensen P A, Hamnett A et al. J. Power Sources, 1995, 55: 87~91.
- [10] Scott K, Taama W M, Argyropoulos P. J. Appl. Electrochem., 1998, 28: 1389~1397.
- [11] Shulka A K, Chritensen P A, Dickinson A J et al. J. Power Sources, 1998, 76: 54~59.
- [12] Waidhas M, Drenckhahn W, Preidel W et al. J. Power Sources, 1995,61:91~97.
- [13] Baldauf M, Preidel W. J. Power Sources, 1999,84:161~166.
- [14] Jung D H, Lee C H, Kim C S et al. J. Power Sources, 1998, 71: 169~173.
- [15] Hogarth M, Christensen P, Hamnett A et al. J. Power Sources, 1997, 69: 113~124.
- [16] Liu L, Pu C, Viswanathan R et al. Electrochimica Acta, 1998, 43(24): 3657~3663.
- [17] Wilson M S, Gottesfeld S. J Appl. Electrochem., 1992, 22: 1~7.
- [18] Witham C K, Chun W, Valdez T I et al. Electrochem. Solid-state Letters, 2000, 3: 497~500.
- [19] Lefebvre M C, Qi Z, Pickup P G. J Electrochem. Soc., 1999,146(6): 2054~2058.
- [20] Qi Z G, Lefebvre M C, Pickup P G. J. Electroanalytical Chemistry, 1998, 459: 9~14.
- [21] Argyropoulos P, Scott K, Taama W M. J Appl. Electrochem., 1999, 29: 661~669.
- [22] Hogarth M, Christensen P, Hamnett A et al. J. Power Sources, 1997, 69: 125~136.