

摘要

直接甲醇聚合物膜燃料电池(简称 DMFC)以其高效、高能量密度、低排放和燃料储运及补充方便等特点被认为是一种适应未来能源和环境要求的理想电源。DMFC 被认为最适宜作可移动动力电源和便携式电源,如电动车电源和手机电池。液体进料 DMFC 更因为其在实用上具有很大的方便之处。而为人们所关注。作为 DMFC 的心脏,膜电极性能低下是制约 DMFC 走向实用化的关键因素之一。本研究旨在通过实验和数学模型,研究膜电极的优化方法,解释甲醇穿透对电池性能的影响。

本研究采用电流-电压极化曲线和交流阻抗谱方法,对膜电极的热压条件、扩散层和催化剂层的组成与结构、电极活化过程等因素对液体进料 DMFC 性能的影响进行了全面的研究。本工作首次发现膜电极的活化过程虽然不会改变 DMFC 的最佳放电性能,但可以大大缩短电池到达最佳放电状态的时间。研究表明,膜电极性能主要受质子交换膜的电导率、阳极催化剂用量、阳极 CO_2 气体和阴极水的传递、催化剂层的活性比表面积和质子电导率等因素控制。制备高性能膜电极的关键在于找到这些因素的最佳匹配。实验结果显示,制备膜电极时最佳的热压温度和压力分别为 120°C 和 15.5MPa ; 阳极催化剂的适宜载量为 4mg Pt/cm^2 ; 阳极和阴极催化剂层的 Nafion 最优含量分别为 $45.0\text{ wt}\%$ 和 $35.3\text{ wt}\%$ 。通过对阳极扩散层和催化剂层的疏水处理,降低了阳极产生的 CO_2 导致的催化活性比表面积损失,有效地提高了电池性能。本研究还以促进 CO_2 气体排放为目标,采用添加造孔剂的方法提高了液体进料 DMFC 阳极催化剂层的孔隙率,显著地改善了电池性能。另外,通过对阴极扩散层的疏水处理,有效地改善了阴极水的排出,进一步提高了电池性能。

为了深入理解电池内发生的物理化学现象,特别是甲醇穿透对电池性能的影响,建立了一个更完善的液体进料 DMFC 稳态模型。该模型涵盖了 DMFC 中的主要物理化学过程,包括:甲醇水溶液在膜电极内的扩散、对流和电迁移;质子在阳极催化剂层和阴极催化剂层内的传递;氧气、水蒸汽在阴极的扩散;阳极催化剂层内的甲醇氧化反应动力学;以及阴极催化剂层内的氧还原和甲醇氧化反应动力学。在模型中,首次采用“并行电极反应理论”定量计算了甲醇穿透过电位。对电池放电性能的模拟结果与实验符合良好。模型显示在低放电电流密度下,甲醇穿透显著地增加了电池阴极过电位,降低了电池电压;但在高电流密度下,甲醇穿透对电池性能的影响不显著。模拟结果还表明,在膜的两项性能指标——质子电导率和甲醇透过率中,前者对液体进料 DMFC 性能的影响更为关键。

关键词: 直接甲醇燃料电池; 聚合物膜; 电催化剂; 模型;

ABSTRACT

Direct methanol PEM fuel cell (DMFC) is recognized as a new alternative to the present power sources because of its characteristics of high efficiency, high power density, low emission and easy fuel carriage. DMFC is expected to find wide application as a portable or mobile power, exemplified by battery for cellular phones or engine for electric vehicles. Liquid feed DMFC is receiving more attention because it is more convenient to use in practice. However, the lack of high performance membrane electrode assembly (MEA), the heart of DMFC, has become one of the key obstacles to its application. The goal of this study is to optimize MEAs through investigation of factors affecting their performance, with an emphasis on elucidating the effects of methanol crossover.

The performance of liquid DMFC is evaluated as a function of the composition and structure of MEAs, hot-pressing condition and activation process by means of V-I polarization and AC impedance spectrometry. It is discovered that a process of MEA activation may greatly shorten the time needed for the DMFC to attain to the best discharge state, which is though not changed by it. The investigation reveals that the performance of a MEA is mainly controlled by the conductivity of membrane, load of catalyst and CO₂ holding in the anode, ion conductivity and specific of active area in both anode and cathode. Matching these factors is the key to improve the DMFC performance. The experimental results demonstrate that the suitable MEA hot-pressing temperature and pressure are 120°C and 15.5MPa, respectively. The optimum catalyst loading in anode is 4 mg Pt/cm², and the best contents of Nafion ionomer in anode and cathode layer are 45wt% and 35.3wt%, respectively. The decrease of active surface area in the anode caused by CO₂ accumulation is reduced through treating the diffusion layer and catalyst layer with PTFE, resulting in increased DMFC performance. Improvement of power output has also been achieved by increasing the porosity of the anode catalyst layer, so that the CO₂ produced there can be easily released. In addition, treating the cathode diffusion layer with PTFE can further enhance the cell performance.

In order to better understand the processes and phenomena that determine the performance of a liquid feed DMFC, a more comprehensive steady-state mathematical model of DMFC is established. Special attention is paid to the consequences of methanol crossover in cathode reaction and cathode over-potential. Good agreement is found between simulations and experiments in regard to the V-I character of DMFCs. Based on the theory of parallel electrode reaction, it becomes possible to obtain quantitatively the value of over-potential caused by methanol crossover, which is either implicit or not included in the overall cathode over-potential in previous models. Simulation results show that cathode over-potential under low current density is considerably increased because of methanol crossover, but its effect becomes much lower under high current density. It also shows that between the two parameters characterizing a polymer electrolyte membrane—proton conductivity and methanol permeability, the former has more impact on the performance of a DMFC.

Key words: Direct methanol fuel cell; proton exchange membrane; electro-catalyst; model

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作和取得的研究成果，除了文中特别加以标注和致谢之处外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 天津大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

学位论文作者签名：张军 签字日期：2003 年 1 月 10 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 天津大学 有关保留、使用学位论文的规定。特授权 天津大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，并采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编以供查阅和借阅。同意学校向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘。

(保密的学位论文在解密后适用本授权说明)

学位论文作者签名：张军

导师签名：王庆华

签字日期：2003 年 1 月 10 日

签字日期：03 年 1 月 10 日

前 言

随着世界人口的迅速增长和人均能源消耗量的持续增大,全球性能源短缺问题日趋突出。与此同时,日益严重的环境污染问题也成为倍受人们关注的焦点。面对这种情况,人们在努力提高现有能源使用效率的同时,也急切地寻求洁净的新能源。

燃料电池正是以其高效和清洁的特点适应了可持续发展的要求,因此受到国内外越来越广泛的重视。燃料电池相对内燃机而言,由于它是将化学能直接转化为电能,不受卡诺循环的限制,因此效率更高,且污染和噪音也都小。相对蓄电池而言,燃料电池的能量密度和功率密度高,且无需等待充电。燃料电池的这些优点使其具有非常广泛的用途。

聚合物膜燃料电池(PEMFC)是目前应用前景最广且发展最快的一类燃料电池。它被认为最适宜用作电动车电源、便携式电源和小型固定电源。除具有其它燃料电池通常的优点外,PEMFC 还有可在常温下快速起动、结构简单紧凑、可靠性高和造价低等特点。 $H_2/O_2(\text{air})$ 型 PEMFC 发展已较为成熟,输出比功率可达 $2.5W/cm^2$,甚至更高。但氢的储运困难和电池成本较高一直是制约此类燃料电池广泛应用的主要原因。针对这一问题,人们一方面在寻求更好的储氢方法,另一方面也在尝试改用其它燃料。在诸多选择之中,直接以甲醇为燃料的聚合物膜燃料电池(DMFC)显得更具优势。醇燃料可从植物发酵途径直接获得,属生物可再生能源,且具有易储存、输运、供给方便和价廉等优点。相对其它可替代燃料,现有的阳极催化剂对甲醇又有较高的催化活性。因此,DMFC 是一类极具发展潜力和应用价值的燃料电池。世界各发达国家都在投入越来越多的人力和物力用于对 DMFC 的研究和开发。

DMFC 燃料的进料可以选择为液态,也可以选择为气态。不同进料状态对电池结构有不同的要求。气体进料时可以基本上仿照氢燃料电池结构。甲醇气体进料时,电池的运行温度较高,可以获得较高的电池性能。但是气体进料需要汽化和冷却装置,使电池系统复杂化。液体进料则不需要燃料蒸发步骤,在实用上具有很大的方便之处,受到人们越来越多的关注。但液体的密度、粘度等与气体有数量级上的差别,因此,液体进料的 DMFC 应有与其相适应的流场、膜电极以及相应操作条件。

20 世纪 80 年代以来,人们研究了影响 DMFC 性能的操作因素,包括工作温度、甲醇水溶液或甲醇水蒸汽混合物浓度、空气或氧气压力和甲醇流率等等。研究者们还对电池的材料因素、结构因素和工艺因素等进行了研究。但是影响 DMFC 性

能的因素多且相互关联，影响因素研究得出的结果多有不一致甚至相矛盾之处，因此这方面需要更多和更细致的工作。不仅如此，目前对膜电极的研究不够全面，尤其是其组成和结构需要研究者进一步研究和改进。另外，人们对液体进料DMFC的理论研究还十分初步，膜电极内许多重要过程现象（如甲醇穿透等）有待理论解释。这使我们看到继续对DMFC膜电极作进一步研究的必要性。

本文的工作以优化液体进料DMFC膜电极、提高电池的放电性能为目标，对膜电极的最佳热压条件、膜电极材料、膜电极的组成和结构进行了较系统的研究。另外，我们还设计了膜电极的快速活化方法，研究了膜电极的活化机理。为深入认识和分析DMFC过程，本文建立了更完整的DMFC理论模型，考察了物质传递、电荷转移、甲醇穿透对电池性能的影响，计算了DMFC的甲醇穿透电位。

第一章 综述

1.1 燃料电池简介^[1-7]

1.1.1 燃料电池的概念、发展史和应用前景

燃料电池 (Fuel Cell,简称 FC)是一种只需连续地供应燃料,使之与氧化剂发生反应,就能将化学能直接转化为电能的电化学发电装置。燃料可采用氢、醇、碳氢化合物等,氧化剂一般采用 O_2 或空气。由于不受卡诺循环限制,燃料电池的实际能量转换效率可达 50%以上,如果将余热也计算在内,总效率可达 80%,优于常规发电装置和其它化学电源。

燃料电池的历史可追溯到 19 世纪初。1802 年, D.Humphrey 报道了一个以 HNO_3 为电解质的 $C(s)/O_2(g)$ 电池结构,产生的电流有轻微的触电感觉。1839 年, G. William 发明了一个更典型的燃料电池,并成功地将 H_2 和 O_2 分别作为燃料和氧化剂使传统的电解水过程在电池中进行逆反应,产生了电流。人们通常以此为燃料电池发展的起点。1889 年, Mond 和 Langer 首先采用了“燃料电池”一词来命名这类电池。迄今,燃料电池已经历了一个多世纪的发展历程,但在此期间,受内燃机的迅速发展和电极反应动力学研究进展缓慢的影响,人们对燃料电池的兴趣自 19 世纪末向后推迟了近 60 年。

现代对燃料电池的研究与开发始于 20 世纪 50 年代,并以 60 年代末美国将燃料电池成功地应用于载人飞行器为顶点和标志,燃料电池第一次进入实用化阶段。进入 70 年代后,全球性石油危机迫切要求使人们加紧寻求清洁高效的新能源。燃料电池正是适应时代发展的理想选择之一,因此全世界掀起了一股开发燃料电池的热潮。这一时期熔融碳酸盐燃料电池得到了较大发展。至 80 年代中期,军事需要推动了以质子交换膜燃料电池为代表的新一代燃料电池的研究,并取得了重要进展。如今,燃料电池已成为世界各国竞相开发的高科技项目。

燃料电池的用途十分广泛。它既可作为固定电站为边远地区的居民、哨所供电以及城市重要场所的备用电源,又可以作为移动电源应用于电动汽车、摩托车和自行车,还可以用于许多对电池性能要求很高的场合,如移动电话、航天器、军用通讯、导航系统等。

1.1.2 燃料电池的分类

燃料电池通常按照电解质类别或者操作温度等进行分类。按照电解质的不同,燃料电池可分为五类:碱性燃料电池(AFC),磷酸型燃料电池(PAFC),熔融

碳酸盐燃料电池(MCFC), 固体氧化物燃料电池(SOFC), 聚合物电解质膜燃料电池(PEMFC)。按照操作温度不同, 又可以将燃料电池分为: 高温型、中温和低温型燃料电池。各类燃料电池情况简介见表 1-1。

表 1-1 各类燃料电池情况简介

Table 1-1 A summary of different types of fuel cells

电池类别		电解质	传导离子	电极	操作温度(°C)
高温型	SOFC	ZrO ₂ 与 CaO 或 Y ₂ O ₃ 的混合固熔体	O ²⁻	陶瓷材料	800~1000
中温型	PAFC	H ₃ PO ₄	H ⁺	Au, Pt, C	150~220
	MCFC	熔融 Na ₂ CO ₃ , Li ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ 或其混合物	CO ₃ ²⁻	Ni, Pt, Fe	>500
低温型	AFC	KOH 或 NaOH 水溶液	OH ⁻	Anode: Ni, Pt, Pa Cathode: Ag, Pt, Al	60~80
	PEMFC	离子交换膜	H ⁺	Pt, Pt/C, Pt 的合金	<100
各类燃料电池的主要特点					
AFC	最早开发的一类 FC, 60 年代用于 Apollo 飞行。空气中的 CO ₂ 会与电解质反应。				
PAFC	电解质溶液稳定, 但有腐蚀性。电池寿命较长。				
MCFC	650°C 以上时, 电化学反应很快, 无需贵金属作催化剂。但工作时电解质的挥发和漏失大, 腐蚀性强。				
SOFC	非 H ₂ 燃料可在内部进行重整, 电极反应快, 转换效率高。离子传导能力较差, 陶瓷材料脆性大, 难以做出大面积的固体膜。				
PEMFC	系统比功率大、比能量高、低温下启动快。				

1.2 聚合物电解质膜燃料电池 (PEMFC) ^[3, 8~15]

聚合物电解质膜燃料电池(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)被称为是继 AFC, PAFC, MCFC, SOFC 后的第五代 FC。它以离子交换膜为电解质,以 Pt 或者 Pt 合金作为电催化剂。燃料可以采用纯 H₂、甲醇、天然气或碳氢化合物重整后富含 H₂ 的混合气等;氧化剂为 O₂ 或空气。目前,PEMFC 中的聚合物电解质膜主要为质子交换膜(Proton Exchange Membrane, PEM)。因此,聚合物电解质膜燃料电池也被广泛称为质子交换膜燃料电池。

与液态电解质相比,质子交换膜电解质具有很多优点。它的应用不仅克服了液体电解质易泄露流失和腐蚀性强的缺点,还使得燃料电池系统的结构更为简单,维护更为简便,从而适用场合更为广泛。质子交换膜还可以拓宽电池的燃料和氧化剂的选择范围。对于以碱性溶液为电解质的燃料电池,如果采用醇类燃料,则阳极的反应产物 CO₂ 会与 OH⁻ 发生反应生成导电能力相当弱的 HCO₃⁻。同样采用空气作氧化剂,空气中的 CO₂ 也会与电解质发生同样的反应。尤其是对以 NaOH 溶液为电解质的体系,生成的 NaHCO₃ 难溶于浓 NaOH 溶液中。固体沉淀会堵塞电极中的小孔,从而损坏电极或至少降低其效率。而采用固体膜作电解质的 PEMFC 则不存在上述问题。

质子交换膜燃料电池的发展历史可追溯至 20 世纪 60 年代初。当时,美国通用电器公司首先将 PEMFC 用于双子座宇宙飞船。最初使用的是聚苯乙烯磺酸膜,其电化学稳定性和导电性都较差,在运行中发生了降解,寿命仅 500 小时。膜性能上的这些缺陷阻碍了 PEMFC 在航天领域的进一步应用。虽然后来 Dupont 公司研制出了性能优良的全氟磺酸膜,延长了电池寿命,但 NASA 仍选中了 AFC 作为 Apollo 飞行用电池。这一决定导致对 PEMFC 的研究一度陷入低谷。直到 1983 年,加拿大国防部确认了 PEMFC 可以满足特殊军事要求并开始资助 Ballard 能源公司进行 PEMFC 的研究后,PEMFC 技术才取得了突破性进展。PEMFC 除具有其它 FC 的优点外,还有体积小、重量轻、比能量大、寿命长、工作温度低、对环境基本无污染、坚固耐用等诸多独到之处,是汽车动力及便携式发电设备的理想选择,也因而受到人们越来越多的关注。

以氢为燃料、氧气(或空气)为氧化剂的 H₂-O₂(air)型 PEMFC 是迄今研究得最为广泛、技术较为成熟的一种 PEMFC,以致人们习惯地将 PEMFC 专门指称氢质子交换膜燃料电池。氢燃料是最清洁的能源,非常有利于环境保护。但氢在常温常压下为气体,目前尚无对其高效储运的理想方法。这成为 H₂-O₂ 型 PEMFC 作为移动电源应用的一大障碍。因而人们对甲醇、乙醇、甲酸和甲醛等新燃料在 PEMFC 的应用进行了研究,目前以直接甲醇燃料电池最为引人注目。

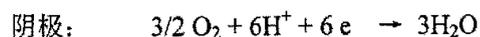
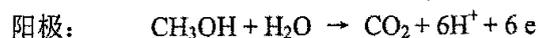
1.3 直接甲醇燃料电池 (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)

直接甲醇燃料电池是直接甲醇燃料进行电化学氧化,以氧气或空气为氧化剂的燃料电池。甲醇作燃料有以下几个优点:第一,与 H_2 相比甲醇在常温常压下为液体,甲醇更安全可靠且可以利用已有的设施进行储运、配送和零售。这一点十分重要,因为氢燃料的来源和储运问题一直是困扰氢 FC 作为移动电源推广应用的一大障碍;第二,甲醇相对乙醇、甲醛,甲酸等其它燃料来讲更有优势。它的电化学活性更好,可直接被氧化为 CO_2 和 H_2O 。而且 DMFC 的排放少、污染小,甲醇毒性较小;第三,甲醇来源十分广泛,不仅可以用石油、天然气和煤合成,也可以通过生物质发酵得到,属于生物可再生能源。总之,无论是从现在还是从长远角度看,甲醇燃料均具重要优势。

直接甲醇燃料电池的研究最早开始于 20 世纪 50 年代。早期的直接甲醇燃料电池一般以酸或碱溶液作为电解质。60 年代初,为了给交通车辆提供一种能跟内燃机竞争的动力源,Shell 石油公司^[16]进行了以酸溶液为电解质的 DMFC 研究,并开发出比 Pt 催化氧化甲醇的活性更高且更耐甲醇氧化产物毒化的 Pt-Ru 合金催化剂。1963 年他们成功地组建了一个以 H_2SO_4 为电解质、Pt-Ru 为阳极催化剂的 300W 的 DMFC 电堆。在此期间,Exxon—Alsthom 公司^[17]进行了以碱液(NaOH 溶液)为电解质的 DMFC 研究。此外,许多研究者如 Breiter^[18,19]、Bagotsky 和 Vassilyev^[20,21]等,对甲醇在 Pt 催化剂上的氧化机理进行了研究,但是由于各自所用 Pt 催化剂不同,许多研究结论相互矛盾。由于 70 年代末 80 年代初国际石油价格逐渐走低和电池成本居高不下,Exxon—Alsthom 公司和 Shell 公司先后停止了 DMFC 的开发工作。

1980 年代中后期以来,受越来越严格的环境保护需要以及 PEMFC 技术取得重大进展的鼓舞,以聚合物膜为电解质的新型 DMFC 的研究逐渐活跃起来^[22-24]。现在,DMFC 通常指直接甲醇质子交换膜燃料电池。

DMFC 的工作原理如图 1-1 所示。甲醇和水首先进入电池阳极流道内,再传递至催化剂层,在催化剂的作用下发生氧化反应,生成电子、 H^+ 和 CO_2 。 CO_2 气体经流道排出,电子经过外电路作功后由阳极(负极)流到阴极(正极)。 H^+ 则通过膜传导至阴极,在阴极催化剂的作用下与氧化剂(O_2 或空气)发生反应,生成的水以水蒸汽或冷凝水的形式从阴极室排出。DMFC 中的电极反应可表示为:



电池总反应： $\text{CH}_3\text{OH} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

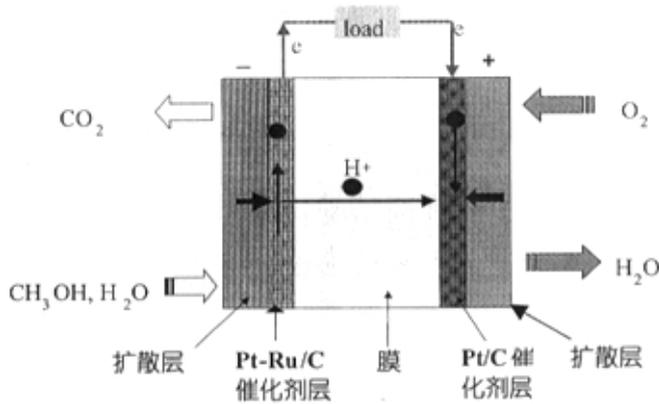


图 1-1 DMFC 工作原理示意图

Fig 1-1. Working principle of DMFC.

研究表明^[25]，当 DMFC 采用纯甲醇进料时，主要氧化产物是甲缩醛 ($\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$)；而以甲醇-水混合物进料时，产物主要为 CO_2 。当 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ 摩尔比大于 4 时，产物中 CO_2 含量接近 100%。这说明水的存在有利于甲醇的完全氧化。另外，DMFC 中的离子交换膜大多还是延用 H_2/O_2 PEMFC 中的全氟磺酸膜。这类膜阻醇性能差，尤其是甲醇浓度较高时，醇透过率更高，导致燃料损失和电池性能下降。鉴于以上两方面原因，目前 DMFC 多采用浓度较低的甲醇水溶液或其蒸汽进料。

DMFC 采用甲醇水蒸汽进料时，电池的运行温度较高，有利于提高催化剂活性、减小甲醇穿透，获得较高的电池性能。英国 Newcastle 大学的研究人员^[26]将 1vol.% 甲醇水溶液汽化后作为燃料，以 1.7atm O_2 作氧化剂，100℃ 下运行，放电电流密度 I 为 $75 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时，电压达到了 550mV；甲醇浓度提高到 2M 时， $I=100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 下，电压可维持在 610~550mV，电池的开路电压可达 0.98V，性能优于同等条件下液相进料的情况。

但汽相进料有其明显的缺点。它需要附加汽化装置和冷却系统(从阳极废气中分离出未反应的甲醇)，致使 FC 系统复杂化，不便操作。相比之下，液相进料可省去这些麻烦。水、热管理系统得以简化，从而可大幅度减小电池体积，方便操作，更便于实际应用。据研究人员预测，如果 DMFC 在 100℃ 以下运行时，功率密度稳定在 $0.2\sim 0.25 \text{ W}/\text{cm}^2$ 以上，则 DMFC 将有望成为电动汽车的换代能源。

1.4 DMFC 的极化特性

图 1-2 是典型的 DMFC 极化特性曲线图。理想状态下, 电池的电压始终等于热力学电压, 它不随放电电流的改变而变化。由于存在各种极化损失, 实际电池的电压低于其热力学电压。在放电电流密度较低的区域, 电池的电压随着放电电流增加而迅速下降, 这种电压降产生于电极催化剂与电解质界面上的电化学反应阻力, 此时电池性能主要受电极活化极化(包括阳极和阴极)的控制; 随着放电电流增大, 电池的欧姆电阻对电压的影响逐渐显著, 电池的放电电压进一步下降, 且电流与电压基本呈线性关系; 继续增大放电电流, 电极反应速度提高。当反应物扩散速度低于电极反应速度时, 反应物浓度很快下降为零, 即电极过程为浓差极化所控制, 电池电压急剧降低至零。因此, 影响 DMFC 放电电压的因素主要是: 阳极和阴极的电化学过电位、电池的欧姆过电位和电极内的扩散过电位。

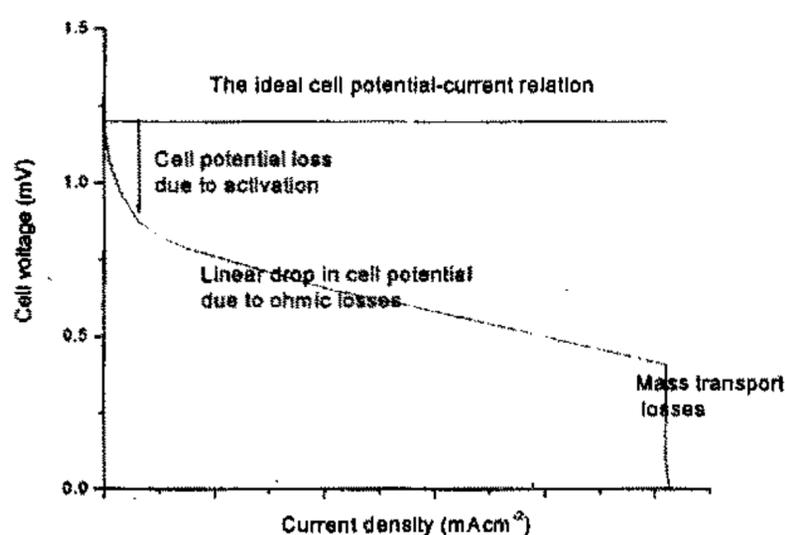


图 1-2 DMFC 典型极化特性曲线图。

Fig1-2. Typical voltage-current density curve of DMFC.

1.5 DMFC 的研究进展

1.5.1 DMFC 的性能研究

鉴于 DMFC 具有很强的实用意义和广阔的商业前景, 国内外都十分重视 DMFC 的研究和开发工作。

进入 20 世纪 90 年代以来, DMFC 得到蓬勃发展。在美国, ARPA (Advanced Research Projects Agency) 认为 DMFC 是潜在的移动式电源, 有可能替代部分美军现役的军用电池, 于是开始资助 Jet Propulsion Laboratory (JPL), Los Alamos 国家实验室 (LANL) 和 Giner Inc. 等机构开展 DMFC 研发。1994 年, JPL 首先报道了

其 DMFC 的性能^[27]。其燃料以液体方式进料，工作温度为 90℃ 时，在电流密度 300mA/cm² 下的电池电压为 0.5V。1996 年 LANL^[28] 采用 Nafion112 膜作为电解质，阳极甲醇气相进料，压力为 0.3MPa，阴极氧气压力为 0.5MPa，工作温度为 130℃ 时，获得了令人鼓舞的电池性能。当电池的放电电流密度为 400mA/cm² 时，电池的电压达到 0.57V。2000 年 Los Alamos 国家实验室^[29] 采用了特殊设计的流场板，研制出两个功率分别为 50W 和 1kW 甲醇—空气 DMFC 电堆，电池阳极以液体进料，阴极氧化剂为 77kPa 空气，60℃ 时电池峰功率密度达到 0.165W/cm²。

在欧洲，英国 Newcastle 大学的研究人员在欧盟的资助下开展了 DMFC 的研究。他们^[30] 在 98℃ 的工作条件下，以氧气为氧化剂，压力为 0.5MPa，以 200℃ 的甲醇水蒸汽为燃料，使电池的放电电流为 400mA/cm² 时，输出电压达 0.5V。但电池的寿命和稳定性不理想。1995 年德国 Siemens^[31] 开发了分别以 Pt-Ru 黑和 Pt 黑为催化剂的 DMFC 单体电池，在 140℃、阴极和阳极气体压力分别为 0.50 Mpa 和 0.44Mpa 的工作条件下，电池输出电流达到 400mA/cm² 时，输出电压超过了 0.5V。1999 年 Siemens^[31] 报道了阳极以液体甲醇进料，阴极以空气进料的 DMFC 的性能，电池在 80℃ 时获得了 50mW/cm² 的功率密度。2001 年法国 D. Buttin 等人^[32] 与意大利的研究人员联合研制出功率超过 150W 的甲醇—空气 DMFC 电堆。阳极以甲醇蒸汽进料，阴极以 0.3MPa 空气进料，电堆在 110℃ 下工作时，单体电池的平均峰功率密度达到 0.14W/cm²。

近期 DMFC 的研究取得了较大进展，加拿大的 Ballard 公司^[33] 推出了 3kW 的 DMFC 电动车。

我国在这方面的研究起步较晚。1994 年长春应化所在国内率先开展了 DMFC 的研究。目前主要的研究单位有大连化物所、天津大学、长春应化所、清华大学和上海交大等。与美、英、德等国家相比，国内的 DMFC 技术水平还有较大差距。2000 年蒋淇忠等^[34] 人进行了液体进料 DMFC 的研究，在 80℃，氧气为氧化剂，阴极压力为 0.2MPa 的工作条件下，电池的峰功率密度仅为 26mW/cm²。最近，文献[35]报道了大连化物所制备的 DMFC 的放电性能。阳极以 1mol/L 的液体甲醇进料，阴极以 0.2MPa 的氧气进料，90℃ 时电池在 100mA/cm² 的电流密度下输出电压为 0.53V，峰功率密度为 0.12W/cm²。

从文献报道看来，气体进料的 DMFC 的性能正快速接近实用化的最低要求，液体进料 DMFC 的性能则差的很多。然而，由于与气体进料相比，甲醇水溶液进料的 DMFC 具有更强的实用性，因而受到了研究人员的更多关注。表 1-2 列出了 90 年代以来液体进料 DMFC 的主要研究进展。

表 1-2 液体进料 DMFC 单体电池性能的研究进展

Table 1-2 Advances in the performance of liquid-feed DMFCs

研究者	催化剂 及 Pt 载量 (mg/cm ²)	电池操作条件			性能指标		参考 时间 文献
		温度 (°C)	甲醇进 料 状况	阴极进料 状况	给定 电压 (mV)	获得电流 (mA/cm ²)	
M.Hogarth 等	Pt-Ru/C:3 Pt/C:1.1	80	2mol/L	0.1 MPa 氧气		0.079	1997 [36]
Newcastle	Pt-Ru/C:2 Pt/C:1	90	2mol/L	0.2MPa 氧 气		0.11	1998 [37]
D H Jung 等	Pt-Ru/C:3 Pt/C:3	90	2.5mol/ L	0.3MPa 氧 气	550	230	1998 [38]
A.K.Shukla	Pt-Ru/C:5 Pt/C:5	90	2mol/L	常压空气	450	100	1998 [39]
Siemens	Pt-Ru:1 Pt:4	80	0.5mol/ L	0.15MPa 空气		0.050	1999 [31]
LANL	Pt-Ru/C Pt/C	60	1mol/L	0.076MPa 空气		0.165	2000 [29]

总体上来说,近年 DMFC 所取得的进步主要来源于膜电极制备技术的提高和电极结构的优化,而在电催化剂、质子交换膜等电极材料方面的进展不大。迄今为止,市售的催化剂仍然仅有阳极 Pt-Ru/C (Pt-Ru 黑)和阴极 Pt/C (Pt 黑)系列,质子交换膜主要是 Nafion 型全氟磺酸膜。

1.5.2 工作条件对液体进料 DMFC 性能的影响

近年来,人们对影响电池放电性能的因素进行了广泛的研究,主要包括质子交换膜、电催化剂、膜电极的制备与电极结构和电池的工作条件等。

(一) 甲醇浓度的影响

虽然报道甲醇浓度与电池性能关系的文献很多,但燃料浓度与膜电极材料(如催化剂、电解质膜等)、制备工艺和电极结构等交互影响,研究者们所得的研究结果多有不一致。M.K. Ravikumar 和 A.K. Shukla^[40]研究发现,随甲醇进料浓度增大,DMFC 阳极的极化过电位减小,而且电池温度不同时,最佳甲醇进料浓度不同。例如,70°C 时最佳浓度为 2.5mol/L,而 95°C 时为 2.0mol/L。LANL

的研究人员^[29]则在甲醇浓度为 1.0mol/L 时获得了电池的最佳性能。A.S Arico 等人^[41]发现甲醇浓度由 0.5mol/L 增大到 2.0mol/L 时, 电池性能显著提高。L. Liu 等人^[42]的实验结果则与此不同, 他们发现, 甲醇浓度在 0.5mol/L-1.5mol/L 之间, 电池性能变化不大。由此可见, 研究者们有必要根据自己的特定电池体系, 确定最佳甲醇浓度。

(二) 工作温度的影响

D.H. Jung 等人^[38]报道了 Nafion117 为电解质膜, 2.5mol/L 的甲醇溶液进料的 DMFC 性能, 发现电池性能随着工作温度升高而提高。文献[22, 27]也报道了类似的实验结果。他们将这一结果归因于电池欧姆电阻和反应极化的减小。

(三) 阴极气体压力的影响

考察这一因素的单位主要是英国 Newcastle 大学的 K. Scott 的研究小组。他们^[37]发现, 当液体进料 DMFC 的阴极气体压力由 0.5bar 提高到 1bar 时, 电池电压随之提高, 而随气体压力继续提高, 电池性能则变化不大。但是 DMFC 气体进料时, 将阴极 O₂ 压力由 0bar 提高到 1bar 和 2bar, 电池的电压分别提高了大约 120mV 和 180mV^[43, 44]。其研究者认为, 氧气压力提高除使阴极反应的热力学电位上升之外, 更主要的是减少了甲醇从阳极向阴极透过(甲醇透过会引起阴极电位下降)造成的电压损失。

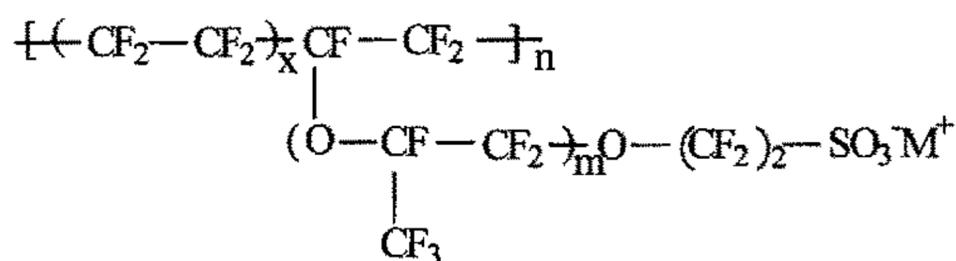
1.5.3 质子交换膜和甲醇穿透问题

在 DMFC 中, 固态质子交换膜既是电解质, 又是阴极和阳极的隔离物, 它对质子而言是导体, 而对电子是绝缘体。显然, 质子交换膜是决定 DMFC 性能的关键因素之一。目前, 研究质子交换膜的公司和机构众多, 所推出的膜也种类繁多。但 DMFC 研究中, 研究者们使用的质子交换膜绝大多数仍是全氟磺酸膜, 如 DOW 化学公司生产的 DOW 膜、日本 Asahi 公司的 Aciplex 膜、Asahi Glass 公司的 Flemion 膜、氯碱工程公司的 C 膜及加拿大 Ballard Adraned 材料公司的膜等。其中最具代表性的是美国 Dupont 公司生产的 Nafion 系列膜。这也是目前市场上唯一可得的全氟磺酸膜。

1.5.3.1 Nafion 膜的结构^[8, 14, 45~54]

Nafion 膜最早是 Dupont 公司于 1962 年为氯碱工业开发的一种阳离子交换膜。继 1964 年应用于氯碱工业获得成功, 1966 年 GE 公司首次将其作为固体电解质用于燃料电池。它不仅离子阻力小, 而且化学性能稳定、机械强度高。

Nafion 膜的化学结构式为^[54]:



Nafion: $x=6.6, m=1$

M^+ 是反离子 ($\text{H}^+, \text{Na}^+, \text{Cs}^+$ 等阳离子)。从化学结构上看,这类膜可分为两部分:一部分是疏水的聚四氟乙烯骨架;另一部分是末端带有亲水性离子交换基团(磺酸基团)的支链。由于骨架采用的是碳氟聚合物,其碳-氟键的键能较高 ($4.85 \times 10^5 \text{J/mol}$),又氟原子半径较大 ($0.64 \times 10^{-10} \text{m}$),在 C—C 键附近形成了一道保护屏障,因此这类膜具有较高的化学稳定性。磺酸根是固定离子,它与 H^+ 结合形成的磺酸基团既可提供反离子 (H^+),又可吸引水分子。

许多学者对全氟磺酸膜的微观结构进行了大量分析研究。一个较为公认的微观结构模型是三相区模型。图 1-3 是三相区模型平面结构示意图。



图 1-3 全氟磺酸膜三相区模型平面结构示意图^[46]

Fig.1-3 Three-region structure model of perfluorinated ion exchange membrane.

三相区模型将全氟磺酸离子交换膜分为三个区域: A 区是憎水的碳-氟骨架区; C 区是离子簇区,是固定离子基团、反离子和水分子的富集区; B 区是 A 区和 C 区间的过度区,主要由悬垂侧链和少量的水分子、固定离子及反离子构成。也可以说,全氟磺酸膜内部存在相分离,磺酸基团并非均匀分布于膜内,而是以离子簇的形式与憎水性碳-氟骨架产生了微观相分离。离子簇之间通过水分子相互连接形成通道,离子(质子)就是沿这些通道进行传输的(图 1-4)。小角度 X 光散射实验已证明了团簇的存在^[51]。对于完全润湿的 Nafion 膜,团簇直径约为 4~5nm。

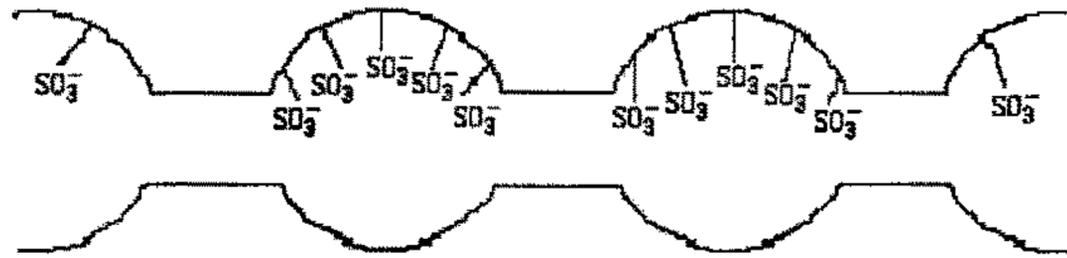
图 1-4 Nafion 膜中离子簇结构和离子传导通路示意图^[46]

Fig. 1-4 Micellar and ion-channel structure of Nafion

1.5.3.2 Nafion 膜的导电性能

Nafion 膜具有较高的离子(质子)电导和吸水能力。表 1-3 列举了三种典型 Nafion 膜的理化性质及导电性能:

表 1-3 几种 Nafion 膜的性能

Table 1-3 Physico-chemical characteristics of Nafion membranes

膜	摩尔质量 (g/molSO ₃)	干膜厚度 (μm)	含水率 (λ)	电导率 (S/cm)	文献
Nafion112	1100	50		0.070 ^a	[55]
Nafion115	1100	125		0.059 ^b	[47]
Nafion117	1100	170	23	0.078 ^b	[56]

注: a: 90℃时的电导率; b: 室温下的电导率

全氟磺酸膜的缺点是它们的离子电导强烈地依赖于水含量。在干膜或水含量很低的情况下, H⁺与 SO₃⁻紧密结合, 库仑力作用加强且 -SO₃H 基团之间的氢键力也增强, 使 -SO₃H 难以解离, 膜中几乎没有可移动的 H⁺或数量极少。

J.J. Fontanella^[52]和 D.R. Morris 等人^[57]报道了 Nafion117 的含水量和电导率的关系。他们根据膜的电导率与水含量的关系将膜的电导行为划分为两个区域。当水含量与膜内 SO₃⁻基团含量之比 λ (λ = [H₂O]/[SO₃⁻], 即每个磺酸基团所对应的水分子的个数) 小于 5 时, 电导率随水含量的增加呈指数增长; λ 大于 5 时, 电导率则随水含量而线性增大。

除含水量之外, Nafion 膜的导电性还与温度、溶剂、膜内反离子等影响因素有关。

Nafion 膜中非水溶剂的存在对其水含量、电导率也有显著影响。E. Skou^[58]

测定了甲醇水溶液中 Nafion 膜的含水量。结果显示, 当甲醇浓度较低时, Nafion117 膜的含水量几乎不受甲醇存在的影响, 而浓度较高时, 膜的含水量降低。M.C.Wintersgill 等人^[59,60]测试了经甲醇水溶液处理后 Nafion117 膜的电导率, 发现: (1)经纯甲醇处理后的 Nafion 膜, 其电导率比含等量纯水的膜的电导率小一个数量级; (2)在膜内液体总含量很低且含水量相同的条件下, 浸润甲醇溶液的膜的电导率高于浸润纯水的膜的电导率; (3)当膜内液体总含量较高且含水量相同时, 浸润甲醇溶液的膜的电导率低于浸润纯水的膜的电导率。Nafion 膜在其它非水极性溶剂(如丙酮, 甲基乙酯, 甲酸甲酯等)中的电导率, 主要受溶剂的粘度、分子体积、供电子能力以及膜内溶剂的含有量等因素的影响^[61]。

M. Cappadonia 等人^[62,63]考察了温度(-133~27℃)及含水量对经不同方法处理后的 Nafion117 膜的导电率的影响。结果显示, 电导率随温度的变化分段遵循 Arrhenius 关系式, 温度较低时活化能较高, 而温度较高时活化能较低。转变温度随水含量的不同在-48~13℃范围内变化。

T.A. Zawodzinski 等^[64,65]分析了 Nafion117, DOW 和 C 膜在 30℃下的吸水性及水在膜中的传递行为。电池工作时, 水在膜内的传递主要有两种形式: 一是由于电渗拖曳作用, H⁺携带一定量的水分子由阳极扩散到阴极; 二是阴极反应生成的水使膜内水产生一定的浓度梯度, 水沿该梯度方向从阴极扩散到阳极。水分子在膜中的自扩散系数小于在纯水中的自扩散系数。这是由扩散路径的曲折性、侧链的存在及骨架的憎水性造成的。实验测定的 Nafion117 膜在高水含量($\lambda=22$)下的电拖曳数为 2.0~2.9H₂O/H⁺。M. Ise 等人^[66]采用电泳 NMR 的方法测定了 Nafion117 膜的电拖曳数, 发现它随着膜含水量增大和温度升高而增大。X. Ren 等^[67]测得 80℃时 DMFC 内 Nafion117 膜的甲醇电拖曳数为 3.16 H₂O/H⁺。

G. Pourcelly 等人^[68]对 H₂SO₄ 环境下 Nafion117 膜中的传递行为进行了研究。结果表明, 该膜对 H⁺具有很高的选择性。当 H₂SO₄ 浓度≤2M 时, H⁺的迁移数等于 1, 且膜中 H₂SO₄ 含量很少。对膜中氢卤酸的研究也得到了类似的结果^[69]。

G. Pourcelly 等^[70]分别测试了 H⁺、Na⁺、Li⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Mn²⁺、Al³⁺ 等不同大小和价态的离子作为反离子时 Nafion117 膜的电导率。结果表明相同水含量下, 其电导率随反离子化合价升高而下降。他们指出水含量的多少对电导率的影响表现在两方面: 一是水的存在改变了迁移离子与固定离子间的相互作用, 从而改变了离子迁移速率, 二是改变了膜的微观结构。

J.Halim 等^[51]通过对 Nafion117、Nafion120 和 DOW 膜的小角度 X 光散射图谱进行分析, 指出团簇之间通道的长短决定着质子迁移率的大小。上述三种膜中的团簇尺寸相同, 但含量不同。膜内团簇间距离大小顺序为: DOW < Nafion117 < Nafion120, 所以三种膜的电导率大小顺序为: DOW > Nafion117 > Nafion120。

C.L.Gardner 等^[71]发现 Nafion117 膜的导电性能与方向有关。与膜表面平行方向的电导率($8.56 \times 10^{-2} \text{S/cm}$)大约是与膜表面垂直方向的电导率($2.4 \times 10^{-2} \text{S/cm}$)的 3.6 倍。

S.R.Samms 等^[72]实验考察了 Nafion 膜的热稳定性。结果显示, Nafion117 膜在温度低于 280°C 时具有很好的热稳定性; 温度高于 280°C , 膜内磺酸基团开始分解。

P.D. Beattie 等^[73]测定了 O_2 在 Nafion117 膜中的溶解度和扩散系数。实验结果表明, 溶解度和扩散系数随温度的变化均符合 Arrhenius 关系式, 当温度较低 ($303\text{-}323^\circ\text{C}$) 时, 活化能较高, 温度较高 ($323\text{-}343^\circ\text{C}$) 时, 活化能较低。

1.5.3.3 Nafion 膜用于 DMFC 时的甲醇穿透

Nafion 膜用于 H_2/O_2 PEMFC 时取得了很好的效果, 电池功率密度可达 2.5W/cm^2 , 开路电压接近 1V, 膜本身寿命超过 5000hr。但应用于 DMFC 时出现了一个难以解决的问题——甲醇穿透(crossover)问题。“甲醇穿透”是指甲醇燃料从阳极穿过膜透到阴极。研究者们发现^[74], 甲醇极易透过全氟磺酸型离子交换膜, 即使甲醇溶液浓度低到 1mol/l 也有近 40% 的甲醇会穿过膜透到阴极。

DMFC 工作时, 造成甲醇穿透的原因主要是甲醇在膜中因浓度差而扩散和电渗拖曳。X.Ren 等^[75]对 Nafion 膜的透醇性进行了测试。结果显示, 甲醇在 Nafion117 膜中的扩散系数随温度的变化遵守 Arrhenius 公式, 其活化能为 4.8Kcal/mol ($30^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$); 他们还测定了膜的厚度对甲醇穿透量的影响, 发现 90°C 下甲醇溶液进料浓度为 1M 时, Nafion112 膜的甲醇穿透造成的损失相当于 370mA/cm^2 , 约为 Nafion117 膜的三倍。J. Cruickshank 等^[76]测定了 H^+ 对甲醇的电渗拖曳数 λ 为 0.164MeOH/H^+ 。

研究者们发现, 甲醇穿透对 DMFC 造成了一系列危害。主要表现在:

(1)影响阴极性能。透到阴极的甲醇在 Pt 催化剂作用下与 O_2 发生电化学反应, 导致“混合电位”效应^[77], 使电池阴极电位降低。同时, 甲醇还会使阴极催化剂中毒, 造成阴极性能下降。

(2)造成燃料的浪费。透到阴极的甲醇在阴极催化剂作用下与 O_2 直接发生反应, 造成“化学短路”。因此, 穿透至阴极的甲醇不能提供电流而被白白浪费。

(3)影响膜的导电性能。由于膜内甲醇分子的存在和迁移使膜的质子传导能力降低。

这些危害中, 以甲醇穿透对 DMFC 阴极电位的影响最为严重, 这方面的研究报道也比较多。公认的定性结论为甲醇穿透 Nafion 膜导致电池阴极电位显著降低。对甲醇穿透量与阴极过电位的定量关系虽有文献报道, 但不同研究者研究结论很不一致, 甚至相矛盾。

J.Cruickshank 和 K. Scott 等^[76]对甲醇穿透量与穿透过电位的关系进行了研究。结果表明,当进料浓度大于 2M 时,甲醇穿透足以造成电池电压大幅度下降。而且他们认为甲醇穿透过电位与其穿透量成正比。S. Surampudi 等人^[27]研究了甲醇进料浓度对 DMFC 放电性能的影响。发现甲醇进料浓度由 2M 增至 4M 时,阴极电势下降了 100mV($I=100\text{mA}/\text{cm}^2$)。与他们不同, X.Ren 等人^[28]发现只要有少量的甲醇穿透到阴极,就会造成电压显著下降,但是甲醇透过的进一步增大对电压下降幅度影响却不大。A.Kuver 和 W.Vielstich^[77]也发现当甲醇浓度由 10 vol%增加到 50 vol %时甲醇穿透量增加,但 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下电池的阴极电压却基本不变。由此可见,人们仍有必要对甲醇穿透造成的电池性能下降问题进行更深入的研究。

为了改善 DMFC 的性能,人们对质子交换膜采取了一些改进措施。这些措施主要有两类:一是直接在 Nafion 膜的基础上进行改性,以提高膜的导电性能和阻醇性能。例如有研究者^[78]采用 Cs^+ 离子替换 Nafion 膜中的部分 H^+ , 可以减小膜的吸水量,削弱膜的溶胀作用,降低甲醇的穿透量。还有人^[79]向 Nafion 膜中掺杂 H_3PO_4 , 可以提高膜的电导率和耐温性能;二是开发新膜替代 Nafion 膜。这项工作较为困难,因为既要保证膜有高的电导率,又要具有良好的阻醇性,而这两者一般相互矛盾。目前研究得较多的替代膜有聚苯并咪唑(PBI)膜^[80, 81]、聚磷腈(POP)膜^[82, 83]、共聚物膜^[84]、离子交联聚合物膜^[85]。文献[86]和[87]等对这两类方法进行了详细综述,此处不再赘述。总体上,这些研究仍处于初始阶段,距离实用化和商品化还有较大差距,因而 DMFC 研究人员基本上还是采用 Nafion 膜。

1.5.4 DMFC 的电化学反应机理及电催化剂

DMFC 中,阳极甲醇的电氧化反应是 6 电子转移过程,中间步骤较为复杂,而且中间产物能毒化传统的 Pt 催化剂,使电极氧化反应速率降低。因此,研究和开发新型高活性甲醇氧化催化剂成为 DMFC 一大任务。在阴极,对氧还原反应而言, Pt 仍然是目前所找到的活性最高的催化剂。但是,由于采用 Nafion 膜作为电解质时 DMFC 内存在较严重的甲醇穿透,因而阴极 Pt 催化剂上除发生氧的还原反应之外,还存在甲醇的氧化反应。这一反应与氧还原反应形成了阴极内部电流,降低了阴极电位。因此,在彻底解决质子交换膜的透醇问题之前,开发出具有很高的氧还原活性而不氧化甲醇的新催化剂,对提高 DMFC 性能具有很强的实际意义。

1.5.4.1 阳极甲醇氧化与电催化剂

对甲醇直接电化学氧化的研究可追溯至 1922 年 Muler 等人的工作。20 世纪

60年代和70年代, Shell公司和General Electric公司的研究人员有力地推动了甲醇电氧化催化剂制备技术的进步, 并开发出Pt-Ru合金催化剂。迄今为止, 该双金属组合体系的催化剂仍被认为是活性最高和性能最稳定的, 也是唯一市售的DMFC阳极催化剂。

研究表明^[88], 在单金属电极中Pt对甲醇氧化的活性最高。但由于甲醇脱去氢 H^+ 后, 生成的CO强烈吸附在Pt上, 牢固地占据了Pt的表面活性点, 从而阻碍了甲醇的吸附和分解。因而借鉴气相反应多相催化剂的思路, 向Pt催化剂中引入第二组份。制备Pt基双功能催化剂成为人们的自然选择。研究发现^[89-92], 采用Ru、Sn、Rh和Ti改性的Pt催化剂性能显著优于纯Pt。

Pt-M (M=Ru、Sn等) 双组份的催化作用通常用“双功能机理”解释^[93]。详细地说, M金属活性点吸附水分子, 反应生成含氧粒子M(OH):



同时, 甲醇在Pt表面吸附, 首先脱去 H^+ , 形成中间吸附物Pt(COH), 此中间物不稳定并迅速转变成Pt(CO):



最后Pt(CO)与含氧粒子M(OH)反应, 放出 CO_2 ,



完成整个电极反应(1-5)。



对第二金属M在反应中所起的作用, 比较一致的看法是: 引入M对Pt的初始活性(反应(1-2)和(1-3)的反应速度)影响不大, 而反应(1-4)的速度相对Pt(OH)+Pt(CO)可提高两个数量级。原因可能是, 在金属M上比在纯Pt上生成含氧粒子(反应(1-1))所需的电位要低得多, 这加速了Pt表面CO的去除。目前, 关于此机理的争论主要集中在M原子对Pt原子是否存在电子或空间效应。

双金属合金催化剂的组成在决定催化剂活性方面起着至关重要的作用。D.Chu和S.Gilman^[94]研究了硫酸水溶液体系中Pt-Ru合金催化剂的组成对催化活性的影响, 结果表明, Pt/Ru的最佳原子组成比为1:1, 此时催化活性达到最大。H.N. Dinh等^[95]进一步考察了PtRu催化剂表面原子状态对甲醇氧化活性的影响, 发现原子数比为1:1的PtRu催化剂, 表面Pt原子与Ru原子的配合程度越高(相互作用越强), 催化剂的活性越高。

热处理是改变催化剂表面组成的一种常用方法。B.D. McNicol等^[96]的研究结果表明, 将PtRu催化剂置于200—500℃的氢气中进行热处理后, Pt原子会在催化剂表面发生富集, 使催化剂的活性下降。D.H. Jung等^[38]发现, PtRu/C催化剂

在 500℃ 氮气中处理 4h 后, 其晶型由无定型向立方晶型转变, 同时催化剂颗粒长大, 结果催化剂活性降低。

与多相催化过程类似, 金属催化剂被固载在适当的载体 (如石墨、碳等) 上后, 其活性往往有相当大地提高。首先, 碳载体可提高催化剂的分散水平, 减小催化剂颗粒尺寸, 增大催化剂比表面积。L. Liu 和 C. Pu 等^[42]对比研究了 DMFC 中 Pt-Ru/C 与 Pt-Ru 黑的性能, 结果表明 Pt-Ru/C 具有较小的晶体尺寸, 因而显示了较高的比活性。H.N. Dinh 等人^[95]也发现, PtRu 催化剂的颗粒越小, 活性越高。其次, 利用载体碳上的功能基团与金属的相互作用, 人们可以改变催化剂的活性和选择性, 例如带有 S 或 N 功能基团的碳可以提高 Pt-Ru 的催化活性。另外, 载体在电极中还可以起传导电子, 甚至质子的作用。M. C. Lefebvre 和 Z. G. Qi 等^[97]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。研究发现, 以它们为载体与碳为载体的 Pt 催化剂对氧还原的催化活性相当, 而采用它们作为载体的 Pt-Ru 催化剂比 Pt-Ru/C 催化氧化甲醇的活性低得多。

Pt-Sn 和 Pt-WO₃ 也是人们研究比较多的二元合金催化剂。这两种催化剂对甲醇也都有较好的催化活性^[98,99], 但缺点是 Sn 和 W 在酸性环境中很容易溶解^[99,100]。

除二元催化剂之外, 人们还开发了许多活性较高的三元催化剂如、PtRuSn、PtRuOs、PtRuW 和四元合金催化剂如 PtRuSnW, PtRuSnW/C 等。但它们的活性与 PtRu/C 催化剂相比突破不大, 而且性能不够稳定。

近年来, 非铂系电催化剂的研究也偶见报道。研究非铂系催化剂材料对降低电池的制造成本具有重要意义。但对于阳极电催化剂材料来说, 既能对甲醇电氧化具有较高的催化活性, 又能保持稳定的材料不多。J.H. White 等人^[101]详细研究了钙钛矿型催化材料, 但其催化效率不高, 在 0.45V 时电流密度只有 28mA/cm²。G.T. Burstein 等^[102]用 Ni(NO₃)₂ 与钨酸钠反应, 得到溶解有钨的 Ni 体系催化剂, 它在 67℃ 的 H₂SO₄ 中具有很高的稳定性。该催化剂对甲醇氧化具有温和的电催化活性, 但其催化性能远低于贵金属催化剂。

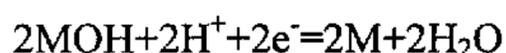
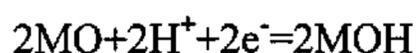
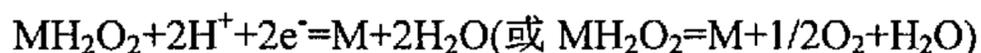
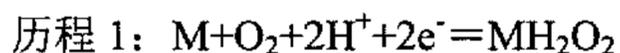
1.5.4.2 阴极氧还原反应与电催化剂

氧在酸介质中的还原反应 (式 1-6) 过程比较复杂, 在反应历程中往往出现中间价态的离子。随电极材料、反应条件的不同, 有不同的机理和控制步骤。



关于反应历程, 人们曾提出 50 多种方案, 若不涉及其具体细节, 基本上可分为两类。一类是, 氧首先得到两个电子, 还原为中间产物 H₂O₂, 然后再进一步还

原成 H_2O ；另一类是过程不出现中间产物 H_2O_2 ，氧连续得到四个电子，直接还原成 H_2O 。这两类历程可表示为^[103]：



按四电子反应方式（历程 2）进行时，电池阴极的电动势为 1.229V(100KPa, 25℃)。但如果反应按历程 1 进行，阴极的氧化还原标准电极电位仅为 0.682V。因此，尽量避免 H_2O_2 的产生对提高电池阴极性能非常重要。在清洁的 Pt 表面和某些过渡金属大环化合物的表面上，主要进行历程 2 的反应。

普遍认为，酸性环境下对氧的还原活性以 Pt 或者含 Pt 的合金最佳。目前，DMFC 阴极催化剂也多采用 Pt 系催化剂。如果把催化剂中表面金属原子和总原子数的比值定义为暴露百分率，那么尺寸为 1 μm 的 Pt 晶体的暴露率为 0.1%，而当 Pt 晶体减小到 5nm 时，Pt 的暴露率为 30%^[104]。为了减小 Pt 催化剂的尺寸以增加暴露率，提高催化剂的利用率，需要用适当的载体来负载 Pt。目前普遍使用高比表面的石墨粉为载体制备高分散的 Pt/C 催化剂。它使燃料电池 Pt 催化剂的用量明显下降。如 Gemini 空间计划中第一个 PEMFC 的 Pt 载量为 4-10mg/cm²，而现在使用 Pt/C 催化剂所需载量已降到 0.4 mg/cm² 以下。

在关注 Pt 暴露率的同时，研究者们还考察了催化剂颗粒尺寸减小对 Pt 还原氧的活性的影响。J. Bett 等^[105]对 Pt 晶体大小对催化剂活性的影响进行了研究，发现 Pt 晶尺寸在 3—40nm 范围内催化剂的催化活性没有变化。K.F. Blurton 等人^[106]的实验结果表明，当 Pt 的粒径小于 1.4nm 时，催化活性下降。

另外，高分散的 Pt 微粒由于具有较大的表面自由能而很不稳定，当电池长时间操作后，负载在碳上的 Pt 会发生氧化和再晶体化使活性下降，催化剂还会从载体上脱落。电池工作过程中载体碳也会发生氧化。因此，对 Pt 系催化剂的另一主要研究工作是如何防止电池工作过程中 Pt 粒子聚集。S.Ye^[107]用聚丙烯晴碳化后的碳黑作为载体，其表面的 N、O 可以与 Pt 结合以固定 Pt，延长了电池的工作寿命。A.C.C. Tseung 等^[108]将 Pt 赋载在 SnO 半导体上，使 Pt 的聚集现象减轻。他们还发现，在 Pt 催化剂中引入钒元素，也能使 Pt 的稳定性增强。

虽然 Pt 对氧还原反应具有很高的催化活性，但是 Pt(或 Pt/C)作 DMFC 阴极催化剂也有其缺陷。一是其价格高，二是 Pt 催化剂能氧化从阳极穿透至阴极的

甲醇，导致阴极过电位增加。某些大环有机金属螯合物被认为是很有希望的 Pt 替代催化剂。这些螯合物如卟啉和酞青都具有类似生物氧化酶的结构，中心离子可以是 Fe、Co 等过渡金属离子^[109]。但目前这一类催化剂的性能还远远不能满足 DMFC 的实际需要，有待进一步研究。

1.5.5 膜电极

膜电极是由质子交换膜、阳极、阴极组成，其电极部分又包括扩散层和催化层。DMFC 电解质为质子交换膜，它不能象电解液一样渗入电极内部，形成催化剂、电解质和反应物共存的三相反应区。最初，为了拓展电极反应区，许多学者采用含离子聚合物（如 Nafion）的溶液浸渍催化剂层，来满足 H⁺的迁移要求。但是这种方法制备的膜电极内 Nafion 的分布不够均匀。现在，大多数研究者采用直接向催化剂中加入 Nafion 溶液的方法制备催化剂层。此外，也可以将电催化剂直接负载在 Nafion 膜表层，以增加电催化剂与电解质的接触面积。

根据在离子交换膜上负载电催化剂的方法的不同，膜电极的制备方法可分为机械压制法、电化学沉积法和化学沉积法。目前人们普遍采用机械压制法。综合文献报导，国外各研究机构采用此方法制作膜电极时的具体细节不尽相同，如催化剂的涂布方法可采用喷涂法（Spray）、涂膏法(Paste)、转托法（Decal）等，但大都包括下列基本工序。首先将催化剂制成浆状“墨水”，再采用不同的工艺将其涂布到扩散层表面，经干燥后，用热压方法将电极与膜压合。这一系列步骤增进了催化剂与膜的紧密接触，扩展了三相区(催化剂颗粒，质子交换膜，反应物)的面积。这种电极制作法的缺点是操作工序多，所以影响因素也多。每一步都控制到最优化条件，最后制成的膜电极才会理想。也正是这一原因，在其中一小步上往往都可能有多种改进方法。

除上述常规的涂布方法之外，有人将真空溅射(Sputter)法应用于 DMFC 膜电极的制备^[110]。其主要过程是：在真空下将 PtRu 和 Pt 金属分别溅射到 Nafion 膜的两侧，将 C/Nafion/异丙醇混合物刷在 Nafion 膜/Pt 的表面，真空去除溶剂，膜/催化剂经 H₂SO₄ 煮沸、蒸馏水洗涤后与扩散层一起热压成膜电极。C.K Witham 等^[110]人采用此方法制备阳极（阴极用传统的涂膏法制备），并测定了 DMFC 的性能。结果表明，真空溅射法制备的阳极催化剂的载量在 0.03-1mg Pt/cm² 时，Pt-Ru 层的厚度在 145-2000nm 之间，Nafion 膜上 Pt-Ru 薄膜的 XRD 峰位置与化学方法制得的 Pt-Ru 催化剂相当；在 90℃下，甲醇水溶液浓度为 1.0mol/L，空气压力为 0.2MPa 时，电池在 300mA/cm² 的放电电流密度下，获得了约 0.395V 的电压。

总体上讲，目前膜电极的制作方法和结构都需要进一步完善，以达到增大催

化剂层的活性比表面积,减小膜电极欧姆电阻,改善电极内部传质、传热状况,同时减少催化剂用量的目的。

二十世纪九十年代以来,许多学者对电极的关键工艺进行了研究。

学者们普遍认为,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。但由于研究者采用的电极制备方法不同,得出的各自适合的热压条件迥异。M. Hogarth 等人^[36]研究发现,热压温度为 135°C ,时间为 180s,压力为 30.0 Mpa 时,得到最佳膜电极功率密度 0.053 W/cm^2 。K.Scott 实验组^[37]的最适热压条件为压力 10.0MPa、温度 130°C 、时间 180s。而 M.S. Wilson 研究组^[111]采用的最佳热压条件则为 125°C 、10.0MPa, 120s。

M. Hogarth 等人^[36]在实验中发现,先将膜电极在压力为 7.5MPa、室温条件下冷压 5min,再在 350°C 烧结,然后进行热压,电剂催化剂层不仅连接十分紧密、没有裂纹,而且催化剂层厚度减小了约 1/3,欧姆电阻降低了 25%以上。

M. Hogarth 等^[36]还考察了阴极催化剂层粘结剂种类对电池性能的影响。他们选用聚四氟乙烯(PTFE)为粘结剂并在催化剂层表面涂 Nafion 溶液的方法制备电极。在 97°C 下、以甲醇-水蒸汽作燃料、氧气作氧化剂(0.15MPa)时,该膜电极所对应的 DMFC 的峰功率密度为 0.155 W/cm^2 。而去除 PTFE 粘结剂,将 Nafion 溶液直接加入阴极催化剂层中,所得膜电极的峰功率密度增加到 0.17 W/cm^2 。作者认为,去除 PTFE 可能减小了膜电极的欧姆电阻。

P. Argyropoulos 等^[112,113]考察了扩散层材料对液体进料 DMFC 阳极 CO_2 逸出行为的影响。采用碳纸(Toray 公司,日本)作扩散层时,气泡与碳纸表面之间的亲和力较大使气泡发展成气柱,这样 CO_2 气体被周期性地排出扩散层,破坏了电池的运行性能。而采用碳布(E-TEK,美国)作扩散层时,气泡不粘着在其表面,使气泡比较小时即被排出。因此,碳布比碳纸更适合作液体进料 DMFC 的扩散层。研究结果还表明,碳布扩散层中加入 PTFE 使其表面呈一定的疏水性能改善电极气液传质性能。PTFE 的最佳加入量为 13%~20%(质量百分数)。PTFE 含量过高,则碳布的导电能力下降,电池的内阻增大。A.K. Shukla 等^[44]计算得出,当一定条件下阳极甲醇(进料浓度为 2 mol/L)转化率为 60%时,产生的二氧化碳将使阳极流体体积增大 26 倍。因此甲醇液相进料时,阳极二氧化碳的管理更显重要。

总体来讲,目前 DMFC 膜电极基本沿用了氢氧 PEMFC 膜电极的结构和组成,这对气相进料 DMFC 基本适用。但液体进料时则不同,液体的密度、粘度等与气体有数量级上的差别。所以,液体进料 DMFC 应有与其相适应的扩散层和催化层结构,而不能照搬气体进料燃料电池的结构。人们有必要重新选择液相进料 DMFC 的电极材料,设计电极的新结构,以提高电池的放电性能。

1.5.6. DMFC 的模型研究

1990 年代中期来, DMFC 的研究取得了一定的进展, 尤其是液体进料 DMFC 的发展引人注目, 但其性能距商业化使用的要求仍有较大的差距。为了进一步提高电池的性能, 研究者们通过实验手段开发 DMFC 材料和组件的同时, 开展了 Nafion 膜、膜电极、单体电池和电池堆的理论模型研究。这些研究不仅可以帮助人们更深入地理解电池内发生的过程和现象, 还可以为优化膜电极的结构、电池操作条件和 DMFC 系统设计提供理论依据。文献[114]对 Nafion 膜的导电行为模型研究进行了评述, 本文则主要关注 DMFC 单体电池模型的发展。

1997 年, K. Scott 和 W. Taama^[115]首先提出了气体进料 DMFC 的半经验一维模型。作者们将膜电极内的物理化学过程简化为, (1)膜电极的扩散层很薄, 可以不考虑扩散层对膜电极传质的影响, 即反应物直接到达催化剂层与扩散层界面处; (2)甲醇水蒸汽和氧气在催化活性层内通过扩散传递至催化剂表面; (3)催化活性层内发生电荷转移反应, 即质子通过固体电解质、电子通过碳载体和催化剂进行转移。(4)催化剂界面上发生完整的电化学反应。

此模型中, 作者们假设: 电池等温、稳态操作条件下, 甲醇穿透过电位与穿透量成简单的正比例关系; 扩散层和流场板阴极的电压损失很小, 可忽略不计; Nafion 膜在电池内始终处于完全润湿状态。

该模型分别利用 Fick 定律、Tafel 方程和欧姆定律计算出不同电流密度下电池阳极、阴极和 Nafion 膜造成的过电位, 再根据第一条假设得到甲醇的穿透过电位, 然后将这些过电位代入式 (1-7), 便可得电池伏安特性曲线。

$$V_{cell} = E_{cell} - \eta^a - \eta^c - \eta_{crossr} - \eta_{ohmic} \quad (1-7)$$

其中 V_{cell} 是电池的放电电压, E_{cell} 为操作条件下阴阳极可逆电位的差, η^a 、 η^c 分别是阳极和阴极活化过电位, η_{over} 是甲醇穿透引起的电池电压损失, η_{ohmic} 是质子交换膜电阻造成的欧姆过电位。

模拟结果显示, 无论在阳极还是阴极, 从扩散层与催化活性层界面至 Nafion 膜与催化剂层界面处, 反应物的浓度下降、过电位增大。

由于 Tafel 公式只有在电池的放电电流密度高于交换电流密度时才有意义, 该模型采用此公式描述电池的电动力学过程, 因而未能获得低电流密度区电池的 I-V 特性。另外, 此模型忽略了浓差极化对电池放电性能的影响, 导致模拟计算的电压在高电流密度区显著高于实验值。为了克服这一缺陷, K. Scott 等

针对甲醇液体进料 DMFC 的特点, K. Scott 等人^[116]提出了一个新的模型。模型假设: (1)电池等温操作; (2)阳极室和阴极室内均不存在压力差; (3)阴极反应不是电池反应控制步骤; (4)阴极和阳极均可以看成是一维的; (5)阴极

甲醇浓度为零；(6) Nafion 膜完全润湿；(7) 膜电极的催化剂层很薄 ($<10\mu\text{m}$)，其内部传质阻力可忽略。基于这些假设，该模型着重分析了 DMFC 中阳极的传递现象。作者认为液体进料 DMFC 阳极的传质阻力主要来源于 4 个方面：

- (1) 有 CO_2 气体逸出的碳布(或碳纸)表面；
- (2) 碳布(或碳纸)内部；
- (3) 碳布(或碳纸)上的碳粉层；
- (4) 被水或 CO_2 覆盖的催化剂表面。

因此，阳极甲醇的总（平均）传质系数可用式（1-8）表示：

$$\frac{1}{K_{\text{eff}}} = \frac{1}{K_l} + \frac{1}{K_{cl}} + \frac{1}{K_c} + \frac{1}{\xi K^*} \quad (1-8)$$

这里 K_l 是流道与碳布界面处水力学传质系数， K_{cl} 是碳布（碳纸）的传质系数， K_c 碳布上的碳粉层传质系数， ξK^* 是催化剂层中甲醇氧化的有效速率常数。模拟结果表明，阳极阻力明显地降低了催化剂层的甲醇浓度。在文献[117]中，作者们进一步分析了阳极扩散层传质因素对电池放电 I-V 特性的影响。为了使模拟结果与实验相吻合，该模型还构造了一个计算电池开路电压的半经验公式(1-9)，用因子 β 描述甲醇穿透对电池电压的影响。

$$E^{\text{OCP}} = E_{\text{cell}}(1 - \beta) + \frac{RT}{6F} \ln \left\{ k_{21}^*(T) (a_{\text{Me},a})^{1-1/\beta} \left(\frac{P_{\text{CO}_2,a}}{p^\theta} \right)^{-1} \left(\frac{P_{\text{O}_2,c}}{p^\theta} \right)^{3/2} \right\} \quad (1-9)$$

其中 E^{OCP} 是电池开路电压， E_{cell} 为电池的热力学平衡电位， β 为实验获得的与甲醇穿透量相关的参数， R 为气体常数， T 为电池的温度， F 为法拉第常数， k_{21}^* 是氧的还原速率与甲醇氧化速率之比， $a_{\text{Me},a}$ 、 $P_{\text{CO}_2,a}$ 、 P_{O_2} 和 p^θ 分别是阳极甲醇的活度、阳极 CO_2 的压力、阴极氧气的压力和标准压力。将 E^{OCP} 代入式（1-10）

$$V_{\text{cell}} = E^{\text{OCP}} - \eta^a - \eta^c - \eta_{\text{ohmic}} \quad (1-10)$$

即可得出电池的放电电压 V_{cell} 。模拟结果表明，此半经验模型可以较好地预测甲醇进料浓度对电池放电性能的影响。甲醇进料浓度低于 0.5mol/L 时，阳极甲醇的有效传质系数随甲醇浓度的提高而增大，当甲醇进料浓度高于 0.5mol/L 时，传质系数随甲醇浓度的增大而显著减小，但总体上有效传质系数的数量级在 10^{-6} - 10^{-5}m/s 之间。研究者认为，这是因为甲醇浓度增大使阳极产物 CO_2 在水中的溶解度减小，导致了更多的 CO_2 以气体状态通过扩散层，从而增加了甲醇在扩散层中的传递阻力，使有效传质系数减小。模拟结果还显示甲醇穿透引起的电池电压损失约为 0.5V 。

实际上,目前 DMFC 膜电极大多采用 Pt/C 或 Pt-Ru/C 作催化剂,催化剂厚度远大于 $10\mu\text{m}$ 。上述液体进料 DMFC 模型将阳极催化层视为厚度无限小的薄层,忽略其传递阻力,必然使计算的反应物浓度高于实际浓度,造成模拟电池的性能偏高。另外,文献[117]模拟所得甲醇穿透过电位为 0.5V 显然不太合理。

A.A Kulikovsky^[118]报导了液体进料 DMFC 的二维模型。模型主要考察了甲醇溶液、氧气在扩散层和催化剂层的传递现象、电子电流在膜电极内的传递和催化剂层的电化学反应。模拟结果显示,流场板栅肋(rib,流道之间的凸起部分)对甲醇进入阳极存在显著的阻碍作用,使得甲醇的分布极不均匀。在靠近栅肋处的催化剂层内,甲醇浓度很低,甚至被完全耗尽,形成了燃料遮挡区(shaded zone)。而在流道区,甲醇的浓度较高,电化学反应速度快。由于气体的密度低、扩散系数高,流场板栅肋对阴极氧传质的阻碍作用则小得多。结果还显示,电池中电子的进入和导出主要在阴极和阳极流场板栅肋的边缘进行,因而这部分电子电流密度较高,造成电池欧姆过电位较大。根据这两个结果,A.A Kulikovsky 认为,采用一种新型嵌入(embedded)式流场板(流场板的栅肋与质子交换膜相接触,膜电极的催化剂层和扩散层嵌入流道内)可以增加传导电子电流的极板面积,提高电池性能。此模型的主要问题在于,它没有考虑甲醇穿透对阴极过电位的影响,所得模拟电池的性能远高于实际电池。

综上所述,对 DMFC 理论模型的研究,有助于人们对电极过程和现象作出合理解释和预测,并指导电池的设计。但目前人们对 DMFC 的理论研究还很不完善,甚至没有建立起完整的 DMFC 数学模型。已有的模型对膜电极内的电化学生行为,尤其甲醇穿透对 DMFC 放电性能的影响的研究也十分初步,甚至完全没有考虑。因此,有必要对其作更深入的研究。

1.6 本文的选题和主要工作内容

膜电极是 DMFC 的核心,其性能低下是制约 DMFC 实用化的关键因素之一。膜电极性能不高的主要原因是:(1)阳极催化剂对甲醇氧化反应的催化活性较低;(2)甲醇从阳极向阴极透过引起电池电压下降;(3)膜电极的组成和结构不够优化,使催化剂利用率较低。由于目前新型催化剂和质子交换膜的研究仍处于初始阶段,距离实用化和商品化还有较大差距,因而优化膜电极成为提高其性能的一种最有效途径。但人们对液体进料 DMFC 膜电极的研究还较初步。首先,膜电极的制备条件、电极催化剂层的组成和结构没有得到仔细研究;其次,虽然阳极 CO_2 和阴极水的传递对电池性能有重要影响,但已有的研究都没有为此对膜电极的材料和结构进行新的设计;另外,目前 DMFC 的电极行为理论很不完善,

缺乏对 DMFC 的甲醇穿透等许多重要电极过程和现象的解释。

本课题旨在优化液体进料 DMFC 膜电极、提高电池的放电性能。我们将首先从膜电极的制备着手，寻找膜电极的最佳热压温度、压力和时间。之后，拟设计多种膜电极活化方法，以缩短其活化时间并提高电池性能。然后，本工作将对膜电极扩散层材料、催化剂层的组成和膜电极的结构进行全面优化，以增大其催化活性比表面积及促进阳极 CO_2 和阴极水的排出。为深入认识和分析 DMFC 的过程，本研究拟建立一个液体进料 DMFC 的数学模型。该模型将全面考虑可能影响电池性能的主要过程，包括甲醇、氧气、质子在膜电极内的传递过程、阳极甲醇氧化动力学、阴极氧还原和甲醇氧化动力学过程。此模型还将采用“并行电极反应理论”定量计算甲醇穿透过电位，考察膜的阻醇性能与导电性能对电池放电性能的影响。

第二章 液体进料 DMFC 膜电极的制备、活化与性能

DMFC 膜电极在宏观上是阳极扩散层、催化剂层、Nafion 膜、阴极催化剂层和扩散层依次排列的层状叠合体。因此,从质子传递的角度,阳极催化剂层、Nafion 膜和阴极催化剂层必须连成一体。从电子传递的角度,阴、阳极扩散层和催化剂层应该接触良好。热压工艺是当前解决膜电极层与层之间连接问题的主要手段。虽然目前研究者们普遍采用这一工艺制备膜电极,但对液体进料 DMFC 具体热压条件的研究却不多。所以,我们有必要对热压条件进行深入研究。

预研究结果显示,刚刚压制好的膜电极装入电池后不能立刻达到最佳放电状态。因此,研究如何快速使膜电极获得最高活性,对缩短膜电极的预处理时间和提高电池性能,以及加深人们对膜电极微观结构的理解有积极意义。

另外,膜电极性能的发挥还与电池的工作条件密切相关,但已有的研究结果受电池结构、制备方法等因素的影响存在许多不一致的地方(见第一章),因而选择适合本电池体系的工作条件对提高 DMFC 放电性能十分重要。

本工作采用电流-电压极化曲线的方法,研究了膜电极的热压工艺、活化条件和电池的工作条件对液体进料 DMFC 膜电极放电性能的影响,并采用循环伏安法和电化学交流阻抗法,进一步分析了不同操作条件下膜电极的电化学特征。

2.1 实验材料、试剂与仪器

2.1.1 实验材料

本论文实验研究中,我们采用已经商品化销售的 Pt/C 和 Pt-Ru/C,作为 DMFC 阴极和阳极催化剂。表 2-1 列出了购自英国 Johnson Matthey 公司的这两种催化剂的主要性能指标。

表 2-1.电催化剂的主要性能指标

Tabel2-1.Main properties of electro-catalysts form Johnson Matthey Company.

指标	Pt/C	Pt-Ru/C
Pt 含量/wt%	19.0-21.0	18.0-21.0
Ru 含量/wt%	/	9.0-11.0
含水量/wt%	<2	<2
XRD 晶体平均尺寸/nm	2.6	2.5
Pt 比表面积/m ² g ⁻¹	110	

本研究中,我们使用美国 Dupont 公司的 Nafion115 膜作为电解质膜,采用美

国 Dupont 公司生产的 5wt% Nafion 溶液作为膜电极催化活性层的质子导体。

扩散层材料选用上海新兴碳材料有限公司生产的石墨纤维碳布（厚度 0.3mm）或日本 Toray 公司的 TGP-H-090 型碳纸（厚度 0.28mm）。

2.1.2 主要实验仪器

表 2-2 主要实验仪器
Table2-2 Experimental apparatus

仪器名称	规格及型号	供应商
频率分析响应仪	Autolab-PGSTATE20	荷兰
扫描电镜	PHILIPS XL30 ESEM	美国 Philips
螺旋测微器	/	哈尔滨量具刀具厂
示差折射仪	LCD201	WINOPAL

2.2 实验方法与内容

2.2.1 Nafion 膜的预处理

将 Nafion115 商品膜在 5vol% H_2O_2 水溶液中煮沸 1h，以去除膜中的有机杂质；取出膜，用去离子水反复冲洗后放入 1.0mol/L H_2SO_4 溶液中煮沸 1h，使膜完全转变成 H^+ 型；然后将膜放在去离子水中煮 1h，再用去离子水反复漂洗 4—5 次，以去除膜中残留的 H_2SO_4 ；最后将处理好的膜保存于去离子水中，备用。

2.2.2 Nafion 膜的热压

采用下述方法对膜进行热压，以分析膜电极热压过程中 Nafion115 膜性能的变化。

剪取两张面积为 $16cm^2$ 的正方形聚碳酸酯垫片（厚度为 0.35mm），用去离子水洗净；将它们夹在 Nafion 膜的两侧，并保证两张垫片对齐；然后将它们一起置于模具之中，进行热压。待模具冷却之后取出 Nafion 膜，放于去离子水中煮 1h；取出膜，存放于去离子水中。

2.2.3 膜的电导率的测量

Nafion 膜用于 DMFC 时,膜被夹在阴极和阳极之间,所以膜在垂直于表面方向(简称为垂直向)的导电性能是我们关心的。本研究中,我们采用两电极法测量膜垂直向的电导率。测量装置采用金属电极测量池,其结构如图 2-1 所示。

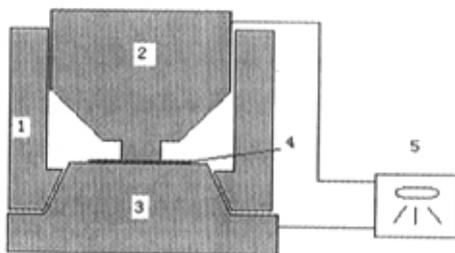


图 2-1 电导率测量装置示意图

Fig.2-1 Cell for membrane conductivity measurement.

1: 聚四氟乙烯测量池; 2: 不锈钢上电极; 3: 不锈钢下电极; 4: 膜; 5: 频率分析响应仪

1: Teflon cell; 2: upper electrode; 3: lower electrode; 4: membrane; 5: FRA

待测膜夹于上、下两不锈钢电极之间,下电极的上表面直径 20mm,上电极下表面直径 6mm,电极表面抛光。耐腐蚀的 Teflon 池起支撑、绝缘作用。下电极采用倒锥形结构,锥底直径比测量池内径略小,这样在放置时可保证电极对中。下电极与膜接触面积远大于上电极与膜的接触面积,从而避免采用相同面积电极时,由于不易对中而造成的误差。测试时,先将测量池置于自制的保湿罐内,向罐底部注入少量去离子水,然后将测量池与保湿罐一起放入恒温箱中,这样可保持膜始终处于饱和湿度状态。膜在垂直向的电阻采用频率分析响应仪(交流阻抗技术)测量。调节恒温箱的温度,可以测量膜在不同温度下的电导率。

膜的面电阻和电导率的计算式分别为:

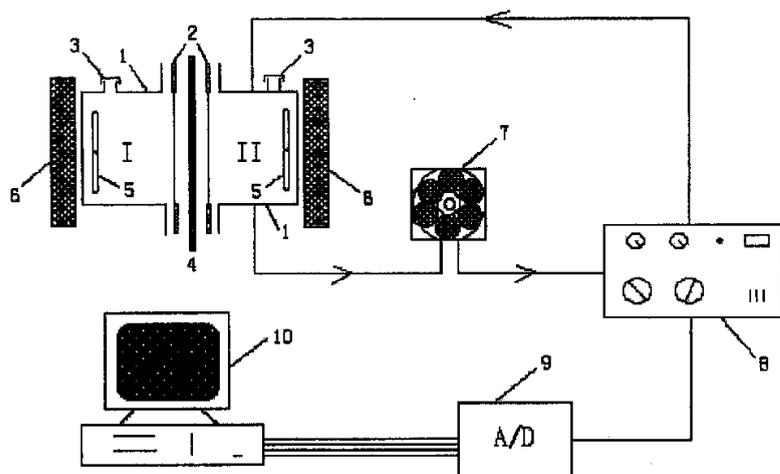
$$R_s = R \times A \quad (2-1)$$

$$\sigma = l_m / (RA) \quad (2-2)$$

其中 R_s 为膜的面电阻, l_m 为膜厚, A 为膜的有效面积, R 为测量电阻。其中膜厚 l_m 用螺旋测微仪(精度 0.01mm)测量, A 取作上电极下表面面积。

2.2.4 Nafion115 膜甲醇透过系数的测量

我们按文献[119]的方法测量并计算出甲醇的透过系数。其测量装置和流程示意于图 2-2。



1: 隔膜扩散池 2: 不锈钢支撑网 3: 加液口 4: 膜 5: 搅拌子 6: 磁力搅拌器
7: 蠕动泵 8: 示差折射仪 9: 模拟/数字信号转换器 10: 计算机

1-diaphragm diffusion cell 2-stainless steel grid 3-feed inlet 4-membrane 5-stirrer bar
6-stirrer 7-circling pump 8-differential refractometer 9-analog/digital converter 10-computer

图 2-2 甲醇透过系数测量装置

Fig.2-2 Apparatus for methanol permeability measurement

膜池由 I、II 两个对称的内径为 25mm 的玻璃半室构成，每个膜室容积约为 16ml。在去离子水中浸泡至少 24hr 后的待测膜夹在两张起支撑作用的不锈钢网之间，此三层结构夹于两半室间，用圆形夹固定。开始时，I 室中加入一定浓度的甲醇-水溶液，II 室中加入纯水。开启磁力搅拌器，使 I、II 室内溶液在搅拌下混合均匀，同时减小膜两侧浓差极化。II 室溶液经蠕动泵输送至示差折射仪，检测其浓度后返回 II 室。II 室溶液浓度的变化通过示差折射仪的电压输出口接计算机在线连续监测。

甲醇在膜中的传递过程可以用溶解-扩散模型 (solution-diffusion mechanism) 来描述。吴洪^[119]按照这一机理推导了测量池 II 室溶液浓度 C_2 随时间的变化关系式，

$$C_2 = \frac{ADC_{10}H}{V_2l_m} + \frac{2C_{10}HA l_m^2}{V_2l_m\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos n\pi}{n^2} [1 - \exp(-n^2\pi^2Dt/l_m^2)] \quad (2-1)$$

其中 C_{10} 为开始测量时 I 室的甲醇浓度， V_2 为 II 室溶液体积， A 为膜的截面积， l_m 为膜的厚度， D 、 H 分别为甲醇在膜中的扩散系数和溶解系数， t 为测量时间。

当 t 较大时, 指数项可忽略, 上式简化为

$$C_2 = \frac{AC_{10}}{V_2 l_m} \left(DHt - \frac{Hl_m^2}{6} \right) \quad (2-2)$$

由式 2-2 可知, 一定时间后 II 室溶液浓度随时间变化成直线关系, 直线的斜率为

$$S = \frac{AC_{10}}{V_2 l_m} P$$

以实验测得 II 室溶液浓度为纵坐标, 以测量时间为横坐标作图,

然后对数据进行线性拟合, 可得直线的斜率 S , 进而可求透过系数 P 。

$$P = S \frac{V_2 l_m}{AC_{10}} \quad (2-3)$$

本实验方法只能用来求甲醇的透过系数, 而不能直接求出扩散系数 D 。但甲醇在膜中的扩散系数可由式 2-4 间接地求取。

$$D = \frac{P}{H} \quad (2-4)$$

据文献[120]报道, 温度在 30°C - 90°C 之间, 甲醇在 Nafion 膜中的溶解系数 H 约为 0.4。

2.2.5 膜电极的制备

称量一定质量的阴极和阳极催化剂置于两烧杯中, 各加入 2mL 去离子水和 2mL 异丙醇溶液, 超声分散 30min, 向其中加入计量的 Nafion 溶液, 再超声分散 30min。在 50°C 下挥发溶剂使混合物成膏状, 将膏体涂敷在碳布 (或碳纸) 上并自然晾干, 随后在其表面刷上一薄层 Nafion 溶液分别制得阴极和阳极。将两片电极置于预处理过的质子交换膜两侧, 在一定的条件下热压, 制成面积为 4cm^2 的膜电极。

2.2.6 DMFC 的放电性能测试

实验中, 单体电池的放电性能用自制的测试台测量, 其流程示意于图 2-3。以甲醇水溶液为燃料, 氧气为氧化剂。电池的温度通过电加热石墨流场板来控制。甲醇溶液以 $20\text{mL}/\text{min}$ 的流率从燃料罐进入加热盘管进行预热 (温度与电池温度相同) 后进入电池的阳极, 未反应的甲醇溶液经冷却后返回燃料罐。常温氧气以 $75\text{mL}/\text{min}$ 的流率进入阴极。测量时, 通过改变变阻器的阻值调节电池的放电电流和电压。为保证电极在稳态工作, 测量电池放电性能时每三分钟采集一个数据。

2.2.7 DMFC 的电化学性能测定

由于氢在 Pt/C 多孔电极中的氧化和扩散速度都很高, 其电极性能与动态氢

参比电极 (DHE) 相似。因此本文测量电池阳极的线性或循环伏安特性时, 将通入 0.1MPa 氢气 (表压) 的电池阴极作为参比电极和对电极。

在电池的开路阻抗测试中, 以阳极作为工作电极, 阴极作为参比电极和对电极。分析电池工作温度对电池内阻的影响时, 为使电池处于工作环境条件下, 向电池阳极通入 2.0mol/L 甲醇溶液, 阴极通入 0.1MPa 氧气。而在研究膜电极活化过程对电池内阻的影响时, 在阴极和阳极通入去离子水。阻抗测量频率范围为 1.0KHz-0.5Hz。

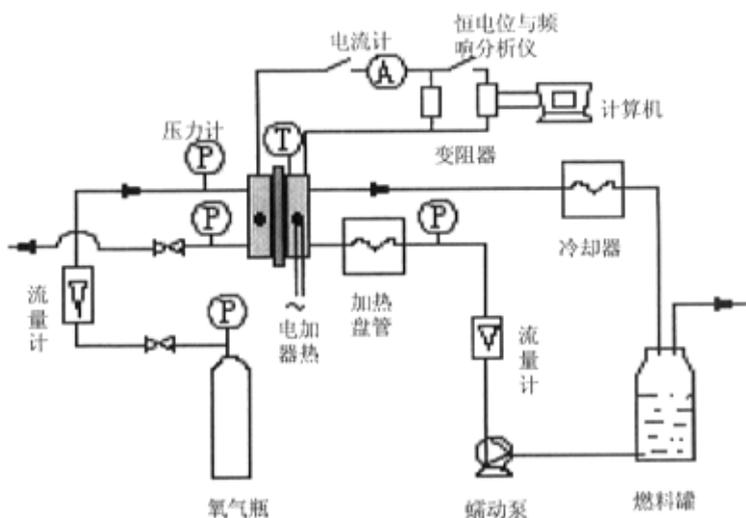


图 2-3.DMFC 测试系统示意图

Fig.2-3. Sketch of the DMFC experimental setup.

2.3 热压条件对膜电极性能的影响

2.3.1 热压温度

我们将不同热压温度下制备的膜电极装入电池, 通入甲醇水溶液, 并循环 4h, 再进行放电性能测试。膜电极的热压温度对电池放电性能的影响如图 2-4 所示。可以看到, 热压温度对电池的开路电压的影响不大, 但电池放电电流密度增大后, 膜电极性能随着热压温度的升高先提高后下降。温度为 120℃ 时, 电池性能最佳。

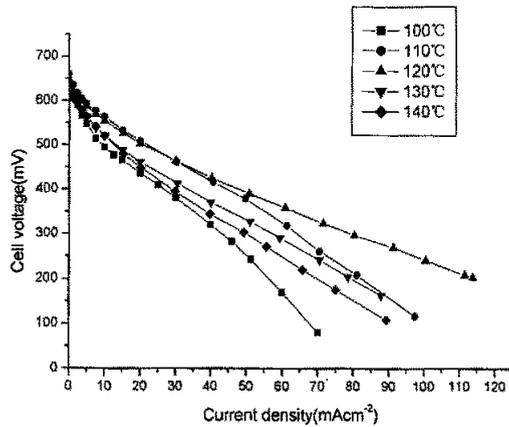


图 2-4 热压温度对膜电极性能的影响

Fig.2-4 Effect of hot-pressing temperature on the performance of MEAs. Hot-pressing pressure: 22.1MPa, Hot-pressing time: 120s. anode and cathode: 2mg Pt/cm², 21.4 wt% Nafion. Diffusion layer: carbon cloth.

Nafion 膜作为一种高分子聚合物，它的特性往往受处理过程的影响。因此为了解释图 2-4 实验现象，我们对 Nafion 膜性能与热压温度的关系进行了研究。

图 2-5 显示了 Nafion115 膜的电导率随热压温度的变化。可以看出，膜的电导率随热压温度的升高略有下降。这与 Nafion 膜经过干燥过程后电导率的变化相似，它可以用膜内离子团簇的形成和破坏机理来解释^[64]。在预处理过程中，沸水提供了足够的能量，使膜内的磺酸基团形成了水合离子簇。在水化状态下，电荷平衡因素控制着膜的内部形态。当膜部分失水时，离子团簇发生收缩，但仍然保持团聚态；而当膜完全干燥后，磺酸基团不再呈离子化状态，由于此时膜的结构重排不需要克服库仑阻力，因此团簇可能发生解体。当温度超过膜的玻璃化转变温度时，部分团簇将解体并转化为玻璃态。因此，在膜的热压过程中，温度越高，团簇解体越多，玻璃化程度越严重，膜更加致密，H⁺在膜中的传递阻力增大，膜的电导率降低。由于这一转变是不可逆过程，所以即使在热压后将膜在沸水中进行水化，膜的结构也不能恢复至热压前的状态^[121, 122]。据文献^[121]报道，将 Nafion117 膜在 105°C 的下干燥后，膜的含水率低于室温下干燥的膜的含水率，因而即使在饱和湿度下，前者的电导率也低于后者。

Nafion115 膜的阻醇性能随热压温度的变化如图 2-6 所示，热压温度升高使阻醇性能略有提高。本文认为，这同样是由于热压温度升高使膜内部的结晶态物相增多，膜更加致密化，于是导致了甲醇在膜中的扩散阻力增大。

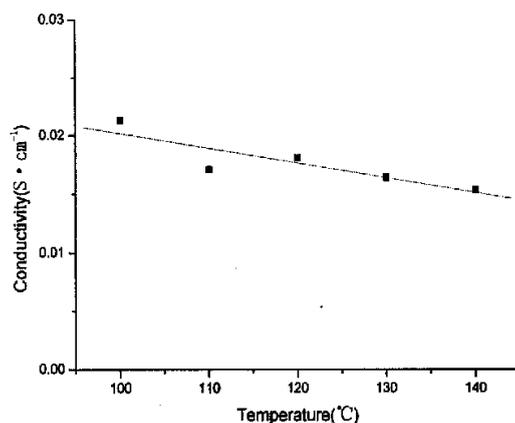


图 2-5 热压温度对 Nafion115 膜电导率的影响。

Fig 2-5 Effect of hot-pressing temperature on the conductivity of Nafion115 membrane. (Hot-pressing pressure: 22.1MPa, hot-pressing time: 120s)

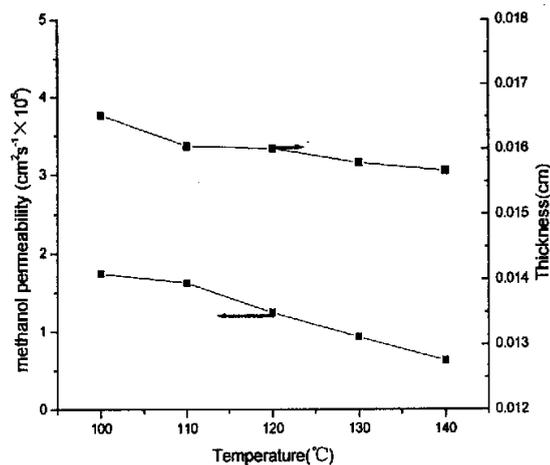


图 2-6 热压温度对膜厚度和甲醇渗透系数的影响。

Fig 2-6. Effect of hot-pressing temperature on the thickness and methanol permeability of Nafion115 membrane. (hot-pressing pressure: 22.1MPa, hot-pressing time: 120s)

结合上述实验结果,我们对图 2-4 的实验现象试作如下解释。热压温度升高, Nafion115 膜变得更为柔软,膜表面与催化剂层之间的粘结性能得到改善,相界面连续性增强, H⁺在膜电极各界面之间的传质阻力降低,电池欧姆极化减小。由于催化剂层中 Nafion 聚合物通常以团状颗粒形态存在^[123],热压温度升高可能增

强 Nafion 颗粒的粘结能力, 使它与催化剂颗粒之间得更为紧密, 从而增加电极反应的所必须的三相界面, 减小电池的活化极化损失。但随着热压温度的进一步提高, Nafion115 膜的结晶相增多, 电阻增加。与此同时, 电极催化剂层内的 Nafion 聚合物与 Nafion115 膜有相同的变化趋势, 其结晶化程度随热压温度也会加重, 导致催化剂层的电导率下降。不仅如此, 由于 Nafion 聚合物颗粒尺寸小, 因而它可能比 Nafion 膜对热压温度更为敏感。这可能使催化层中 Nafion 的变化比膜的变化对电池性能的影响更大。所以, 本实验在热压温度为 120℃ 时制备的膜电极的性能最好。

2.4.2 热压压力

图 2-7 反映了热压压力对膜电极性能的影响。可以看到, 适当增大热压压力能改善膜电极性能, 但压力过大膜电极性能反而下降, 在 15.5Mpa 下压制的膜电极性能最佳。

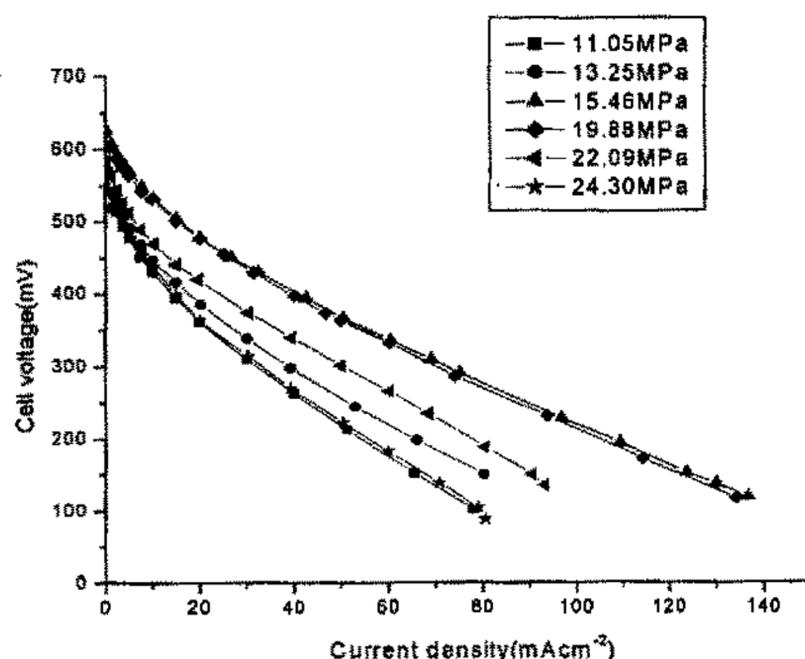


图 2-7 热压压力对膜电极性能的影响

Fig.2-7. Effect of pressure on the performance of MEAs. Hot-pressing temperature: 120℃. Hot-pressing time: 120s. Anode and cathode: 2mg Pt/cm², 21.4 wt.% Nafion.. Diffusion layer: carbon cloth.

Nafion115 膜的电导率和透醇系数与热压压力的关系分别如图 2-8 和图 2-9 所示。可以看到, 实验范围内, 热压压力对膜的电导率和阻醇性能几乎没有影响。说明 Nafion 膜本身的微观结构没有随热压压力而变化。因此, 本文认为图 2-7 的实验结果可能是由下述现象造成的。适当增大热压压力加大了催化剂层 Nafion 聚合物团粒的变形, Nafion 与催化剂的接触界面增多, 因而催化剂层活性比表面积增加。与此同时, 压力增大还可以改善 Nafion 膜与催化剂层之间、

催化剂层与扩散层之间的接触、减小层与层间的界面接触电阻，这两方面的共同作用提高了膜电极性能。但是，压力过大可能会破坏催化剂层的大孔。这些大孔对于阴极特别重要^[124]，它是氧气传递通道和阴极反应场所，大孔减少一方面使到达反应区的氧气减少，另一方面使从阳极迁移来的水和反应产生的水排除困难，淹没了部分催化反应场所。因此压力过大将增大阴极水的排出阻力，降低阴极反应活性比表面积，导致电极性能下降。

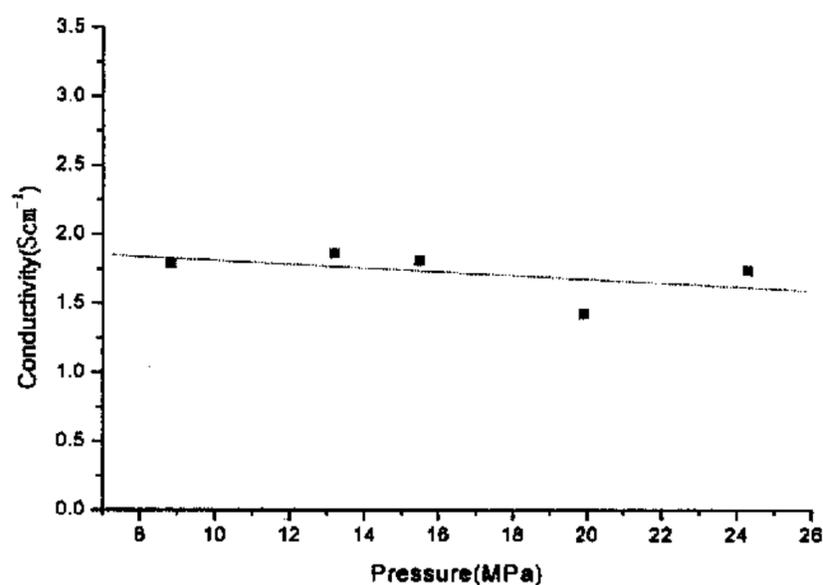


图 2-8 热压压力对 Nafion115 膜导电性能的影响

Fig.2-8. Effect of hot-pressing pressure on the conductivity of Nafion115 membrane. Hot-pressing temperature:120°C, Hot-pressing time:120s

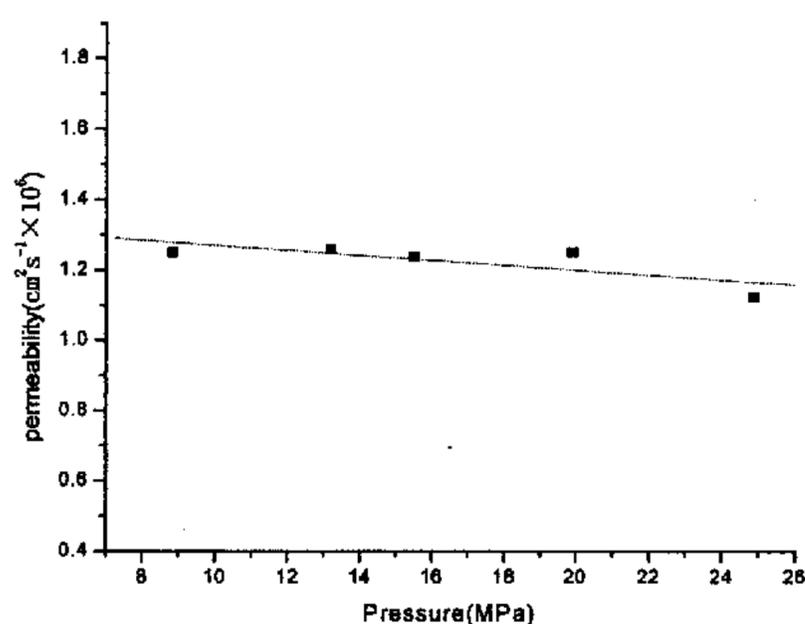


图 2-9 热压压力对 Nafion115 膜阻醇性能的影响

Fig.2-9 Effect of hot-pressing pressure on permeability of Nafion115 membrane. Hot-pressing temperature:120°C, Hot-pressing time:120s

2.4.3 热压时间

热压时间对膜电极性能的影响示于图 2-10。当热压时间为 20s 时, 电池的性能较差, 而热压时间超过 60s 以后, 延长时间对电池性能的影响不大。检查热压后的膜电极可以发现, 热压时间过短则膜电极的催化剂与 Nafion 膜之间的粘结不牢固, 电极很容易开裂, 而热压时间较长时, 则没有这一现象。

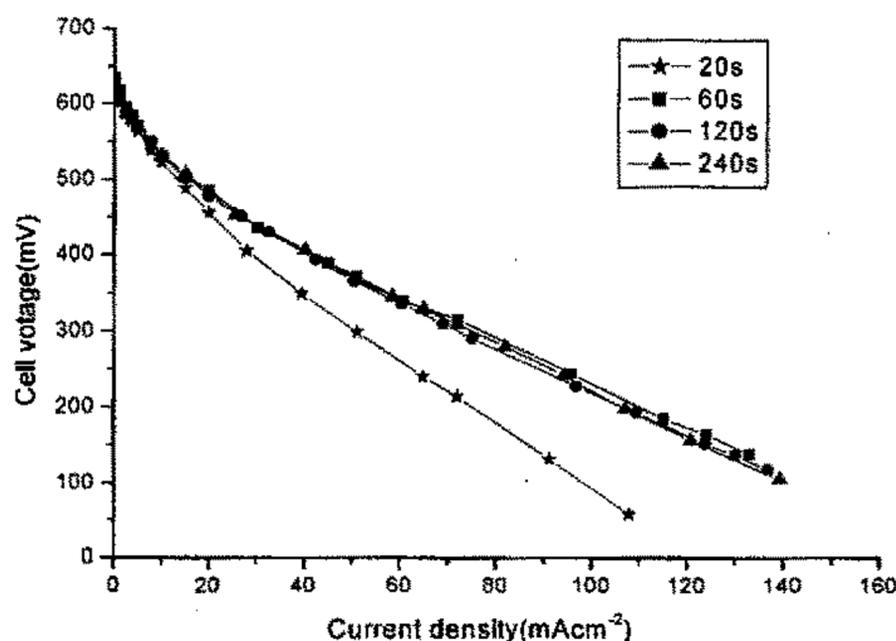


图 2-10 热压时间对膜电极性能的影响

Fig.2-10. Effect of pressing time on the performance of MEAs. Hot-pressing temperature: 120°C. Hot-pressing pressure: 15.5MPa. Anode and cathode: 2mg Pt/cm², 21.4 wt% Nafion, Diffusion layer: carbon cloth.

总结本节的实验结果可以看出, 在热压时间 ≥ 60 s 时, 膜电极的热压过程的关键是控制好热压的温度和压力。下文中, 膜电极的热压条件均采用 15.5MPa、120°C 和 120s。

2.4 膜电极的活化

在电池的放电性能测试过程中, 我们发现将刚刚热压完毕的干膜电极装入电池进行放电, 其性能通常不能立即达到最佳。K. Scott 等^[37]在文章中提到, 将干膜电极在电池中, 用甲醇和水循环 2h 后, 其放电性能较干膜电极有显著提高。在其它低温聚合物膜燃料电池, 如氢氧 PEMFC 中, 也出现了类似的现象^[125]。因此, 可以认为这一现象的出现不是偶然的。这可能是由于经活化处理后膜电极内极有可能发生了某些物理或者化学变化, 提高了电极的电化学活性。对膜电极的活化方法和活化机理展开深入的研究, 有助于快速提高膜电极的性能, 减少测试时间, 而且还可能给优化电池的结构和操作条件提供帮助。

由于膜电极的热压过程中 Nafion 聚合物会发生失水，而 Nafion 膜的电导率与膜的含水量几乎呈线性关系^[65]。因此，我们很容易想到，采用适当的方法使热压后的干膜电极充分吸水可能是活化膜电极的一个有效途径。最方便的方法是将膜电极进行热水处理。为了防止膜电极在该过程中出现任何开裂、剥离等意外现象，我们首先将干的膜电极装入电池，再在阴极和阳极同时连续地通入 80℃ 的去离子水，进行热水处理。活化完毕后，用氮气将残留在阴极和阳极流道内的水吹出。

制备材料、组成和结构完全相同的膜电极四片。经过不同时间的热水处理后测试放电性能，结果示于如图 2-12。可以清楚地看到，在整个电流密度范围内，经过水煮活化以后膜电极的放电性能有较大幅度的提高。活化 15h 后，电池的放电性能接近最大值并趋于稳定。实验条件下，去离子水不大可能在膜电极内发生化学作用以对电池的活化过电位产生影响，但很有可能影响电池的欧姆电阻，从而改变 DMFC 的欧姆过电位。

我们测定了不同活化时间后电池的电阻，结果如图 2-12 所示。电池的内阻随着膜电极热水活化时间的延长而逐渐下降。在活化 15h 后，电池的欧姆电阻减小了约 28%。由于电池内流场板、碳纸和催化剂的电阻不变，因此电池内阻下降是由 Nafion 膜引起的。由此可以推断，膜含水量增加和电导率得到恢复的确是引起活化过程中电池性能提高一个重要原因。

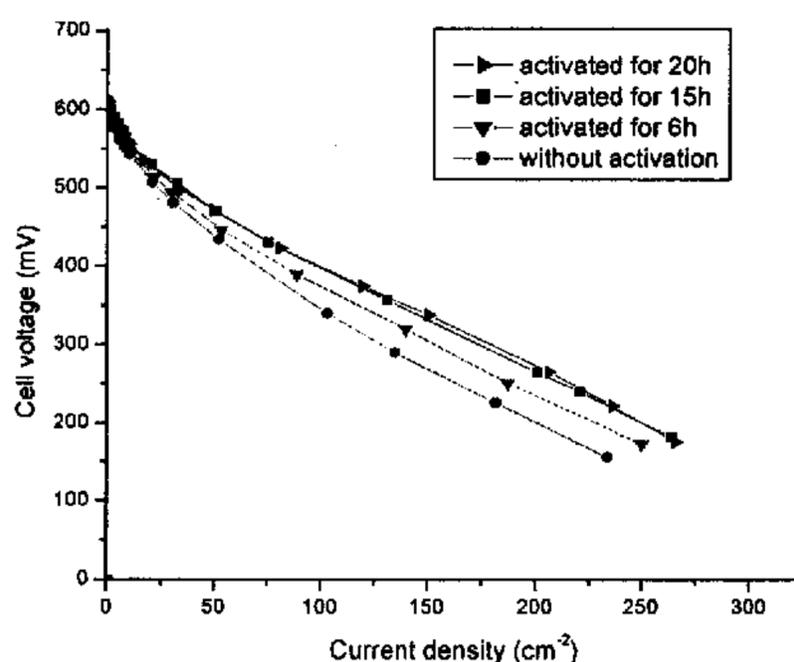


图 2-11.采用热水活化时膜电极的 V-I 特性。

Fig2-11 V-I curves of MEAs that were conditioned with water at 80°C.

Anode and cathode: 2mg Pt/cm², 21.4 wt% Nafion, Diffusion layer: Toray carbon paper.

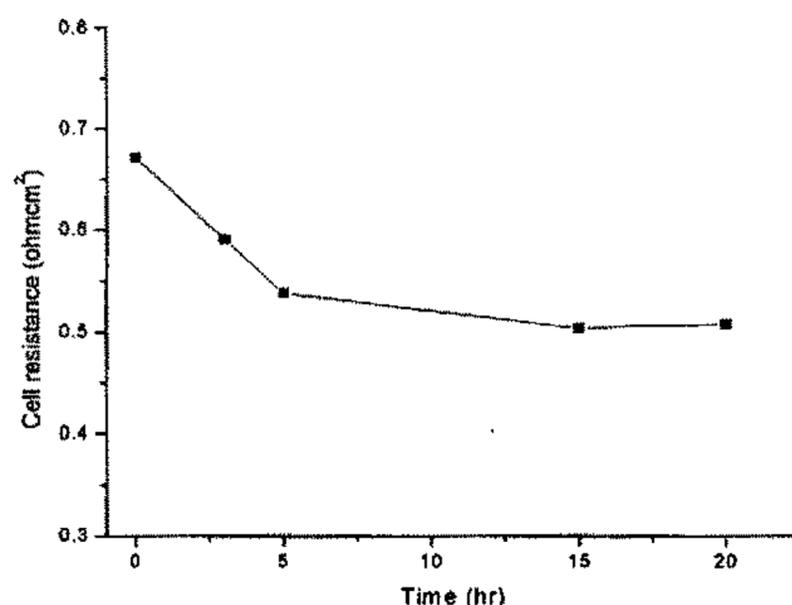


图 2-12 热水活化时间对 DMFC 的电阻的影响

Fig 2-12 Effect of activation time on the resistance of DMFC

从图 2-11 还可以看到，热水活化所需的时间相当长。为了减少活化的时间，应建立快速打通膜电极内的 H^+ 离子传递通道的活化方法。为此，我们尝试了下列几种方法：

a) 干膜电极装入电池后，通入氧气和甲醇溶液（预热至 80°C ），将膜电极在 100 mA/cm^2 的电流密度或者极限电流密度（外电路短接时的电流）下进行放电，然后测试电池放电性能。为方便起见，我们将此方法称为放电活化。

b) 干膜电极装入电池后，在阴极和阳极同时连续地通入 80°C 、 1.0 mol/L 的 H_2SO_4 溶液对膜电极进行酸处理。然后用蠕动泵打入大量去离子水进行洗涤，以去除残留的 H_2SO_4 。完毕后，用氮气吹出阴极和阳极残留的水，再进行放电性能测试。这种方法可称为酸活化。

c) 以 DMFC 的阳极为正极，阴极为负极，在电池上加载一直流电流（ 100 mA/cm^2 左右）。此时 DMFC 电池实际为电解池，阳极甲醇快速氧化，产生的大量 H^+ 在外电场作用下通过 Nafion 膜到达阴极。这可能有助于膜电极内的离子通道形成。可称这一过程为电解活化。

图 2-13 是采用放电活化后膜电极的 V-I 曲线图。可以看到，经 100 mA/cm^2 的电流放电后，膜电极的性能有了显著的提高。这一现象与水煮活化方法相似，但后者活化需要 15 小时，而前者仅 3h 就基本达到最佳性能。但是我们同时也可以看到，电池在极限电流密度放电 1h 后性能明显下降。采用酸处理膜电极后，

电池的放电性能曲线如图 2-14 所示。酸活化 3-5h 的膜电极的放电性能比未活化的电极性能也有明显改善。膜电极经电解活化以后, 电池的放电性能不仅没有提高, 反而大幅度的降低 (图 2-15)。

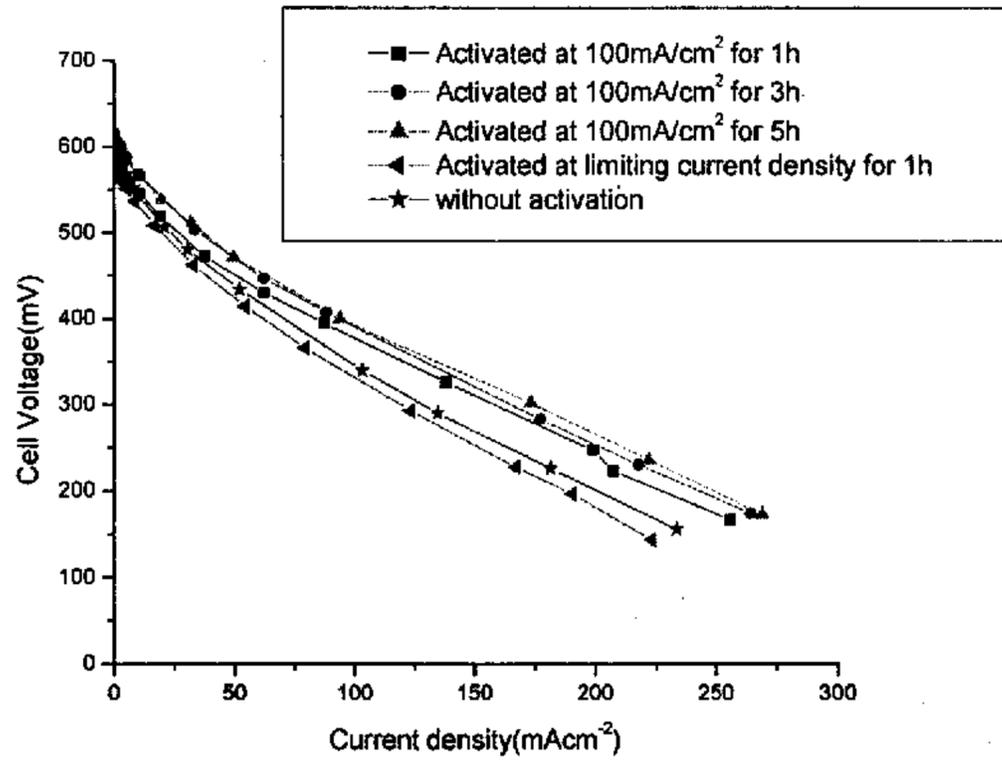


图 2-13 放电活化的膜电极的 V-I 曲线。

Fig 2-13 V-I curves of MEAs that were activated by current. Anode and cathode: $2\text{mg Pt}/\text{cm}^2$, 21.4 wt% Nafion, Diffusion layer: Toray carbon paper.

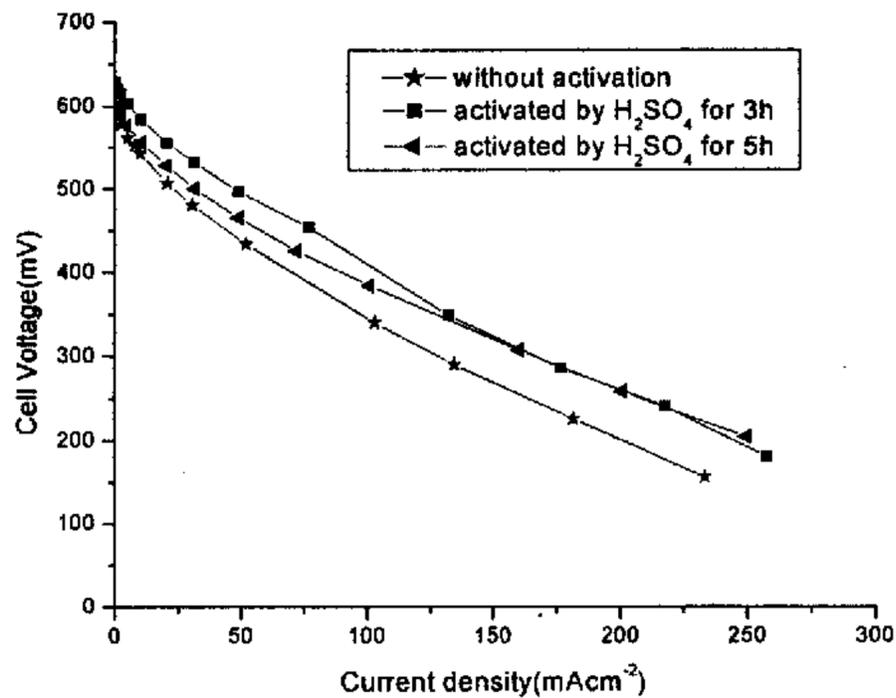


图 2-14 H_2SO_4 溶液活化的膜电极的 V-I 曲线

Fig 2-14 V-I curves of MEAs that were activated by H_2SO_4 solution. Anode and cathode: $2\text{mg Pt}/\text{cm}^2$, 21.4 wt% Nafion, Diffusion layer: Toray carbon paper.

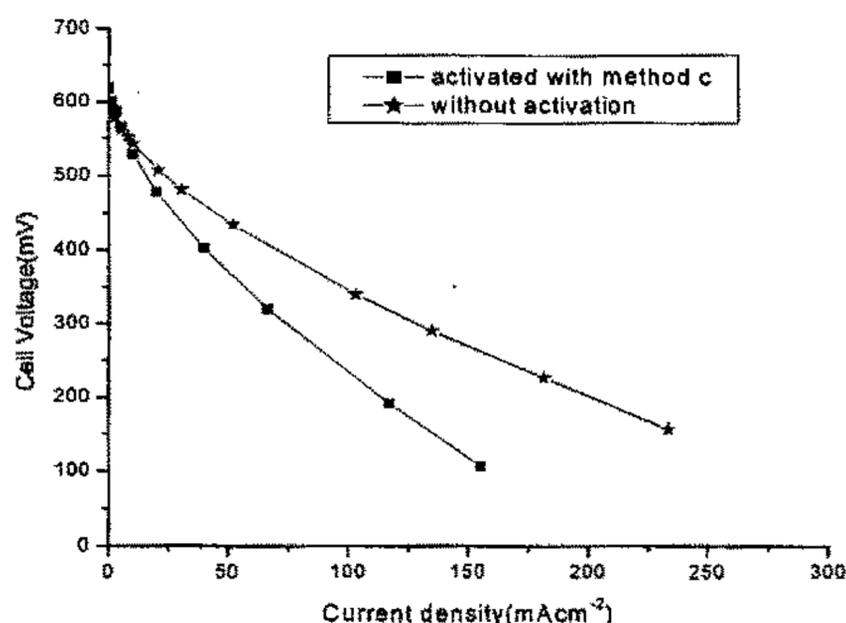


图 2-15 采用电解活化的膜电极的 V-I 曲线

Fig 2-15 V-I curves of MEAs that were activated with method c.

Anode and cathode: 2mg Pt/cm², 21.4 wt% Nafion, Diffusion layer: Toray carbon paper.

极限电流密度下放电活化（图 2-13）和电解活化（图 2-15）后膜电极性能下降可能与 DMFC 阳极催化剂的特殊结构有关。在 Pt-Ru/C 催化剂中，Ru 主要起提供 Ru-OH 羟基、降低阳极甲醇氧化过电位和抑制 Pt 活性位被甲醇氧化中间产物 CO 毒化的作用（参见 1.1.5 节）。因而甲醇在 Pt-Ru/C 上的氧化过电位通常比纯 Pt 上低 200mV 左右^[126]。但有研究表明^[127]，当阳极电位高于 0.6V 时，Pt-Ru/C 催化剂的 Ru 逐渐溶解，Pt-Ru/C 逐渐转变成 Pt/C 使电极反应电位升高。由于电池阳极过电位随着放电电流密度增大而提高^[22,32]，采用极限电流密度放电时，阳极过电位最高，很有可能超过 0.6V 使 Ru 发生溶解。同样采用电解活化时，阳极的电位高于阴极氧还原的电位。所以，电池放电时阳极的活化过电位增大，电池性能下降。虽然这两种方法都可能会使 H⁺在电场作用下快速通过电解质膜到达阴极以建立膜电极内的质子通路。但是阳极性能的下降可能远超过膜电极质子电导增大所带来的好处，结果电池性能不升反降。

膜电极经 100mA/cm² 放电活化和酸活化以及热水处理后，均使电池性能提高。图 2-16 将它们的最佳性能进行了对比。由图可见，在整个放电电流密度范围内，经热水处理、放电活化和酸活化后，电池的性能基本相当。这说明，采用不同方法活化膜电极时，膜电极的最终状态基本相同。但它们各自所需的时间却不同（见图 2-14 至图 2-16），放电活化和酸活化的需要时间短，而水煮活化的所需时间最长。这可能是由于在前两种方法活化过程中外加或者阳极产生的 H⁺进入膜内，一方面促进了干膜吸水，另一方面促进了膜内质子传递通路的形成。而

单纯进行水煮时，形成质子通路的作用可能不大。

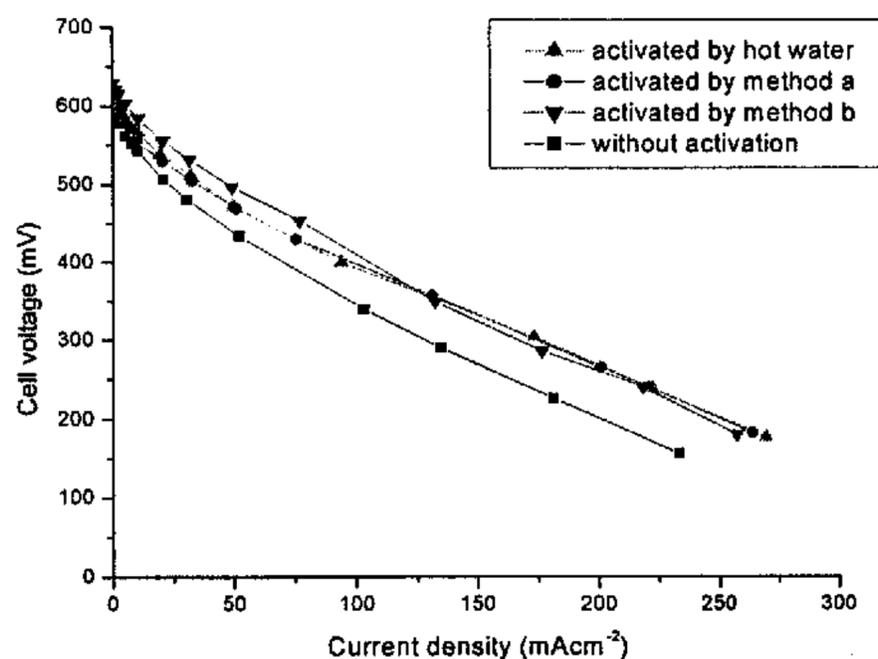


图 2-16. 膜电极的活化方法对电池性能的影响。

Fig 2-16 Effect of activation method on the performance of DMFC.

Anode and cathode: 2mg Pt/cm², 21.4 wt% Nafion, Diffusion layer: Toray carbon paper.

综合图 2-16 和图 2-12 的结果可以看出，相同电流密度下，因单纯电池内阻损失的减小所能提高的放电电压，低于活化引起的放电电压的增加值。例如，200mA/cm² 的放电电流密度下，膜电极活化后电压升高了约 70mV，但电池内阻下降了 0.168ohm/cm² 只能使电压上升 34mV。这说明膜电极活化以后，电池的活化极化过电位减小。对组成固定的膜电极而言，这只能是由催化剂层的微观结构发生变化造成的。电极活化过程中，膜电极催化剂层内与 Pt、PtRu 接触的 Nafion 聚合物中质子传递通路的形成和增加可能提高了催化活性比表面积，使电池放电性能提高。

为了评价活化对电池性能的影响，分析膜电极活化对电池连续放电性能稳定性的影响是必要的。

在 100mA/cm² 的电流密度下，将不同方法活化过的膜电极进行恒电流连续放电，电池电压随放电时间的变化示于图 2-17。可以看到在整个测试时间里膜电极性能基本保持稳定。只有采用低电流密度放电活化时，前 3h 内（即活化时间段）电池的电压持续升高，随后保持不变。进行强制活化后，膜电极的性能始终最差。这表明活化对膜电极性能的影响是长期的。也就是说，活化以后膜电极内的微观结构能保持相对稳定，而不是一种暂时现象。

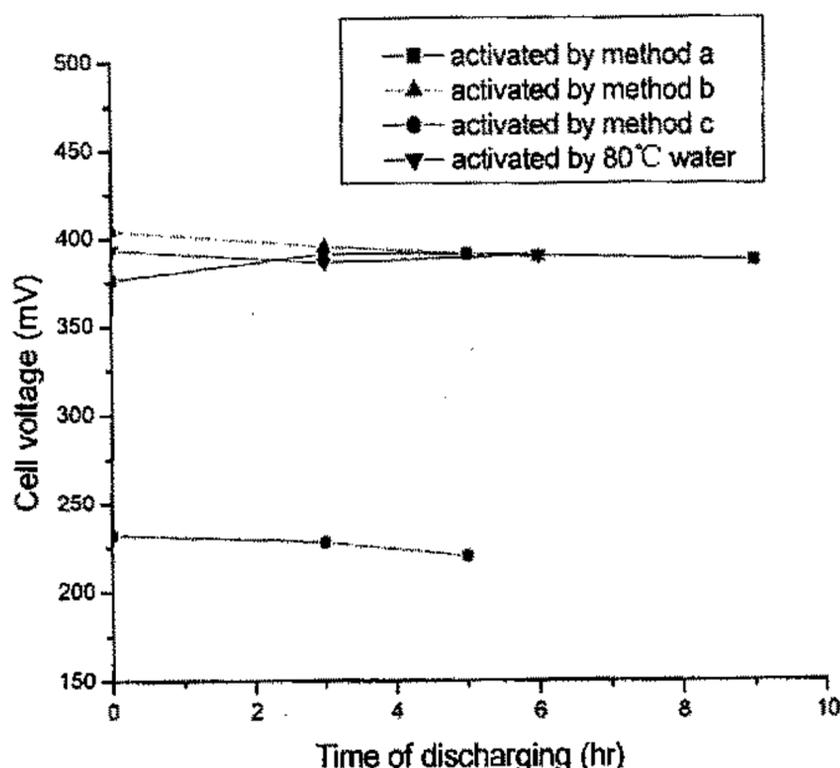


图 2-17 膜电极活化对电池放电稳定性的影响

Fig2-17 Effect of conditioning on the stability of performance of MEAs.
Anode and cathode: 2mg Pt/cm², 21.4 wt% Nafion, Diffusion layer:
Toray carbon paper. (discharged at 100mA/cm²)

虽然从电池放电性能与所需活化时间的角度看，放电活化法与酸活化法的效果基本一致，但实验操作过程中，前者具有很大的方便之处。因此，在后续实验中，我们直接将干膜电极进行低电流密度放电活化 3h 后，测定膜电极放电性能。

综合以上实验结果和分析，膜电极的活化过程似可归结为：

- (一) 膜电极的活化过程是膜和催化剂层中 Nafion 聚合物的润湿过程；
- (二) 是快速建立膜电极内氢离子通路的过程，氢离子的存在可促进这一通路的建立；
- (三) 活化过程增加了与 Pt、PtRu 接触的 Nafion 中的质子通路，提高了催化活性比表面积。

2.5 工作条件对 DMFC 的性能的影响

2.5.1 甲醇进料浓度

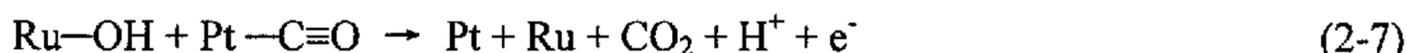
甲醇进料浓度对 DMFC 极化特性的影响如图 2-18。在低电流密度区，电池放电电压因甲醇浓度增大而下降，而在高电流密度区，甲醇浓度提高导致电池浓差极化推迟，极限电流密度增大，因而其放电性能提高。但在整个电流密度范围内，甲醇浓度为 3.0mol/L 时与 2.0mol/L 时相比电池的性能不仅没有继续提高反

而显著下降。

为分析电池阳极性能与甲醇浓度的关系，研究了 DMFC 阳极动力学特性。如图 2-19 所示，在低电位下，阳极产生的电流很小且基本上与甲醇浓度无关；当阳极电位达到约 0.25V(vs.DHE)时，甲醇开始发生电化学反应，产生氧化电流，且电流随甲醇浓度增高而增大。这与 T. Frelink^[128]在酸溶液体系中所取得结果一致。在 Pt-Ru/C 催化剂上，甲醇首先在 Pt 上吸附，再进行重排反应，形成中间产物 Pt-CO，同时水在 Ru 上生成 Ru-OH，



最后 Pt-CO 与 Ru-OH 发生反应，



催化剂活性得到恢复。因此，甲醇的氧化速度与 Ru-OH 和 Pt-CO 浓度直接相关^[129]。在低电位下，水在阳极 Ru 表面的反应为慢过程，是电极反应的速度控制步骤，阳极性能与甲醇浓度无关。当阳极电位升高至 0.25V(vs.RHE)左右使水能克服生成 Ru-OH 所需的活化能后，反应 (2-6) 反应速度加快，与反应 (2-7) 共同控制甲醇的氧化速率。甲醇浓度增大可使阳极 PtCO 浓度提高，从而增大阳极甲醇的氧化速度，使阳极的表观反应活性提高。许多研究者^[22, 32, 130]发现，DMFC 的阳极电位随放电电流密度增加先急剧增大，然后缓慢上升。因此，在低放电电流密度下甲醇浓度增大对阳极性能的影响不大，而在高电流密度下甲醇浓度的提高则可以显著地改善阳极性能。

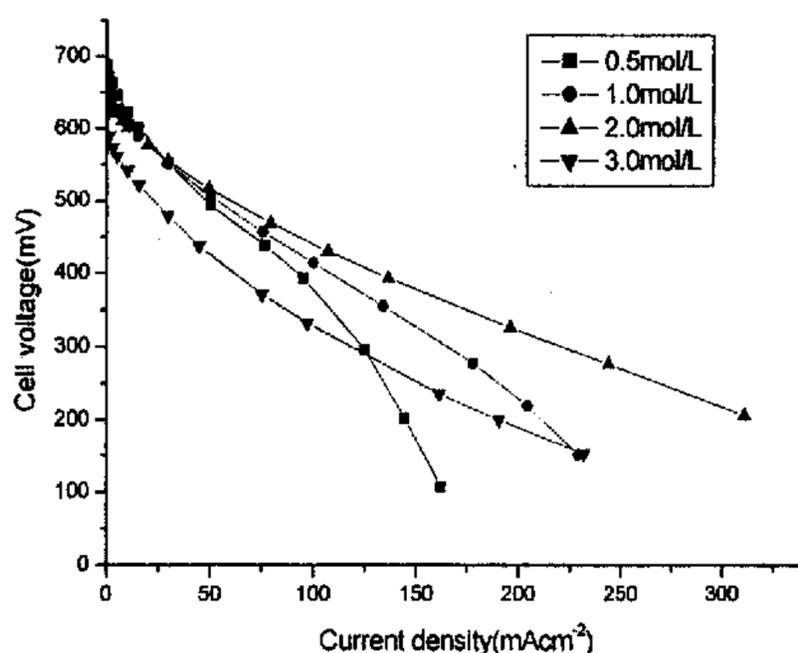


图 2-18 甲醇浓度对 DMFC 放电性能的影响。

Fig2-18. Effect of methanol concentration on the performance of DMFC. Anode and cathode: 4mg Pt/cm², 21.4 wt% Nafion, Diffusion layer: Toray carbon paper. (80°C, oxygen pressure 0.1MPa.)

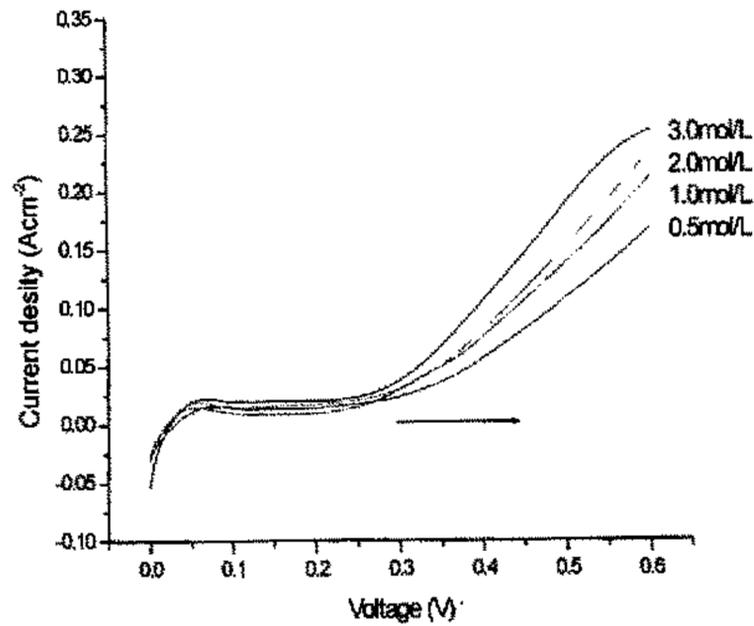


图 2-19.不同浓度甲醇进料的 DMFC 阳极线性扫描伏安图。(扫描速度 10mV/s。)

Fig 2-19 Voltammograms of the DMFC anode under different methanol concentration. Anode and cathode: 4mg Pt/cm², 21.4 wt% Nafion, Diffusion layer: Toray carbon paper. (80°C, 10mV/s.)

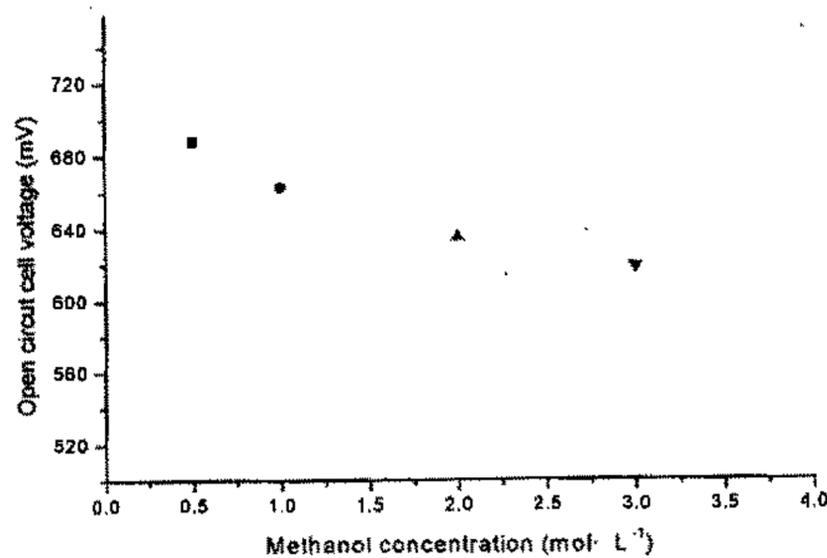


图 2-20. 甲醇浓度对电池开路电压的影响。

Fig 2-20. Effect of methanol concentration on the open circuit voltage of the DMFC. Anode and cathode: 4mg Pt/cm², 21.4 wt% Nafion, Diffusion layer: Toray carbon paper. (80°C, oxygen pressure 0.1MPa.)

然而由于 Nafion 膜的阻醇性能不高, 阳极侧的甲醇能透过膜到达阴极, 并发生氧化反应。由于此反应与氧的还原反应形成了阴极内部电流, 导致阴极电位下降。因此, DMFC 的阴极性能与甲醇进料浓度也密切相关。图 2-20 显示, 电池开路电压随甲醇浓度增大而下降。表明甲醇进料浓度愈高, 甲醇穿透过电位愈大, 电池阴极的性能下降愈严重。这与 D.H. Jung^[38]的结果一致。当增大甲醇浓度使

阳极性能提高的程度低于阴极性能下降的程度时,电池的放电性能下降。在浓差极化、电极反应动力学和甲醇穿透等因素的共同作用下,电池性能在甲醇浓度为 2.0mol/L 时达到最佳。

2.5.2 电池工作温度

甲醇浓度为 2.0mol/L、氧气压力为 0.1MPa 时,工作温度对 DMFC 放电性能的影响如图 2-21 所示。温度由 50℃ 提高到 80℃, 电池的开路电压由 601mV 增大到 655mV; 以 150mAcm⁻² 电流密度放电时, 电压从 120mV 增大到 410mV。图 2-22 显示, 工作温度由 50℃ 提高到 80℃, 电池峰功率密度由 26mW/cm² 增大到 67 mW/cm²。为理解温度对电池性能的影响, 研究了电极反应动力学和电池内阻与温度的关系。

DMFC 工作温度对阳极反应动力学特性的影响如图 2-23 所示。电池温度由 50℃ 升高至 80℃ 时, 甲醇氧化反应的起始电位从 0.30V(vs. DHE) 下降至 0.25V(vs. DHE) 左右。在低电位下, 阳极氧化电流很小, 且基本上不随温度变化; 在较高的电位下, 电流随电池的温度升高显著地增大。这与 T. Page 等^[131]在甲醇-硫酸-水体系中所得结果相似。如前文所述, 在低电位(低放电电流密度)下阳极 Ru 表面上生成 Ru-OH 的反应是一个慢反应, 是电极反应的控制步骤。提高电池的工作温度可以提高阳极的催化活性, 使 H₂O 能在更低的电位下克服反应(2-6)的活化能, 生成 Ru-OH, 结果阳极反应的起始电位下降。在高电位(高放电电流密度)下, 升高电池温度提高了 Ru-OH 与甲醇氧化中间产物的反应速率, 减

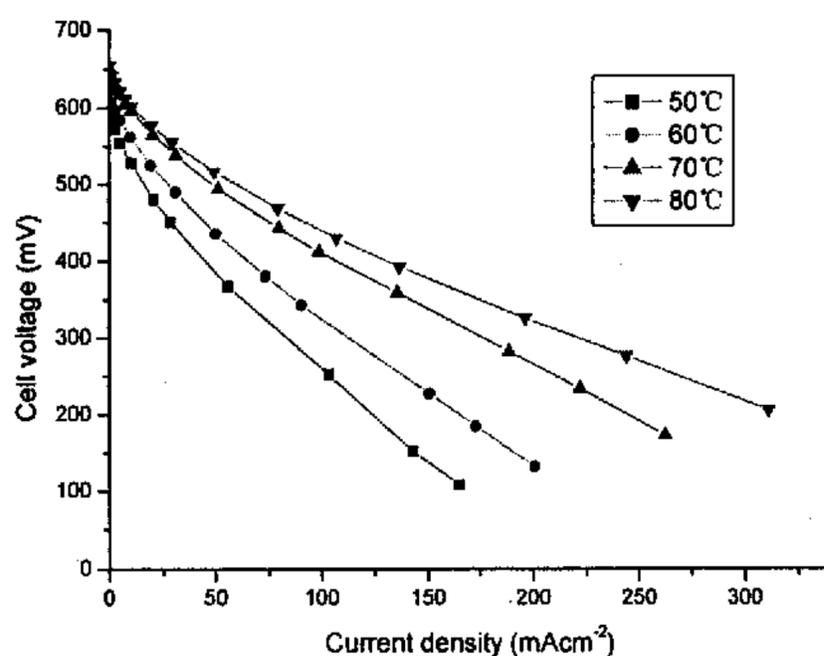


图 2-21 温度对 DMFC 放电性能的影响。

Fig2-21. Effect of temperature on the performance of the DMFC. Anode and cathode: 4mg Pt/cm², 21.4 wt% Nafion, Diffusion layer: Toray carbon paper. (methanol concentration 2.0mol/L, oxygen pressure 0.1MPa.)

小了阳极的活化极化。因此，高温下因反应动力学原因电池性能大幅度提高。

DMFC 的电阻包括电子电阻和离子电阻。离子电阻来源于质子交换膜和电极催化活性层中离子聚合物。电子电阻则产生于电极和流场板。不同工作温度下，电池开路时的欧姆电阻和 Nafion 膜的电阻如图 2-24 所示。电池和膜的欧姆电阻随着温度升高而一致地减小，且同一温度下电池电阻始终比膜电阻大一常数。此电阻可能是流场板和线路中的接触电阻。图 2-24 的结果显示电池欧姆电阻的

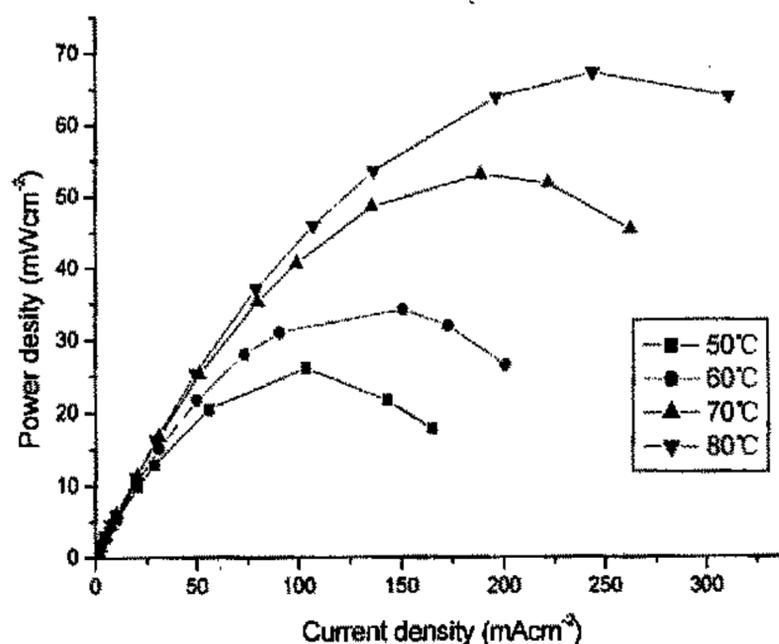


图 2-22 温度对 DMFC 放电性能的影响

Fig2-22. Effect of temperature on the performance of DMFC. Anode and cathode: 4mg Pt/cm^2 , 21.4 wt% Nafion, Diffusion layer: Toray carbon paper. (methanol concentration 2.0mol/L , oxygen pressure 0.1MPa .)

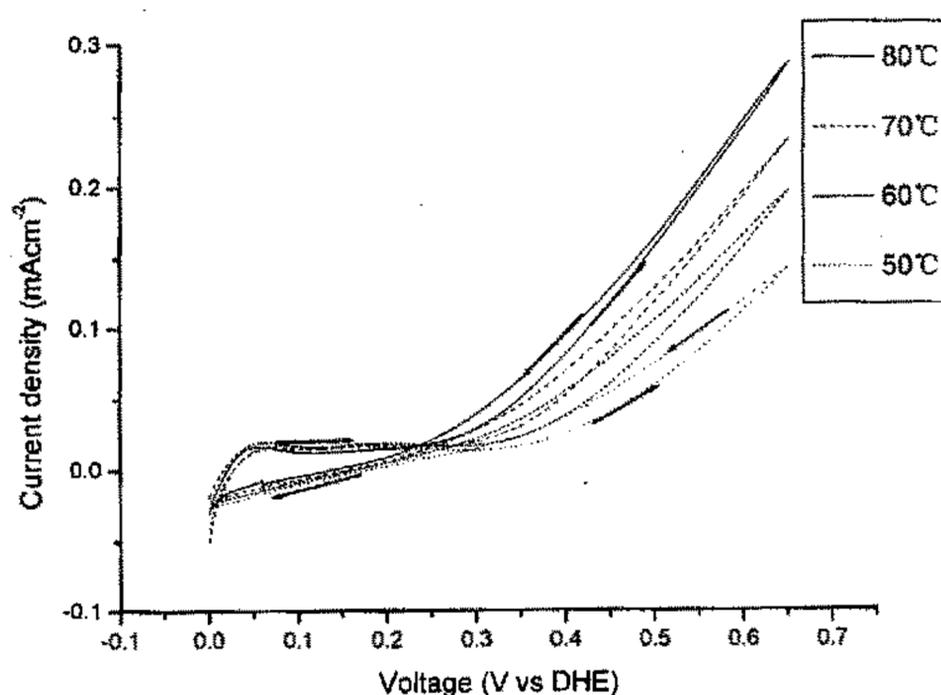


图 2-23 温度对 DMFC 中甲醇氧化的影响。

Fig2-23. Effect of temperature on the oxidation of methanol in DMFC's anode. (methanol concentration 2.0mol/L , oxygen pressure 0.1MPa .)

减小是由质子交换膜导电能力提高引起的。

虽然 DMFC 阴极侧氧还原反应速度随电池工作温度升高而增大, 但已有研究表明阴极氧还原反应不是电池反应的动力学限制步骤^[123, 126]。因此, DMFC 性能随温度的提高可主要归结于阳极反应速率的提高和膜电阻的下降。

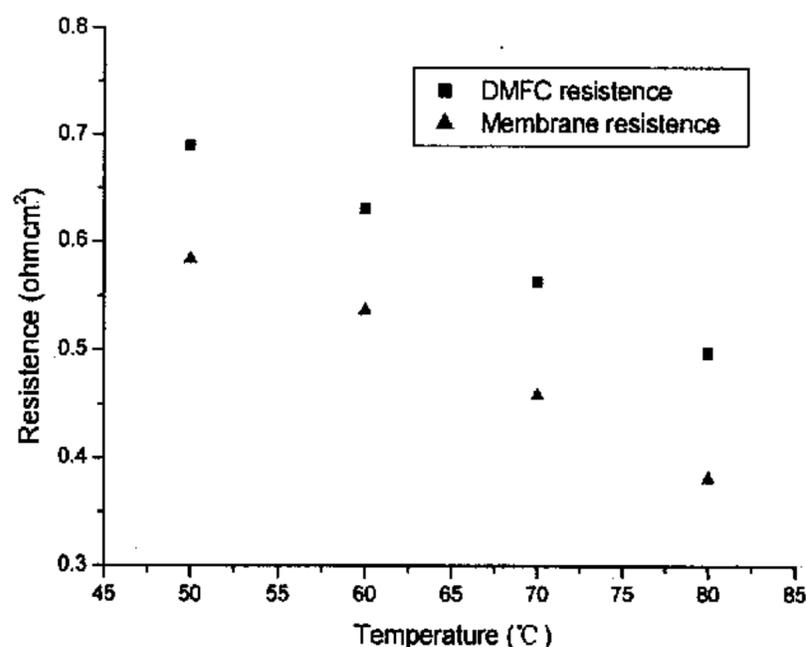


图 2-24 温度对 DMFC 内阻的影响

Fig2-24. Effect of temperature on the internal resistance of a DMFC at OCV. (methanol concentration 2.0mol/L, oxygen pressure 0.1MPa.)

2.5.3 氧气压力

在 DMFC 阴极催化活性层中, 一部分 Pt 与 Nafion 离子聚合物团的外表面接触, 氧气可以不通过 Nafion 而与 Pt 直接接触。另一部分 Pt 被 Nafion 离子聚合物包裹, 氧气必须溶解在 Nafion 中, 然后扩散至 Pt 表面。两种情况下阴极氧气压力都会影响氧在电极催化剂表面的氧浓度, 从而影响阴极性能。如图 2-25 所示, 电池的放电性能随氧气压力升高而有所提高。

随着阴极氧气压力增大, 氧在 Nafion 中的溶解度提高而扩散系数基本不变^[73], 因此包裹在 Nafion 内的 Pt 上的氧浓度提高; 而未被包裹的催化剂上, 氧气压力增大直接提高了反应物的浓度。由于氧在 Pt|Nafion 界面上的还原反应接近 1 级^[73,132], 氧浓度提高使阴极反应速度增大, 电池性能改善。氧气压力增大还可能减少甲醇穿透量, 使阴极性能提高^[44]。图 2-25 所得结果与 K. Scott 等^[44]的研究结果相似, 但氧气压力的提高对电池性能的影响不如其报道的显著。原因可能是本文膜电极的制备条件和电池工作温度与其不同, 使得氧气压力提高对减少甲醇穿透的作用不十分显著。还可能是本研究中阴极 Pt 被包裹得多, 而氧在 Nafion 聚合物中的溶解度低、扩散系数小, 因此氧气压力增大对这部分 Pt 表面氧浓度影响不显著。总的来说, 由于电池性能的限制步骤主要在阳极, 因而氧气压力对

电池性能的影响明显弱于甲醇浓度和电池工作温度的影响。

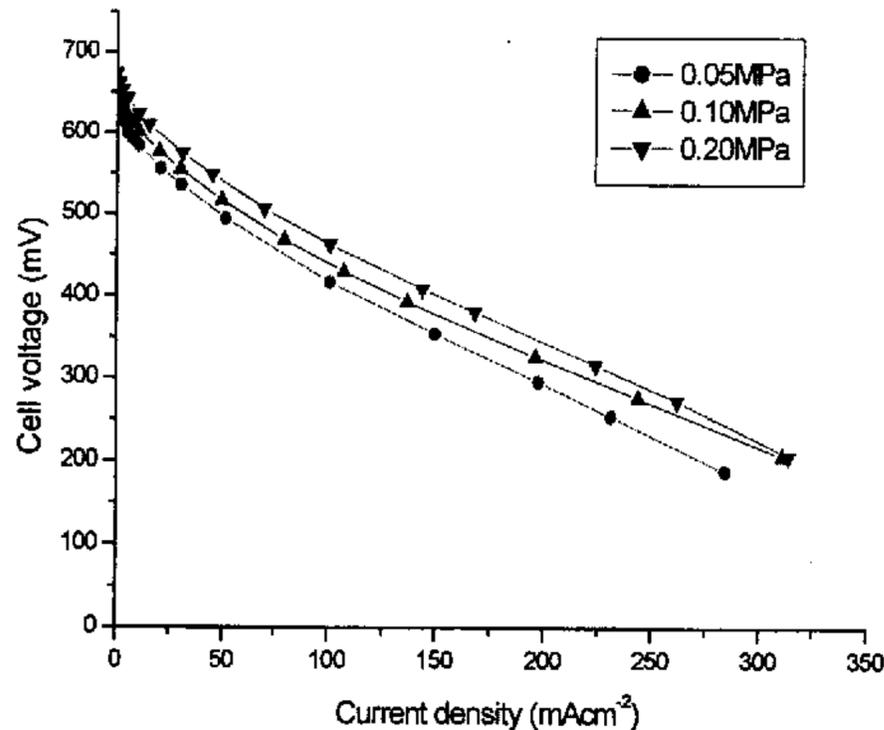


图 2-25 阴极氧气压力对 DMFC 放电性能的影响。

Fig2-25 Effect of oxygen pressure on the performance of the DMFC. Anode and cathode: 4mg Pt/cm², 21.4 wt% Nafion, Diffusion layer: Toray carbon paper (80°C, methanol concentration 2.0mol/L.)

2.6 本章小结

(一) 关于膜电极的热压条件对电池放电性能的影响

(1) 随着热压温度升高, Nafion 膜的电导率降低, 而阻醇性能略有提高。热压压力对 Nafion 膜的导电性能和阻醇性能影响不大。

(2) 在 Nafion 膜的特性、催化剂与聚合物界面特性、催化剂层孔结构和催化剂层与 Nafion 膜的界面性质等因素的共同作用下, 膜电极的热压温度和压力均存在适宜的值。实验范围内, 膜电极的最佳热压温度为 120°C, 压力为 15.5MPa, 而热压时间对膜电极性能的影响不大。

(二) 膜电极热压完毕后直接进行放电, 电池通常得不到最高放电性能。采用水煮活化法、100mA/cm² 低电流密度放电法和酸活化法都可以使膜电极到达最佳放电状态。但后者所需活化时间为 3h, 较水煮活化法 (15h) 大大缩短。采用电解活化的方法处理膜电极后, 电池性能下降。

(三) 膜电极的活化过程的主要作用是促进 Nafion 膜和催化剂层中 Nafion 聚合物的质子通路的快速形成过程和增加催化活性比表面。

(四) 甲醇进料浓度对 DMFC 放电性能影响显著。甲醇浓度提高则阳极氧化反应动力学性能改善、阳极浓差极化被推迟, 但甲醇穿透量同时增加。甲醇的浓度为 2.0mol/L 时电池的性能最佳。

(五) DMFC 放电性能随其工作温度 (50-80℃) 的提高主要可归结于阳极活化极化和 Nafion 膜电阻的减小。

(六) 电池放电性能随阴极氧气压力的提高而改善, 且压力电池对性能影响的程度与膜电极的制备和结构相关。

第三章 液体进料 DMFC 扩散层的研究

在燃料电池内，电化学反应必须在电催化剂在帮助下才能进行。因而反应物与电催化剂的充分接触成为实现电极反应的必要条件。为了充分利用膜电极内的贵金属催化剂，提高 DMFC 的性能，人们通常将进入电池的燃料（氧化剂）进行两次分配。燃料（氧化剂）首先通过流场板的流道分配到膜电极扩散层的外表面，然后通过扩散层的孔隙分配到催化剂层表面。在某种程度上，扩散层相当于电池燃料（氧化剂）的再分配器。此外，扩散层还起着电流集电器的作用。因此，膜电极的扩散层材料具有较高的孔隙率和导电性能。

为了拓宽扩散层材料的选择范围，本章研究中我们探索了导电性能较高的两种国产碳布和金属丝网作为扩散层材料的可能性，并将其性能与 Toray 碳纸进行了对比。本文还研究了扩散层结构对 DMFC 性能的影响，并以促进阳极 CO_2 气体和阴极水的排除为目标对扩散层进行疏水处理和结构优化。

3.1 实验

3.1.1 材料、试剂与仪器

本章实验中，我们分别选用了上海新兴碳材料有限公司和中科院山西煤化所提供的碳布、日本 Toray 公司的碳纸及天津产不锈钢丝网作为膜电极的扩散层材料。其主要性能指标如表 3-1 所示。

表 3-1 扩散层材料的主要性能指标

Tabel3-1 Main properties of the materials for DMFC's diffusion layers

材料	生产商	厚度 (mm)	电阻率 ^c ($\Omega \text{ m}^{-1}$) 与表面垂直方向	PTFE 含 量(wt%)	目数 (mu)
碳布 1 ^a	上海新兴碳素公司	0.30	0.06	18.2	/
碳布 2 ^a	中科院山西煤化所	0.27	0.07	21.0	/
碳纸 1	日本 Toray	0.28	0.08	20.0	/
碳纸 2		0.10	0.08	20.2	/
不锈钢 丝网 ^b	天津第一金属制品 厂筛网分厂		/	0	300

注：a 其性能指标为本实验室测量结果，其它数据由生产商提供；b 材质为 0Cr18Ni9Ti；c 为疏水处理后的电导率。

实验中所用 60 wt% 聚四氟乙烯 (PTFE) 乳液购自天津市第九塑料厂。其它材料、试剂以及仪器的来源同第二章。

3.1.2 扩散层材料的疏水处理

在进行疏水处理之前, 首先将碳布 1、碳布 2 和碳纸 2 在干燥箱中干燥 (110°C) 4h, 冷却后取出, 称重。将上述材料在 30wt% PTFE 乳液 (由 60 wt% 的乳液加去离子水稀释得到) 浸泡 30min, 取出, 再在 110°C 下干燥 2h 以去除水和其它溶剂, 然后放入马沸炉中, 在 350°C 左右烧结 2h, 使 PTFE 颗粒溶化并粘结在碳材料的表面。待处理过的扩散层材料冷却后, 再次称重以计算材料中 PTFE 质量百分含量。

3.1.3 膜电极的制备

称量阳极催化剂 80mg 置于烧杯中, 加入 2mL 去离子水和 2mL 异丙醇溶液, 超声分散 30min, 向其中加入计量的 Nafion 溶液, 超声分散 30min。再在 50°C 下挥发溶剂使混合物成膏状, 将膏体涂敷在扩散层上并自然晾干, 随后在其表面刷上一薄层 Nafion 溶液制得阳极。同时采用同样方法制备膜电极的阴极。将两片电极置于预处理过的质子交换膜 (预处理方法与 2.1.1 相同) 两侧, 在 120°C 、15.5MPa 的条件下热压 120s, 制得面积为 4cm^2 的膜电极。其阴极和阳极催化剂载量为 $4\text{mgPt}/\text{cm}^2$ 。

本章如不作特殊说明, 均按上述方法制备膜电极。

3.1.4 DMFC 膜电极的放电性能测试

在测试电池性能放电之前, 首先对膜电极进行小电流密度放电活化 (见 2.3.4 节的方法 a); 然后采用与 2.2.6 节相同的实验方法和测试装置 (图 2-3) 进行放电性能测试。

3.1.5 扫描电镜 (SEM) 分析

利用扫描电镜对膜电极及其扩散层的形态结构进行观测分析是研究膜电极扩散层的最直观的方法。扩散层材料或膜电极被剪断后, 固定在样品台上, 经离子溅射仪 (Eiko IB-3 ION COATER) 镀金后, 用扫描电镜观察其表面及断面。

3.2 扩散层材料的比较

为了降低电池内阻, 我们选择了电导率高的碳材料和不锈钢等作为 DMFC

膜电极扩散层。它们的具体性能指标示于表 3-1。我们首先选择了厚度相当的碳布 1、碳布 2、碳纸 1 和不锈钢等四种材料进行性能比较。它们的形态结构如图 3-1 所示，碳纸的表面平整、孔分布均匀，孔径为 30—100 μm ；碳布 1 和碳布 2 的纤维编织方法不同，碳布 1 的纤维排列非常致密，基本没有可见孔；而碳布 2 表面粗糙结构疏松，纤维的经纬股之间有 200—400 μm 的间隙存在。不锈钢网的孔则呈规律性地排列。

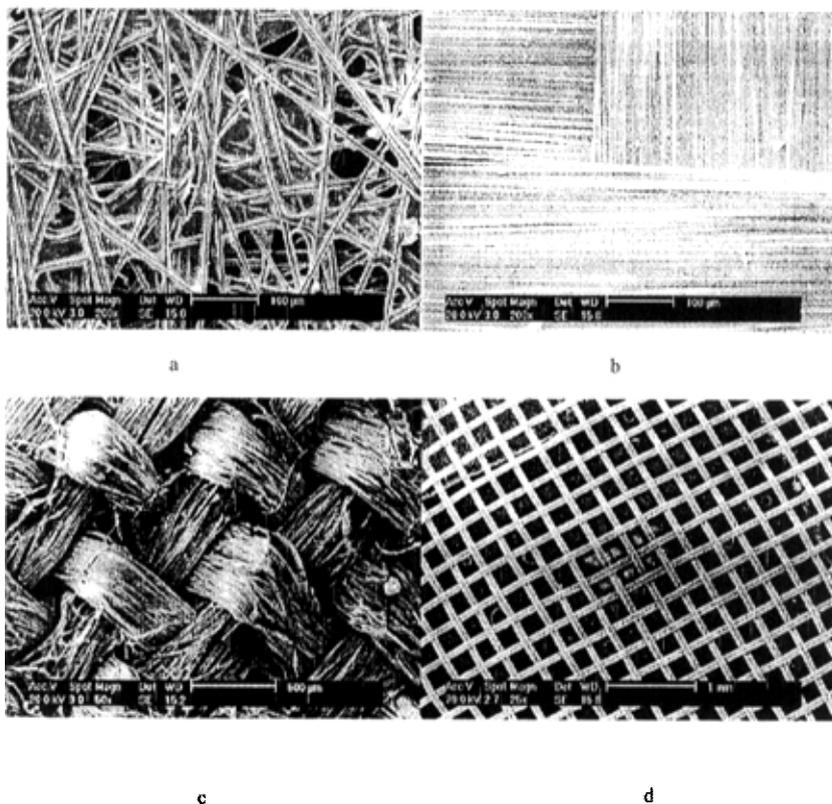


图 3-1. 膜电极扩散层 SEM 照片。

Fig.3-1. SEM photos of different materials as diffusion layers for MEAs. a: carbon paper, b: carbon cloth 1. c: carbon cloth 2. d: stainless steel mesh.

图 3-2 显示了膜电极扩散层为碳纸 1、碳布 1、碳布 2 和不锈钢（阴极和阳极相同）时电池的极化特性。由图 3-2a 可见，在整个电流密度范围内，采用碳纸 1 作扩散层时，电池放电性能显著高于采用碳布 2 和不锈钢丝网作扩散层的电池。而与碳布 1 相比，采用碳纸 1 的电池在低电流密度下电压低了约 25mV，在较高电流下，电压则高得多。图 3-2b 更直观地显示了电池的峰功率密度从碳纸（61.6 mW/cm^2 ）、碳布（碳布 1 和碳布 2 分别为 32.5 mW/cm^2 和 20.7 mW/cm^2 ）

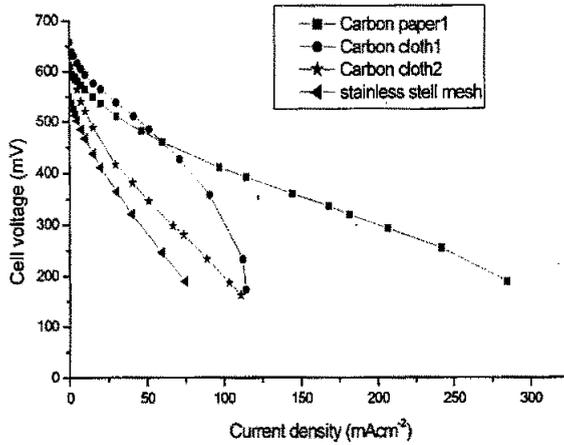


图 a

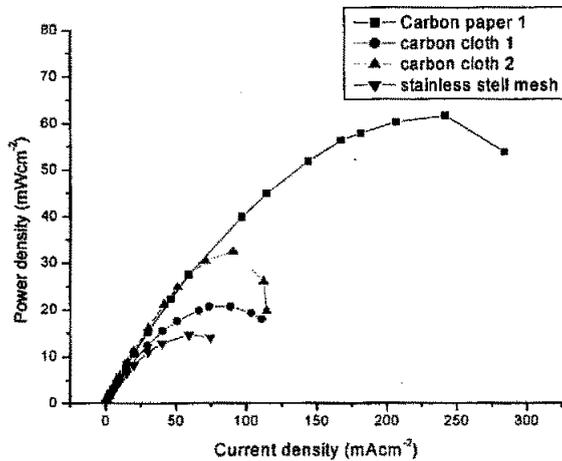


图 b

图 3-2 扩散层材料对膜电极性能的影响

Fig.3-2. The effect of material for the diffusion layers on the performance of MEA. anode and cathode: 4mg Pt/cm², 21.4 wt% Nafion.

到不锈钢 (14.4mW/cm²) 依次下降。这是因为：与碳纸 1 相比，碳布 1 的纤维十分致密，使阳极甲醇进入催化剂层的阻力较大，导致催化剂层内的甲醇浓度较低，因而阳极活化过电位损失大。不仅如此，碳布 1 过于密实还会抑制反应产物 CO₂ 从阳极催化剂层逸出，使催化剂层的某些局部被 CO₂ 占据而不能进行甲醇氧化反应，阳极活性比表面积减小；同样阴极也可能由于水排出困难，发生淹池现象，导致阴极活性比表面积下降和氧的扩散极化加剧。所以在较高的电流密度区，

碳布 1 电池电压随电流增大急剧下降, 呈典型的浓度极化控制特征。但是, 由于阳极催化剂层甲醇浓度降低, 减少了甲醇从阳极向阴极的穿透量, 因而在低电流密度下, 阴极甲醇穿透电位降低 (见 5.3.5 节), 使得电池的放电电压高于碳纸 1 作扩散层的电池。

实验发现, 由于碳布 2 的孔隙过大, 有很大部分催化剂在制备膜电极时被热压至背面, 这部分催化剂远离了 Nafion 膜, 因此阳极甲醇在此处氧化产生的 H^+ 需要迁移更长的路径才能到达阴极。这使得电池内阻增加。与此同时, 由于催化剂团块的孔径比扩散层小得多, 压至碳布 2 背面的催化剂还可能阻碍甲醇进入催化活性层。在这些不利因素的共同作用下, 所得电池的性能较差。

与碳布 2 类似, 采用不锈钢丝网作扩散层时, 也有大量催化剂从催化活性层被压出。我们还发现, 电池操作过程中阳极丝网发生了溶解腐蚀现象。溶解下来的高价离子 (Fe^{3+}) 比 H^+ 更容易与 Nafion 中的 $-SO_3^-$ 结合^[70], 造成电池的内阻增加。所以, 不锈钢丝网作扩散层时电池的放电性能的最差。相对而言, 碳纸 1 的孔隙率较高、孔径适中, 因而甲醇和 CO_2 传质阻力小, 阳极催化剂利用率高, 膜电极性能高。由于碳纸的性能显著地优于其它材料, 以后实验中我们均采用碳纸作扩散层。

3.3 碳纸的厚度对 DMFC 性能的影响

在阳极完全相同的条件下, 比较了阴极碳纸的厚度对电池性能的影响, 结果示于图 3-3。由图可见, 采用较薄的碳纸作阴极扩散层, 电池的放电性能稍有提高。由于 DMFC 放电过程中, 阴极催化剂层内不断有水产生, 阳极也大量的有水迁移至阴极。电池稳态操作时, 水必须及时地通过扩散层排出, 否则水会在阴极发生积累, 阻塞催化剂层的孔隙, 造成氧还原反应的活性比表面积减小, 电池性能下降。而当碳纸厚度较小时, 水的排出阻力小, 则电池性能较高。另外, 由于这两种碳纸的电阻率相同, 而薄碳纸的欧姆电阻相当于厚碳纸的三分之一, 所以采用薄碳纸时电池的总电阻较小, 放电性能较高。

膜电极阳极扩散层厚度对电池 V-I 特性曲线的影响如图 3-4 所示。在低电流密度区, 无论采用哪种碳纸, 电池性能相当。在较高电流密度区, 碳纸较薄时, 电池的性能略高。这是因为, 在整个电流密度范围内, 随阳极扩散层碳纸的厚度减小, 因碳纸的欧姆电阻引起的电池电压损失都有减小的趋势。但在电流密度较低时, 欧姆极化不是电池性能的控制因素, 因而碳纸厚度减小对电池性能影响不明显。而放电电流密度较高时, 电池性能主要受欧姆极化控制。所以碳纸的厚度减小使电池内阻降低, 则电池的性能提高。

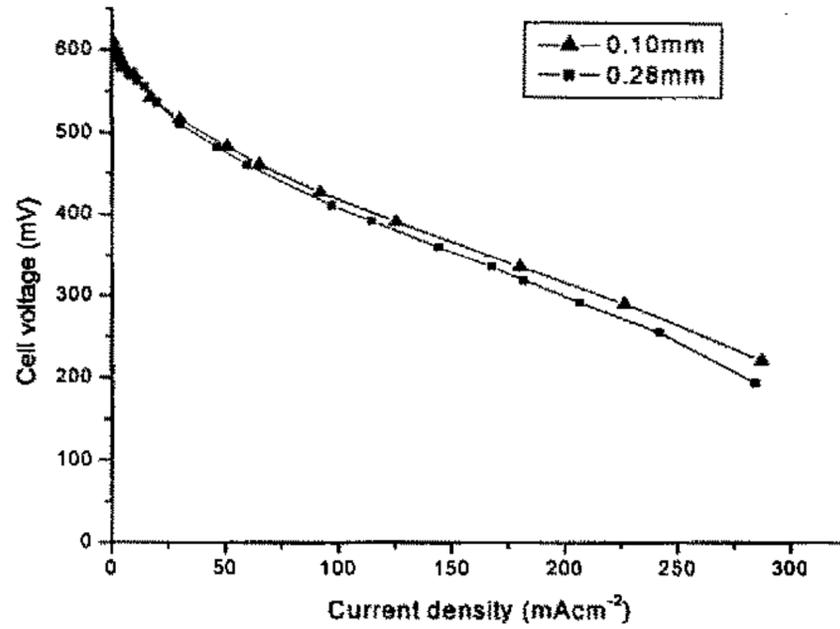


图 3-3 阴极碳纸厚度对电池放电性能的影响。

Fig3-3. Effect of the thickness of carbon paper for cathode diffusion layer on the performance of DMFC. Cathode: 4mg Pt/cm², 21.4wt% Nafion. Anode: 4mg Pt/cm², 21.4wt% Nafion, carbon paper 1.

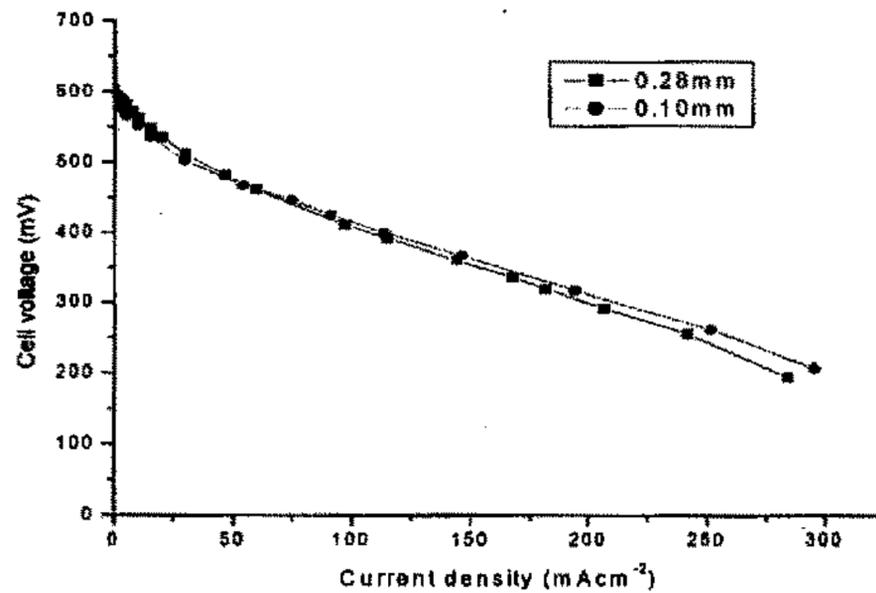


图 3-4. 阳极碳纸厚度对电池性能的影响

Fig. 3-4. Effect of the thickness of anodic carbon paper on the performance of DMFC. anode: 4mg Pt/cm², 21.4 wt% Nafion. Cathode: 4mg Pt/cm², 21.4 wt%. Nafion, carbon paper 1.

实验也曾发现，由于阳极垫片发生变形，阳极碳纸较薄时碳纸遭到流场板栅肋的挤压而破碎，部分催化剂从 Nafion 膜表面开裂，使电池性能大幅度降低（图 3-5）。同时我们注意到，当扩散层碳纸较厚时（碳纸 1），尽管垫片形变也会使膜电极表面也有一定的压痕甚至浅槽，但在本论文的所有实验中，均没有发现碳纸破碎和催化剂层剥离现象。这表明，采用薄层碳纸时，电池安装更难以控制。要

避免膜电极遭到破坏，必须对垫片的厚度、形变量，以及电池的安装过程进行更精心的控制。

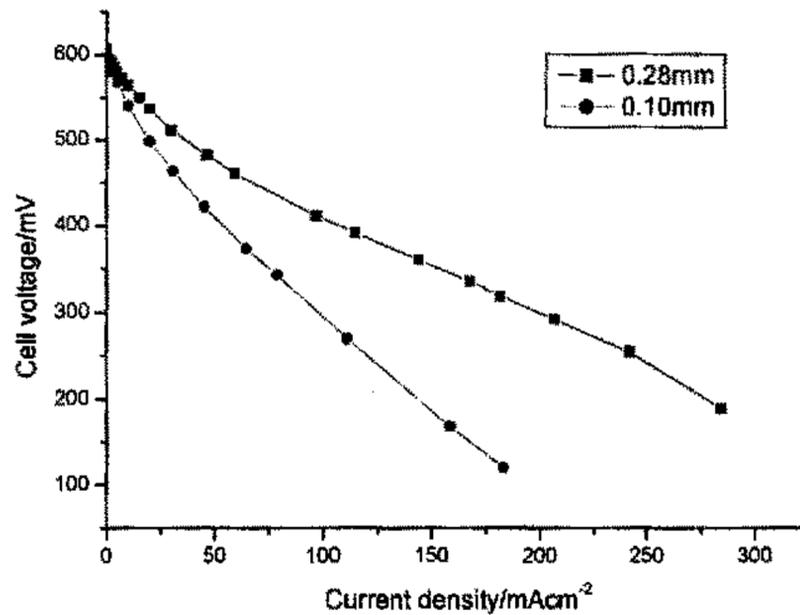


图 3-5 阳极碳纸遭到破损时电池的性能。

Fig3-5 The performance of the DMFC with a damaged anodic carbon paper.

3.4 碳纸疏水处理对 DMFC 性能的影响

采用经过 PTFE 疏水处理的 Taray 碳纸 2 和未经处理的碳纸(厚度为 0.1mm)作为扩散层，在相同条件下制备了 DMFC 膜电极。图 3-6 反映了碳纸疏水处理对电池放电性能的影响。可以看到，对碳纸进行疏水处理能显著地提高电池的性能。例如， $200\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下，膜电极扩散层的碳纸经过疏水处理则电池电压提高了约 120mV。对 DMFC 阳极而言，疏水处理可以使扩散层碳纸内部形成一定的疏水区域供 CO_2 气体通过而水或甲醇水溶液不通过，从而使部分液体和气体的流动互不影响，减少了阳极扩散层内气体和液体传递通路的互相堵塞。这使得 CO_2 更容易逸出而不积累，避免了气体隔离甲醇溶液与催化剂的接触。对阴极，碳纸疏水处理有助于防止水在扩散层中凝结，使更多的水以气态及时排出，而不致造成催化剂层被水淹没。图 3-6 还显示，阴极扩散层的疏水处理对电池性能的影响十分明显。这也反映了阴极水的排出对 DMFC 过程是很重要的。

由图还可见，阳极扩散层疏水性的增强不如阴极对电池性能的影响显著。这是因为阴极产生的纯水表面张力大，而阳极因甲醇存在使溶液表面张力大减，所以疏水区域容易被甲醇溶液占据。

文献[37]比较了不同 PTFE 含量的碳布 (ETK-A 型) 作膜电极扩散层时电池的放电性能。同样发现疏水处理对提高电池性能有积极作用。但作者没有比较阴极和阳极的差别,而直接将电池性能改善的原因全部归因于阳极扩散层疏水性的增强。

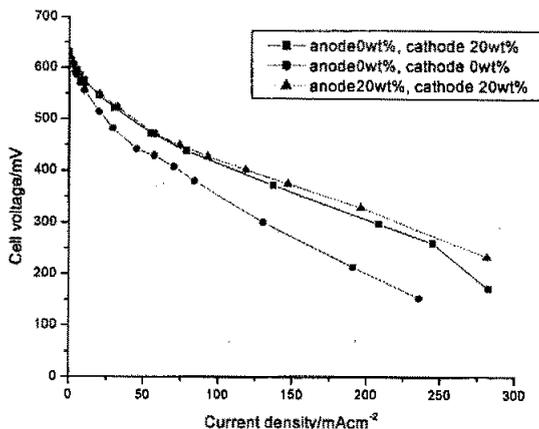


图 3-6 碳纸中 PTFE 含量对 DMFC 的 V-I 特性的影响。

Fig 3-6 Influence of the PTFE content of carbon paper on the V-I characteristics of DMFC. Both anode and cathode: 4mg Pt/cm², 21.4 wt% Nafion, 0.1 mm carbon paper diffusion layer.

3.5 扩散层结构对膜电极性能的影响

通过 SEM 对膜电极进行的观察表明,无论阳极还是阴极,均有少量催化剂陷入了扩散层碳纸孔隙内部(如图 3-7 所示),这部分催化剂远离电解质膜。而在聚合物膜燃料电池内,催化剂越靠近质子交换膜表面,电池总电阻越小。所以催化剂进入扩散层必然会造成膜电极性能损失。为了平整碳纸表面并减少被压入扩散层的催化剂,我们尝试了在膜电极的催化层与碳纸间分别添加一薄层碳粉。受碳纸的疏水处理能改善电池放电性能这一现象的启发,我们又在上述的碳粉薄层中加入 PTFE 作为疏水剂和粘结剂,以提高电池放电性能。为了使很少量的碳粉能均匀地分布在碳纸表面,采用下述方法制备疏水碳粉层:在制备膜电极之前,用小烧杯称取一定质量的碳粉,加入异丙醇和去离子水各 1mL,超声分散 30min,向其中滴加 PTFE 乳液(1wt%或 5 wt%),再超声分散 30min,制得碳粉-PTFE 悬浮液。将裁剪好的碳纸 1 (面积 4cm²)置于面积为 4 cm²的铝制模具中,然后向其中注入上述悬浮液。在 50℃下挥发去除悬浮液中的分散剂,

再在 110℃ 下干燥 1h，冷却后取出。然后按照 3.1.3 节的方法制备膜电极。

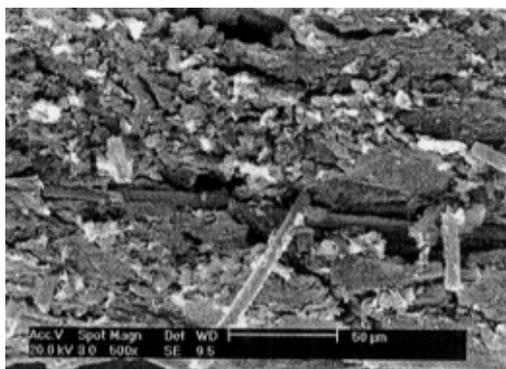


图 3-7. 渗入催化剂的碳纸 I 扩散层的 SEM 照片。

Fig3-7. SEM picture of carbon paper inserted by catalysts.

3.5.1 阳极扩散层结构

在阳极碳纸表面引入不同载量的碳粉时，电池的放电性能曲线示于图 3-8。结果显示，阳极引入一定载量的碳粉层后，电池在较高电流密度下的放电电压明显升高，电池的峰功率密度提高了大约 $20\text{mW}/\text{cm}^2$ (图 3-8b)。但碳粉用量也不应过多。碳粉层的引入对膜电极有两个方面的影响：一方面，碳粉薄层平整了碳纸表面使电池放电性能提高；另一方面，碳纸上增加一层碳粉，相当于扩散层的厚度增加，必然导致甲醇和 CO_2 的传递阻力增大和电池内阻增加。因此碳粉层过厚则电池放电性能转差。所以，应在保证足够阻止催化剂进入碳纸的前提下，尽量降低碳粉用量，从而兼顾催化剂活性面积和传质阻力的因素。

从图 3-9 可以看出，碳粉薄层中 PTFE 疏水剂的含量为 43wt% 时，电池性能显著低于碳粉层 PTFE 含量为 25wt% 的电池。这是因为 PTFE 加入过量的缘故。PTFE 加入量过大使碳粉层的疏水通道多而亲水通道少，那么碳粉层则变成了甲醇水溶液的传递屏障，阻碍甲醇到达催化剂层，就必然会导致电池性能降低。另外，PTFE 还是电子绝缘体，碳粉层的导电性能与 PTFE 的含量密切相关。PTFE 的含量过高则碳粉层的导电性能变差使电池的欧姆极化损失增加。受这两个因素的共同影响，碳粉层的疏水剂加入量不应过大。

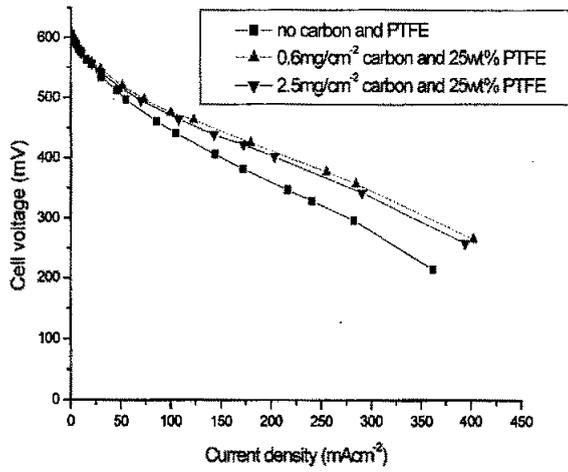


图 a

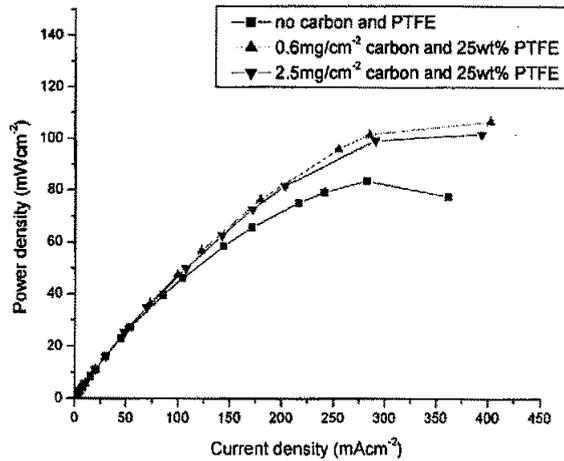


图 b

图 3-8 阳极碳粉层对膜电极性能的影响。

Fig 3-8. Influence of carbon powder layer on the performance of DMFC. performance of DMFC. anode: 4mg Pt/cm², 45.0 wt% Nafion, carbon paper1. Cathode: 4mg Pt/cm², 35.3 wt% Nafion, carbon paper 1.

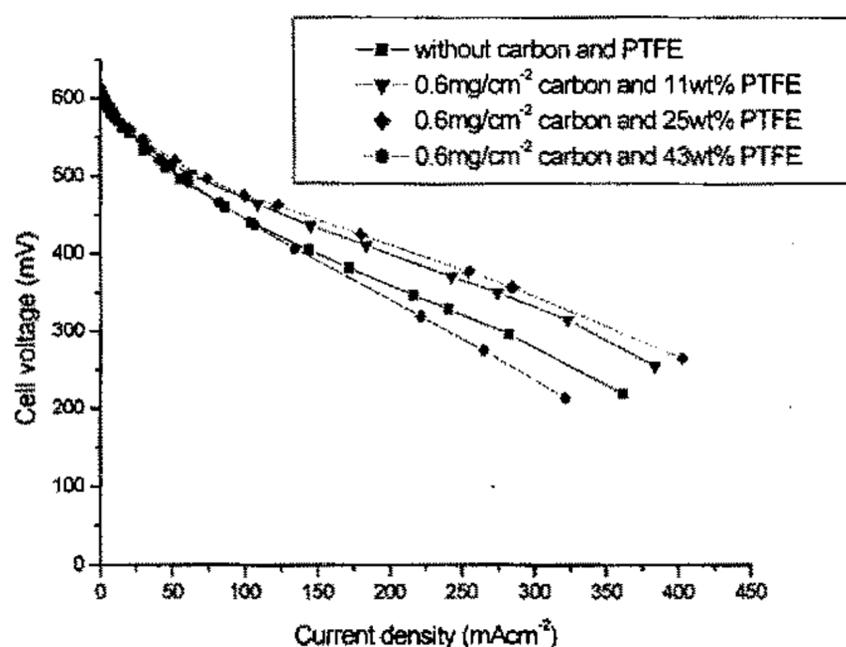


图 3-9 阳极碳粉层 PTFE 含量对膜电极性能的影响。

Fig 3-9. Influence of the PTFE content of the carbon powder layer in the anode on the performance of the DMFCs. anode: 45.0 wt% Nafion, carbon paper1. Cathode: 35.3 wt% Nafion, carbon paper 1.

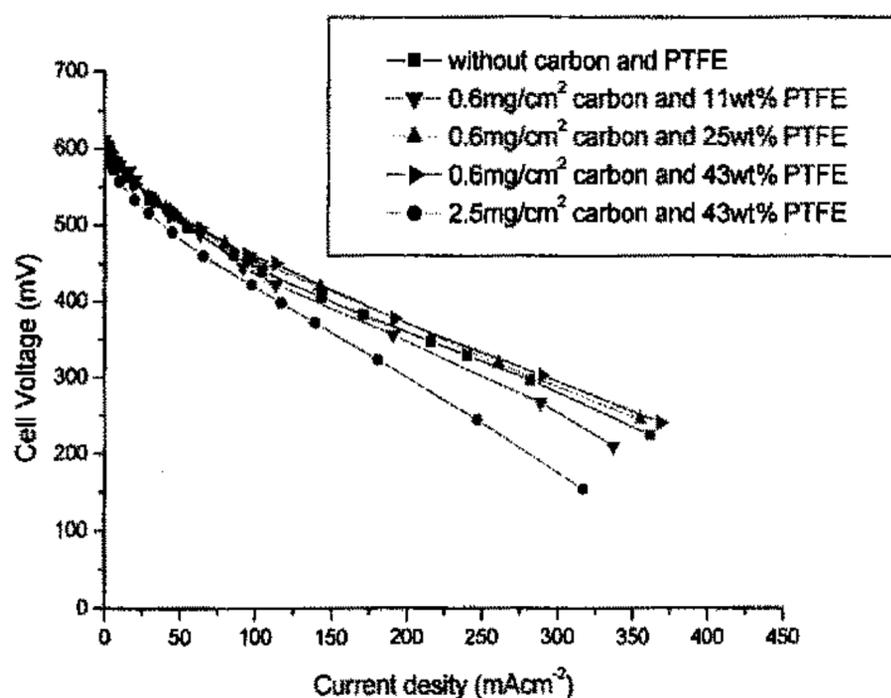


图 3-10 阴极碳粉层 PTFE 含量对膜电极性能的影响。

Fig 3-10. Influence of the PTFE content of the carbon powder layer in the cathode on the performance of the DMFCs. anode: Nafion 45.0 wt%, carbon paper1. Cathode: Nafion 35.3 wt%, carbon paper 1.

3.5.2 阴极扩散层结构

在阴极碳纸与催化剂层之间引入含 PTFE 的碳粉层时电池放电性能如图 3-10 所示。与传统的膜电极（不采用碳粉薄层）相比，碳粉的用量为 $0.6\text{mg}/\text{cm}^2$ PTFE

含量为 25wt%和 43wt%时, 电池的放电性能相差不大。这是由于本实验中阴极催化剂的用量足够多, 氧还原的反应面积足够大, 阴极不是电池反应的速度控制步骤^[30]。因此, 虽然碳粉阻止了部分催化剂因进入扩散层而远离 Nafion 膜, 使催化剂层质子电阻减小, 但这只能使电池性能略有改善。另外, 碳粉的加入同时增加了阴极扩散层的厚度, 从而使电池阴极的传递阻力增大。所以, 电池总体性能变化不大。从图 3-10 还可以看出, 随着碳粉层厚度(对应于碳粉的用量)增加, 电池性能明显下降。这是碳粉层过厚使电池内阻和阴极扩散阻力增大的缘故。

图 3-10 的结果还显示, 碳粉层的 PTFE 含量由 43wt%降为 11wt%时, 较高的电流密度下电池的电压下降。这可能是因为, 高电流密度下 DMFC 阴极产生水和从阳极迁移而至的水都比较多, 但 PTFE 含量低的碳粉层因疏水性较弱而不利于水的排出, 使得阴极催化剂层被液体水占据的部分增多, 造成了阴极极化损失增加。

3.4 本章小结

- (一) 比较了国产碳布和不锈钢, 以及日本 Toray 碳纸等三类材料作为膜电极扩散层时电池的放电性能。Toray 碳纸的孔隙率高、孔径适中, 作为液体进料 DMFC 扩散层性能最好, 上海新兴公司产碳布好于山西煤化所制备的碳布, 不锈钢网性能最差。
- (二) 无论是膜电极的阳极还是阴极, 减小碳纸扩散层的厚度, 都可以使膜电极内的传质阻力下降, 电池的放电性能提高。
- (三) 在阳极, 采用 PTFE 对碳纸进行疏水处理促进了阳极 CO_2 从扩散层排出, 使电池性能提高; 在阴极, 碳纸的疏水处理有利于水以气态形式快速排出。 CO_2 和水在电极催化剂层内的集聚减少, 减轻了电极的极化损失, 显著地改善了膜电极的放电性能。
- (四) 在阳极扩散层与催化剂层之间, 加入一个疏水性碳粉薄层, 能显著提高电池的放电性能。但是, 高碳粉 ($2.5\text{mg}/\text{cm}^2$) 用量过高则电池的性能转差。适当增加碳粉层中憎水剂 (PTFE) 的含量, 增强其憎水性则电池性能提高。PTFE 含量至 25wt%时性能最佳, 而 PTFE 含量超过 25wt%后, 其性能下降。
- (五) 在阴极扩散层与催化剂层之间引入经疏水处理的碳粉薄层, 对提高电池的放电性能的作用不十分显著。当碳粉层的疏水性较弱或者碳粉用量过高时, 碳粉的加入反而会降低电池的放电性能。

第四章 液体进料 DMFC 催化活性层的结构优化

膜电极中催化剂层是燃料、氧化剂进行电化学反应的场所，它的组成和结构对燃料电池的放电性能至关重要。近十多年来人们对氢氧型 PEMFC 催化剂层进行的详细研究可以为 DMFC 的研究所借鉴。但是，液体进料的 DMFC 与氢 PEMFC 又有很大不同。首先，氢在阳极传递和氧化速度都非常快，阳极组成和结构对电池极化损失的影响较小^[133]。而甲醇在 Pt 上的氧化速度比氢慢了 3-4 个数量级^[134]，阳极极化成为电池电压损失的一个主要来源。因此对 DMFC 阳极结构必须进行全新的研究。其次，液体甲醇在粘度、扩散速度上与氢有数量级的差别，所以它们应当对催化剂层结构有不同的要求。另外，DMFC 中不可避免地存在甲醇穿透问题，从而为 DMFC 阴极的研究提出了新的课题。因此，研究适合液体进料 DMFC 特点的催化剂层是十分必要的。

许多学者在这方面进行了探索工作。Liu L 等人^[42]研究发现，当阳极 Pt-Ru/C 催化剂的载量超过 $0.5\text{mg Pt}/\text{cm}^2$ 时，继续增加催化剂用量并不能提高膜电极性能。其它文献报道的 DMFC 阴极和阳极的催化剂载量通常在 $1\sim 8\text{mg Pt}/\text{cm}^2$ ^[36-38] 之间。A.S. Arico 等人^[135]的研究结果表明，催化层结构形态优化对改善膜电极性能十分重要。以 Pt-Ru/C 为阳极催化剂的（载量为 $2\text{mg Pt}/\text{cm}^2$ ）膜电极，其催化剂层的 Nafion 含量为 33wt% 比 15wt% 时电池放电性能高，但如果用 Pt-Ru 黑作为阳极催化剂，Nafion 含量对电池性能的影响则相反。M. Hogarth 等人^[36]采用 PTFE、Nafion 溶液和催化剂均匀混合的方法制备膜电极，电池的峰功率密度仅为 $0.008\text{W}/\text{cm}^2$ 。但他们首先将聚四氟乙烯（PTFE）和催化剂混合制成电极（经过冷压和烧结工艺处理），然后在催化剂层表面刷上 Nafion 溶液，最后热压成膜电极，则电池的峰功率增大到 $0.079\text{W}/\text{cm}^2$ 。

本章中通过改变催化剂层的组成、孔结构、疏水与亲水特性，对膜电极进行了优化。采用电化学交流阻抗（EIS）法，从电池极化阻抗的角度分析了催化剂用量、Nafion 含量对膜电极性能的影响。

4.1 实验

4.1.1 试剂、材料及仪器

本研究中仍采用 Nafion115 膜、Pt/C 和 Pt-Ru/C 催化剂以及碳纸 1 作为膜电极的材料，它们的具体物理化学特性见 3.1 节。实验中采用 Du Pond 公司生产的

5wt% Nafion 溶液作为催化剂层的粘结剂和质子导体。PTFE 乳液购自天津第九塑料厂，浓度为 60 wt%。其它试剂均为分析醇。

所用实验仪器与 2.1 节相同。

4.1.2 膜电极的制备

制备膜电极时，用小烧杯称量一定量阳极催化剂，向其中加入 4mL 异丙醇溶液作为分散剂，超声分散 30min 后，添加 Nafion 溶液，再超声分散 30min，制成催化剂悬浮液 (ink)。将制备好的悬浮液在 50℃ 下挥发去分散剂至膏状；再采用常用的涂布方法，将其涂敷在碳纸表面并晾干；随后在表面刷上一薄层 Nafion 溶液，制得阳极。同时采用这一方法制备阴极。将这两片电极置于预处理过的质子交换膜（处理方法同 2.1 节）两侧，在 120℃、14.5MPa 下热压 120s，制得面积为 4cm² 的膜电极。

本章不作特殊说明时，均按此程序制备膜电极。

4.1.3 电池放电性能和电化学性能测试

将预备好的膜电极装入电池，采用与 3.1 节相同方法测定电池的放电性能。

为测量阳极阻抗，向阴极通入一定流量的氢气 (0.1Mpa)，作为参比电极和对电极，测得阳极和参比电极之间的阻抗。由于阳极与参比电极之间为 Nafion 膜，因此所测阻抗是阳极和质子交换膜的总阻抗。

对阳极完全相同而阴极不同的电池，其总阻抗的变化可归因于阴极阻抗的改变。本文采用电池总阻抗的变化来定性解释阴极催化剂载量、Nafion 含量对 DMFC 阻抗的影响。方法是在阴极侧通入氧气，调节负载大小使电池在一定的放电电流密度下放电，并测量电池在该电流密度下的阻抗。此阻抗实际上是电池与负载并联电路的阻抗^[136,137]。因此采用下式将测得的阻抗减去负载引起的阻抗则得到电池的阻抗^[136]。

$$Z_{cell} = 1 / \left(\frac{1}{Z_m} - \frac{1}{R} \right) \quad (4-1)$$

式中 Z_{cell} 为电池实际阻抗， Z_m 为实验测量的阻抗值， R 为负载的电阻。

有研究表明^[138]，DMFC 的 Nyquist 阻抗谱图的中频弧（频率在 ~1KHz 至 1Hz 之间）产生于电极反应极化。因此，本文阻抗测量采用频率为 1KHz-0.5Hz，以考察膜电极结构对电极反应的影响。

4.2 催化剂载量对膜电极性能的影响

阴极 Pt 载量 (为 $4\text{mg}/\text{cm}^2$) 一定而阳极 Pt-Ru/C 催化剂载量不同时, 电池稳态极化曲线示于图 4-1。可以看到, 阳极 Pt 载量从 $1\text{mg}/\text{cm}^2$ 增加到 $4\text{mg}/\text{cm}^2$ 时

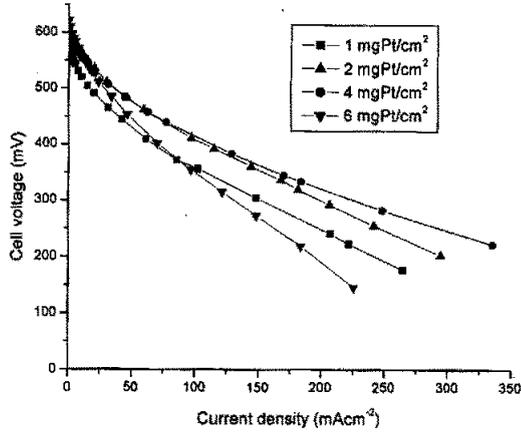


图 4-1 不同阳极 Pt 载量的电池性能。

Fig.4-1 The performances of DMFCs with different anode Pt loading.
Anode: Nafion 21.4wt%. Cathode: Pt $4\text{mg}/\text{cm}^2$, Nafion 35.3wt%.
Diffusion layer: carbon paper.

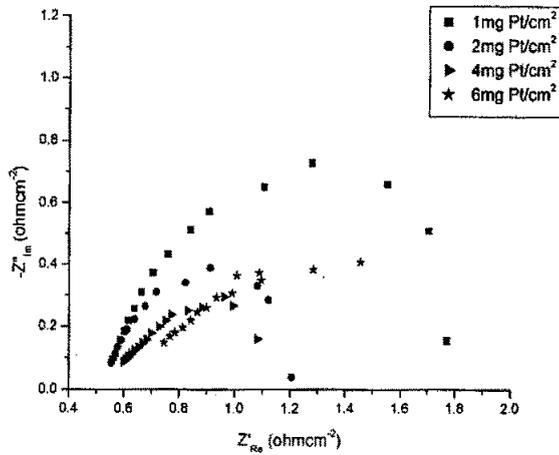


图 4-2 阳极催化剂载量不同时电池的交流阻抗谱。

Fig4-2 The impedance plots of DMFC anodes with different catalyst loading at 0.5V.

膜电极性能上升, Pt 载量增加到 6mgcm^{-2} 时膜电极性能下降。为了分析这一现象, 测量了电池在阳极电位为 0.5V 时的交流阻抗谱 (图 4-2)。在此电位下阳极甲醇既能发生氧化反应, 又不致因电位过高而引起 Ru 的溶解^[127]。从图中可以看出, 随着催化剂载量由 1mgPt/cm^2 增大到 4mgPt/cm^2 , 阻抗弧的右端逐渐左移, 圆弧直径减小; 继续提高催化剂载量, 圆弧的曲率半径重新变大。研究表明^[138], 实验频率范围内, DMFC 阳极交流阻抗谱图中圆弧直径的大小, 对应于电极电化学反应阻抗的大小反映了阳极活化极化的强弱。因此, 图 4-2 的结果说明, 电池的活化极化随着催化剂载量增大先逐渐减小然后又增大。图 4-2 还显示, 随催化剂用量增加圆弧高频端 (左端) 有向直线转化的趋势。这表明阳极扩散阻抗在不断增大^[139], 即电池阳极的浓度极化加重。所以, 图 4-1 的实验结果可以解释为, 催化剂量增加一方面增大了甲醇氧化反应面积, 减小了阳极活化极化阻抗, 使相同电压下电池放电电流密度增大; 另一方面, 催化剂层厚度增加会使靠近扩散层处的甲醇氧化反应因质子电阻增加而受阻导致电池放电性能下降。

采用碳布 1 作为膜电极的扩散层, 重新制备阳极催化剂载量不同的膜电极, 并测定其放电性能, 结果如图 4-3 所示。比较该图和图 4-2 的结果可以看出, 采用碳布 1 和碳纸作为膜电极扩散层时电池放电性能随催化剂载量的变化规律相同。另外, 由于碳布的传质阻力高于碳纸, 所以一方面采用碳布扩散层的各电池性能均变差; 另一方面阳极催化剂载量导致电池性能的差别不如图 4-2 显著。

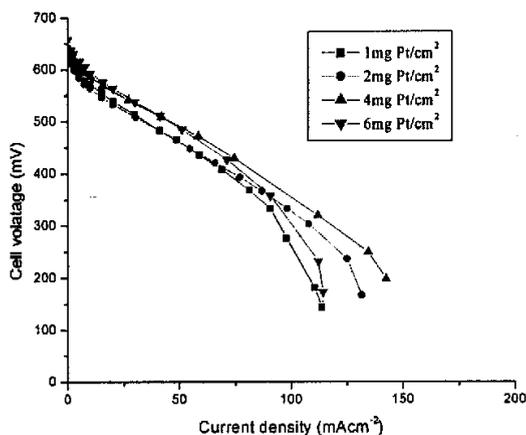


图 4-3 不同阳极 Pt 载量的电池性能。

Fig.4-3 The performances of DMFCs with different anode Pt loading.
Anode: Nafion 21.4wt%. Cathode: Pt 2mg/cm^2 , Nafion 35.3wt%.
Diffusion layer: carbon cloth.

图 4-4 显示了阳极催化剂用量为 $4\text{mgPt}/\text{cm}^2$ 时不同阴极催化剂载量下电池的极化特性。由图可见，阴极催化剂载量从 $1\text{mg Pt}/\text{cm}^2$ 增加到 $4\text{mg Pt}/\text{cm}^2$ ，电池放电性能变化不大，继续增加载量到 $6\text{mgPt}/\text{cm}^2$ 时，电池性能反而稍有下降。DMFC 在 $250\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下的阻抗图如图 4-5 所示（膜电极组成同图 4-4）。可以看出，Pt 载量在 $1\sim 4\text{mg}/\text{cm}^2$ 之间，电池阻抗图基本相同。这是因为虽然增加催化剂的用量可以提高氧还原反应的面积，但催化剂层靠近质子交换膜处质子

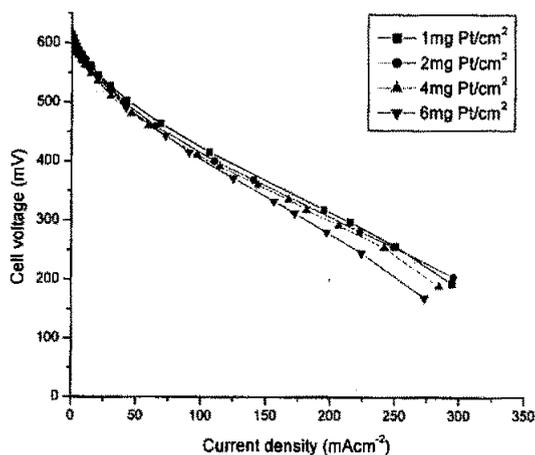


图 4-4 不同阴极 Pt 载量下的电池性能。

Fig.4-4 The performances of DMFCs with different cathode Pt loading.
Anode: Pt $4\text{mg}/\text{cm}^2$, Nafion 21.4wt%. Cathode: Nafion 21.4wt%.

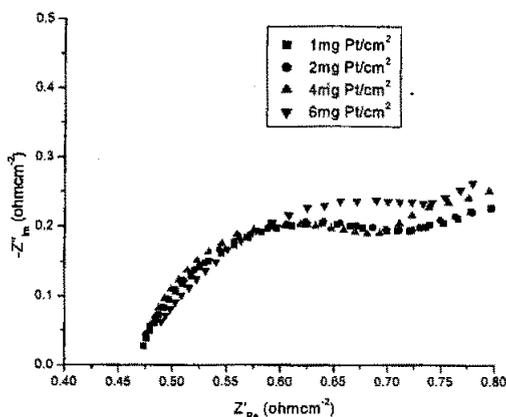


图 4-5. 阴极催化剂载量不同时 DMFC 的交流阻抗谱图

Fig4-5. The impedance plots of DMFC with different catalyst loading in DMFC's cathode at $250\text{mA}/\text{cm}^2$.

电流密度较高,使阴极电化学过电位主要由此处的催化剂层决定而远离膜的催化剂层对过电位的影响较小(见 5.4 节)。因此,催化剂的用量提高相当于增加了远离膜的催化剂层厚度,只能使阴极的过电位略有降低,电池性能稍有提高,但不会显著。与此同时,催化剂层厚度的逐渐增加,反而会增大催化剂层中氧气、水以及质子和电子的传递阻力。由上文可知,阴极极化阻抗随这些传递阻力的增加而增大。阻力增大将抵消部分活性面积增加带来的好处。从图 4-4 还可以看出,电催化剂层 Pt 载量为 $6\text{mg}/\text{cm}^2$ 时,阻抗圆弧的直径最大,阴极活化极化最严重,说明此时传递阻力因素与活性面积因素相比,前者对电池性能的影响更明显。

4.3 催化剂层 Nafion 含量的影响

DMFC 膜电极的催化剂层内, Nafion 聚合物和固相催化剂的微观结构可以用团聚体 (agglomerate) 模型来描述^[140]。根据这一模型, 电池催化剂层是由一些结构相同的团聚体和与它相邻的孔隙组成。在团聚体内, 碳载催化剂颗粒附聚成一小团, 小团外面被一层 Nafion 薄膜包裹。图 4-6 是催化剂层团聚体结构示意图。

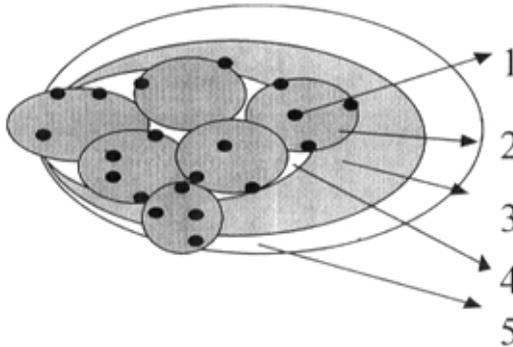


图 4-6 DMFC 催化剂层的微观结构示意图。

Fig4-6. Microscopic sketch of a DMFC catalyst layer.

- 1: 金属催化剂颗粒; 2: 碳载体; 3: Nafion 聚合物; 4: 团聚体内部孔隙;
- 5: 催化剂层团聚体之间的孔隙。

根据团聚体模型, DMFC 催化剂层的电极过程应包括如下物理和化学步骤。阳极甲醇和水通过孔隙传递至团聚体表面, 然后扩散进入团聚体内部, 在催化剂作用下进行电化学反应。反应产生的质子通过 Nafion 膜迁移至阴极, 电子依次由催化剂、碳载体、扩散层、流场板、外电路到达阴极。在阴极, 电子则按相反方向传导至催化剂表面, 质子由阳极通过 Nafion 膜迁移至 Pt 表面。团间孔隙中的氧气首先溶解在 Nafion 中, 再向团聚体内部扩散至催化剂表面后与 H^+ 、电子

一起反应生成水。

由此可见，无论阳极还是阴极催化剂层内，只有与 Nafion 聚合物和反应物相接触的催化剂才具有催化活性。因而为增大催化剂层有效比表面积，应该加入足够量的 Nafion。但是，过度增加 Nafion 的含量也有不利的方面。首先 Nafion 的用量过大，聚合物可能将部分催化剂完全包裹，使它们不能与其它催化剂形成电子通路，而失去催化作用。其次，团聚体表面 Nafion 聚合物层厚度增加，必然使反应物和产物在聚合物层内的传递阻力增大，导致电极放电性能下降。因此催化活性层应有适宜的 Nafion 含量。

图 4-7 比较了阳极催化剂层 (Pt 载量为 $4\text{mg}/\text{cm}^2$) Nafion 含量对电池放电性能的影响。当 Nafion 含量从 12.0 wt% 增加到 45.0 wt% 时，整个电流密度范围内，电池的放电电压提高。继续增加 Nafion 用量至 52.2wt% 时，电池电压下降。电池阳极 (包括膜) 在 0.5mV 时的阻抗谱图 (图 4-8) 表明，随着 Nafion 含量从 12.0% 增加到 45.0%，阳极阻抗圆弧直径减小。这一方面是由于在催化活性相同的条件下，因催化剂层 Nafion 含量提高使阳极活性比表面积增加，从而使阳极活化极化减小。另一方面由于 Nafion 含量增大还提高了催化剂层的质子电导率，使电池的欧姆电阻减小。但图 4-8 显示，Nafion 含量继续提高，圆弧直径则显著增大，对应地电池性能下降。所以阳极 Nafion 的最佳含量为 45.0%。

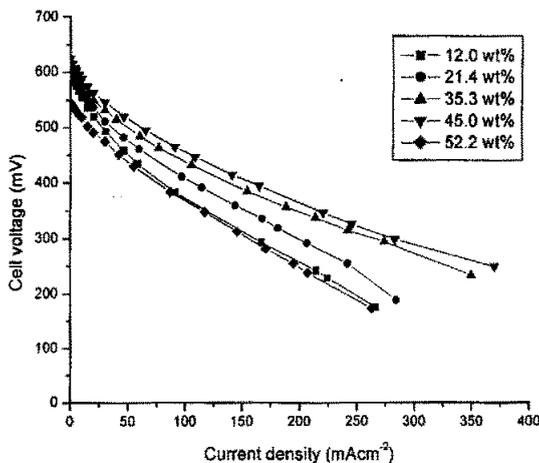


图 4-7 不同阳极 Nafion 含量下的 DMFC 性能

Fig.4-7 The performances of DMFCs with different anode Nafion loading. Anode: Pt $4\text{mg}/\text{cm}^2$. Cathode: Pt $4\text{mg}/\text{cm}^2$, Nafion 35.3wt%.

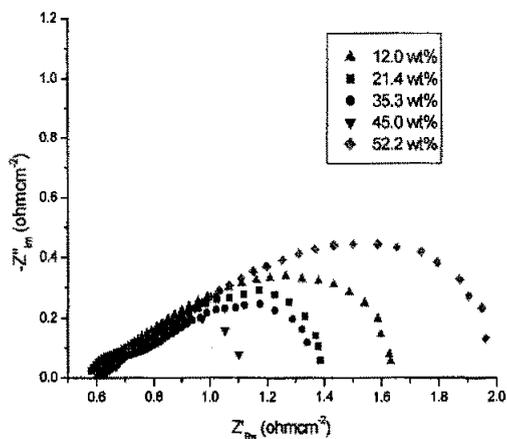


图 4-8. 0.5V 下 Nafion 含量对阳极阻抗的影响。

Fig.4-8 The impedance plots of DMFC anodes with different Nafion loading at 0.5V. Anode: Pt $4\text{mg}/\text{cm}^2$. Cathode: Pt $4\text{mg}/\text{cm}^2$, Nafion 35.3wt%.

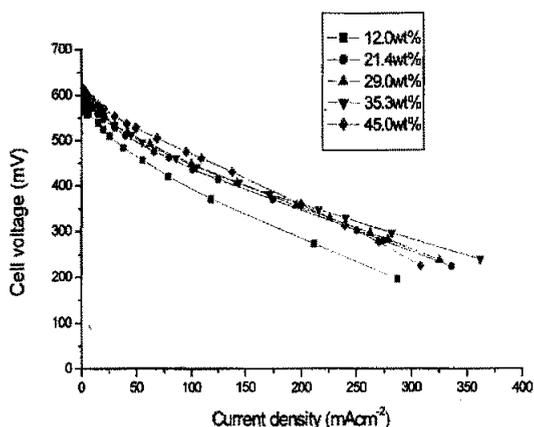


图 4-9 不同阴极 Nafion 含量下的 DMFC 性能。

Fig.4-9 The performances of DMFCs with different cathode Pt loading. Cathode: Pt $4\text{mg}/\text{cm}^2$. Anode: Pt $4\text{mg}/\text{cm}^2$, Nafion 45.0wt%.

阴极催化剂层 (Pt 载量为 $4\text{mg}/\text{cm}^2$) Nafion 含量对 DMFC 极化行为的影响如图 4-9 所示。催化剂层内 Nafion 含量为 12.0wt% 时, 电池的性能最差。Nafion 含量由 21.4wt% 提高到 35.3wt% 时, 电池放电电压略有提高。当 Nafion 含量增加到 45.0wt% 时, 电池在较低的放电电流密度区获得了最高性能, 而在较高的电流密

度区性能下降。电池在放电电流为 $250\text{mA}/\text{cm}^2$ 时的阻抗谱图(4-10)显示, 阴极聚合物含量从 $12\text{wt}\%$ 增加到 $35.3\text{wt}\%$ 时, 阻抗圆弧的直径逐渐减小。这表明阴极反应极化减小, 这是催化剂团簇内 Pt 与 Nafion 的接触界面增大的结果。当 Nafion 含量达到 $45.0\text{wt}\%$ 时, DMFC 阻抗图为一接近 45° 的直线。这说明 DMFC 阴极氧的浓差极化更为严重^[139]。由于氧在 Nafion 中的扩散速率较低, 过量的 Nafion 增加了 Pt 催化剂表面聚合物的厚度, 使 O_2 需要通过的扩散距离延长, 传质阻力增大, 使电池性能下降。简而言之, 阴极 Nafion 的最佳用量受到催化剂层有效比表面积和氧扩散的共同控制。

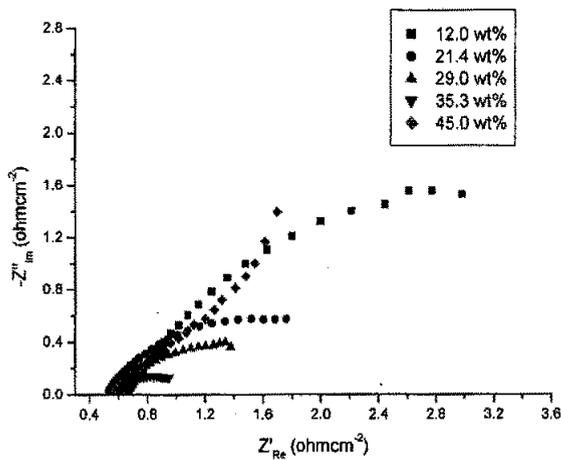


图 4-10. 阴极 Nafion 含量对电池阻抗的影响。

Fig.4-10. The impedance plots of DMFC with different Nafion loading in DMFC's cathode at $250\text{mA}/\text{cm}^2$. Cathode: Pt $4\text{mg}/\text{cm}^2$. Anode: Pt $4\text{mg}/\text{cm}^2$, Nafion $21.4\text{wt}\%$.

文献[140-142]报道了 PEMFC 氧电极的 Nafion 最优含量, 结果列于表 4-1。对比表 4-1 和本研究结果可以看出, DMFC 阴极催化剂层 Nafion 的最优含量($35.3\text{wt}\%$) 与 PEMFC 相差不多。

表 4-1. 不同研究者所得氧电极 Nafion 最优含量的比较。

Table4-1. A comparison of optimum Nafion loading form different works.

研究者	Pt 载量 (mg/cm^2)	Pt/C 中 Pt 含量 ($\text{wt}\%$)	Nafion 最优含量 ($\text{wt}\%$)	文献
Y. Uchida	0.5	25	33	140
E.A. Ticianelli	0.4	10	36	141
E. Antolini	0.2	20	40	142

4.4 催化活性层中 PTFE 添加剂的影响

在研究氢氧型聚合物膜燃料电池时,人们发现在催化活性层中加入聚四氟乙烯 (PTFE) 添加剂能够增大阴极催化剂层的孔径,增加疏水通道,改善气体的传递,使电池的放电性能提高^[143]。对液体进料的 DMFC 催化活性层中是否应加入疏水性的添加剂,目前还没有文献进行过比较研究。由于 DMFC 阳极的电化学反应和流体特性与氢氧型 PEMFC 的阳极有显著区别,我们将着重研究疏水性 PTFE 作为阳极催化剂层添加剂对电池性能的影响。

阳极催化剂层加入 PTFE 的膜电极的制备方法与 4.1.2 节的方法基本相同。但在制得催化剂悬浮液后,还需向其中加入计量的 PTFE 并超声分散 30min。然后仍按此节的方法进行去除分散剂、涂布、热压,制得膜电极。

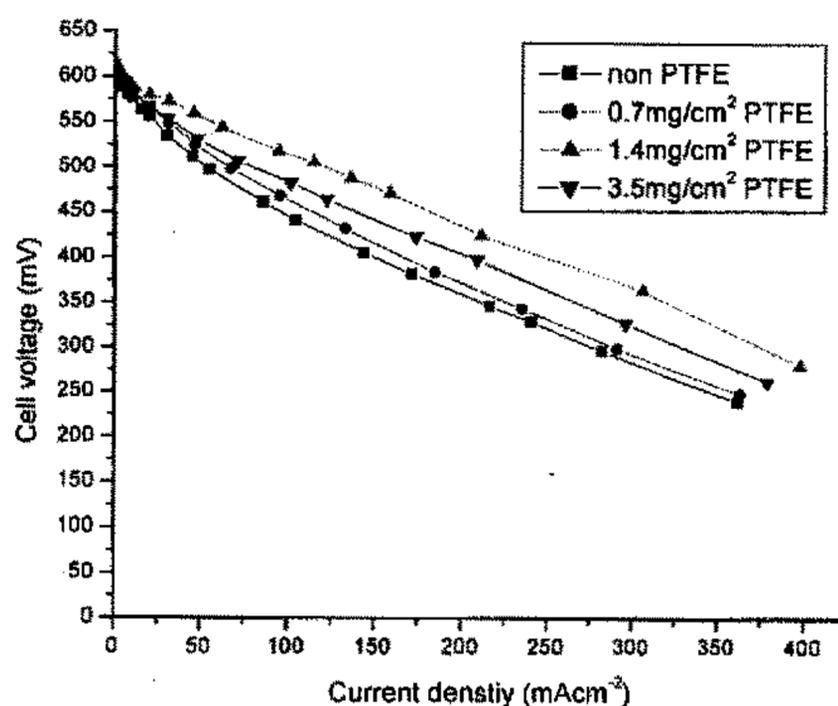


图 4-11 阳极催化剂层 PTFE 含量对电池性能的影响。

Fig.4-11. Effect of the amount of PTFE in the anodic catalyst layer on the performance of DMFC. Anode: Pt 4mg/cm², Nafion 45.0wt%, Cathode: Pt 4mg/cm², Nafion 35.3wt%.

阳极催化剂层加入 PTFE 对电池放电性能的影响如图 4-11 所示。可以看到,添加 PTFE 后电池性能显著提高。对该现象试作如下解释。

DMFC 催化剂层一般具有两种类型的孔^[140],分别为一次孔(primary pores)和二次孔(secondary pores,也称大孔)。一次孔由团聚体内部碳载催化剂颗粒间隙构成。二次孔是团聚体之间形成的孔,是物质传递的主要通道。在催化剂层团聚体内,包裹在催化剂表面的 Nafion 聚合物含有大量-SO₃H 基团,具有很强亲水性,因而催化剂层的二次孔道的孔壁也具有很强的亲水性。水和甲醇很容易充

满这样孔道，在孔道内甲醇等物质主要以扩散方式进行传递^[118]。对阳极的反应产物 CO_2 而言，如果孔道被甲醇水溶液充满，那么它必须溶解于水中才能通过扩散作用传递至扩散层。但 CO_2 在水中的溶解度不高（常压下 60°C 时每克水中可溶解 0.576mg 的 CO_2 ^[144]）。因此当放电电流密度较高时， CO_2 主要呈气态存在于催化剂层的二次孔中，而不能及时排出。当 CO_2 逐渐积累达到一定压力后，便将孔中的液体顶出，以气体状态直接排出催化剂层。所以电池放电过程中，有部分区域被 CO_2 气体占据，而使甲醇水溶液不能与催化剂接触，尤其是远离扩散层而靠近 Nafion 膜的区域， CO_2 气体排出需要克服的阻力更大。被 CO_2 占据的这种区域愈多，阳极的活性比表面积就愈小，电池的放电性能也就愈差。当 PTFE 加入以后，阳极催化剂层中可以形成一些疏水通道供二氧化碳从电极催化剂层逸出，使阳极甲醇氧化反应的活性表面不被积累的 CO_2 占据。

从图 4-11 还可以看到，并非 PTFE 的用量越大电池的性能就越高。这是因为，虽然增加 PTFE 的含量可以增加疏水通道改善电池性能，但同时也有不利的一面。第一，PTFE 的含量增加，会减少用于甲醇水溶液扩散的亲水通道；第二，在制备催化剂浆料过程中，部分催化剂有可能被 PTFE 粘结或阻碍，不能与 Nafion 接触，由于 PTFE 不能导质子，这些催化剂将失去电催化作用。PTFE 含量增大，它粘结催化剂表面的几率就增加，失去活性的金属催化剂自然增多。第三，根据渗流理论，催化剂层非导体相体积越大，体系电导率越低。PTFE 既非电子导体也非离子导体，因而 PTFE 含量增大，催化剂层的电子电导和离子电导均下降。

4.5 增大催化剂层孔隙率对电池放电性能的影响

受上一节研究结果的启发，可以想到，如果采用适当方法增加 DMFC 催化剂层中传质通道的总量或者扩大通道的直径，那么也可能会减小催化剂层的传递阻力，使电池性能得到改善。因此，我们在制备膜电极的过程中，向催化剂层中引入一定量的造孔剂，以提高催化剂层的孔隙率。具体方法是：首先按第 4.1.2 节的方法制得催化剂悬浮液，再向其中加入计量的造孔剂，超声分散 30min。然后仍采用此节的方法进行去除分散剂、涂布、热压等，制得膜电极。之后，将其放入 0.1mol/L 的 H_2SO_4 水溶液中浸泡 24h，以去除催化剂层中的造孔剂和金属阳离子等杂质。然后用大量去离子水反复浸泡、洗涤 4 次，以去除残余的 H_2SO_4 。

本文第 2.3.3 节的研究和分析表明，膜电极经过稀 H_2SO_4 溶液处理和去离子水洗涤后，电池可以比较快速地获得最佳性能，但 H_2SO_4 处理对电池的最终放电性能几乎没有影响。所以，本节的研究中，各电池经过活化到达最佳放电状态后其性能的不同是由催化剂层造孔引起的。

4.5.1 造孔剂的种类

分别采用三种碳酸盐 NH_3HCO_3 、 NaHCO_3 和 CaCO_3 作为阳极造孔剂制备膜电极，并测试电池的放电性能，结果见图 4-12。采用 NaHCO_3 对膜电极进行造孔后电池的放电性能明显提高。与我们当初的设想一样，造孔剂使阳极催化剂层的孔隙率增大，改善了膜电极阳极的甲醇和二氧化碳的传递，因而电池在较高电流密度放电时催化剂层内 CO_2 气体积累量减小，降低了阳极活化极化和浓差极化过电位，提高了电池的放电性能。从图中还可以看出，采用 NH_3HCO_3 作为造孔剂对电池性能影响不显著。这可能是由于在制备催化剂膏体过程中， NH_3HCO_3 受热分解（ 60°C 升华^[145]）成 CO_2 和 NH_3 ，因而大部分未起造孔作用。相对而言 NaHCO_3 的分解温度较高（ 100°C 生成 Na_2CO_3 ^[145]），所以 NaHCO_3 主要在膜电极热压过程中分解。气体排出催化剂层时可能形成孔道，而且生成的 Na_2CO_3 固体也会占据一定的体积，溶解以后对催化剂层起到了造孔作用。所以采用 NaHCO_3 造孔时催化剂层孔隙率较高，效果更明显。图 4-12 结果显示，采用 CaCO_3 对膜电极进行造孔后，在整个电流密度区域，电池的放电性能均变差。造成这一现象的原因可能是，在 H_2SO_4 去除造孔剂过程中， CaCO_3 与 H_2SO_4 反应生成了微溶的 CaSO_4 ，并沉积在孔内没有起到造孔效果，反而增加了催化剂层的甲醇和 CO_2 的传递阻力。同时， CaSO_4 还可能吸着在催化剂层团聚体的表面阻碍团聚体与孔内物质的传递，使催化剂层的质子传递阻力增加。

由于阳极催化剂层的物料传递与其厚度密切相关，因此当催化剂层厚度改变

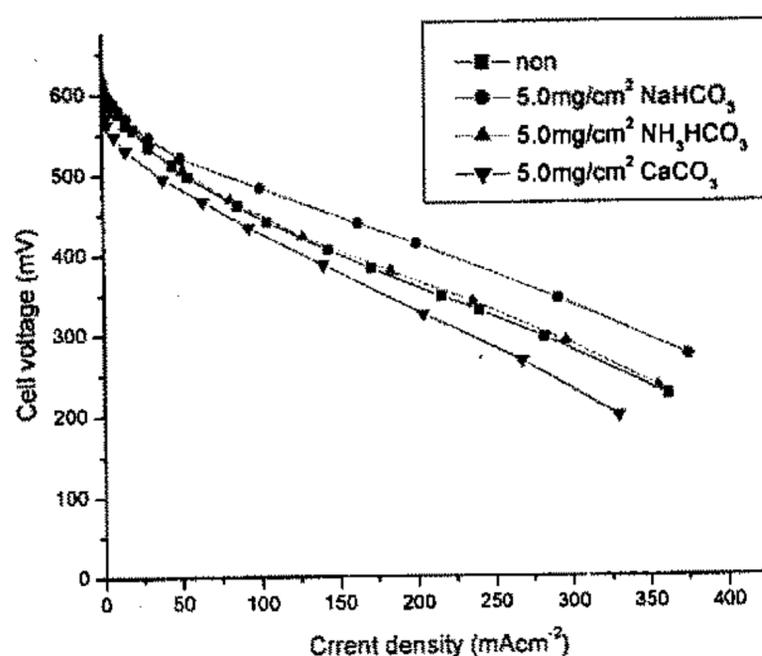


图 4-12 阳极造孔剂不同时电池的 I-V 曲线。

Fig4-12. I-V curves of DMFCs with anode catalyst layers modified by different pore-maker. Anode: Pt $4\text{mg}/\text{cm}^2$, Nafion 45.0wt%, Cathode: Pt $4\text{mg}/\text{cm}^2$, Nafion 35.3wt%.

时,造孔剂的作用如何是我们所关心的。我们分别将阳极和阴极催化剂的用量减少到 2mg Pt/cm^2 ,即催化剂层的厚度变为原来的一半,所用造孔剂 NaHCO_3 和 CaCO_3 的量也同时减半,制备了膜电极。所测电池的放电性能曲线示于图 4-13。

由图可见,随着催化剂层厚度的减小,通过造孔来提高电池性能的效果变差。但由于催化剂用量过低时 DMFC 的放电性能一般较差,为了保证电池具有较高的性能,人们常常不得不多用催化剂,目前 DMFC 的催化剂用量比 PEMFC 就高出近 1 个数量级,以致催化剂层的厚度加大。所以,采用造孔的方法来提高 DMFC 性能是有意义的。

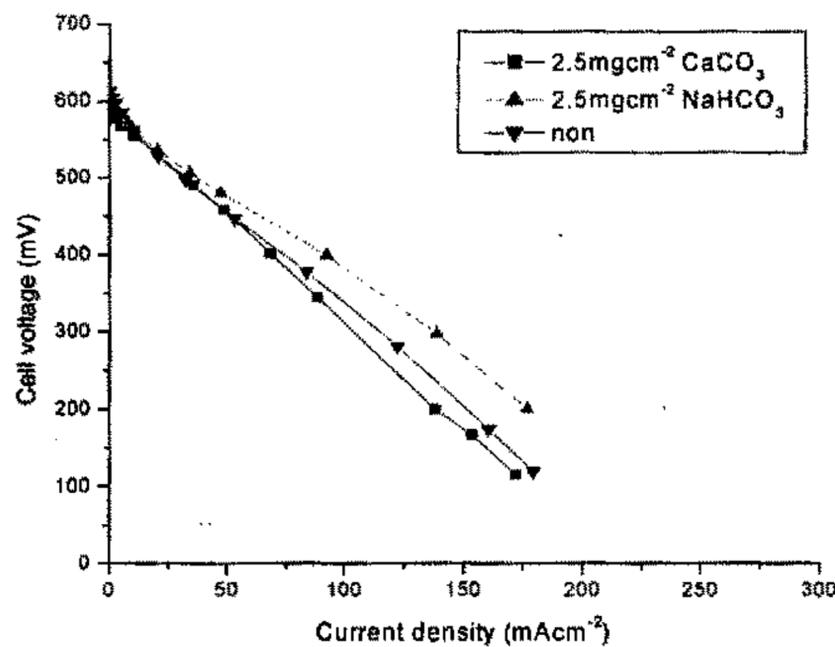


图 4-13 阳极催化剂载量较低时造孔剂对电池性能的影响。

Fig4-13. Effect of pore-makers on the performance of DMFCs with lower anode catalyst loading. Anode: Pt 2mg/cm^2 , Nafion 45.0wt%, Cathode: Pt 2mg/cm^2 , Nafion 35.3wt%.

4.5.2 阳极造孔剂的用量

图 4-14 比较了阳极催化剂层 NaHCO_3 造孔剂用量不同时电池的放电性能。从图中可以清楚地看到,当 NaHCO_3 的用量在 $2.5\sim 5.0\text{mg/cm}^2$ 之间时,电池的性能较未使用造孔剂时有显著提高而程度基本相同。用量增大到 7.5mg/cm^2 时电池性能有所下降,但仍比未使用造孔剂的电池高。因此, NaHCO_3 造孔剂的用量不应过高。

阳极孔隙率提高对阳极极化既有有利的一面,也有不利的方面。催化剂层孔隙率提高,使得更多的孔道可以用来传递甲醇和二氧化碳,减轻 CO_2 在催化剂层的积累,同时也可以减小甲醇在催化剂层中的扩散阻力,减轻阳极浓度极化。

但是，催化剂层 Nafion 用量不变时，孔隙率提高，必然使 Nafion 在催化剂层中的体积分率降低。而 Nafion 体积分率下降造成阳极有效电导率降低，电池的欧姆极化损失增加。通过调节造孔剂的用量，我们可以改变催化剂层孔隙率的大小，找到一个最佳值。

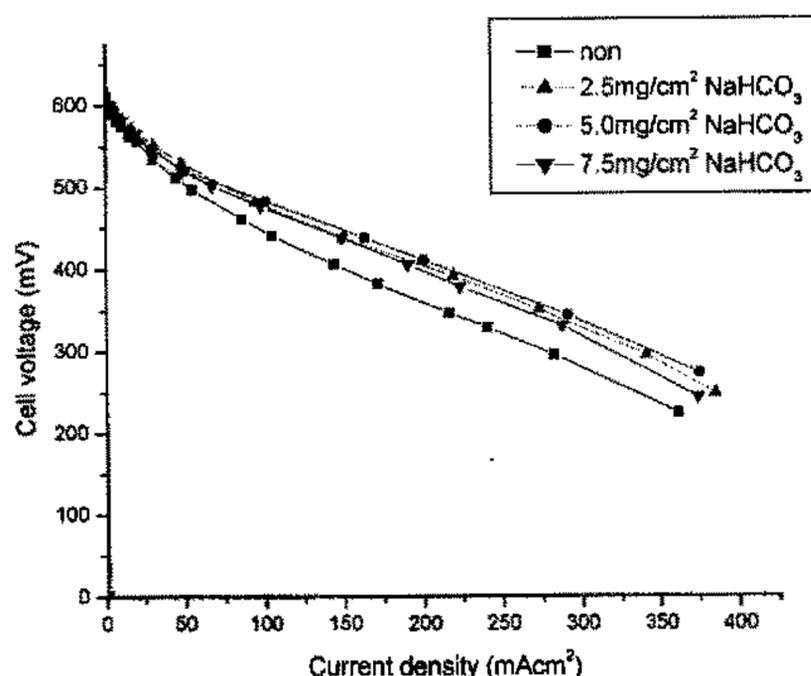


图 4-14. 造孔剂用量对膜电极性能的影响。

Fig 4-14. Influence of the amount of pore-maker on the performance of DMFC. Anode: Pt 4mg/cm², Nafion 45.0wt%, Cathode: Pt 4mg/cm², Nafion 35.3wt%.

上一节中，我们发现造孔效果受催化层厚度的影响。那么催化剂层 Nafion 含量不同时，造孔剂的效果又如何呢？为回答这一问题，考察了阳极和阴极催化剂载量为 4mg Pt/cm²，Nafion 含量为 21.4 wt%（不计造孔剂），造孔剂 NaHCO₃ 的用量分别为 2.5mg/cm²，5.0mg/cm²，7.5mg/cm² 时电池的放电性能，结果示于图 4-15。

由图可见，当造孔剂 NaHCO₃ 的用量为 2.5mg/cm² 时，电池性能与未使用造孔剂时的电池性能相当，而随着 NaHCO₃ 的用量增加膜电极的性能变差。对比图 4-15 和图 4-14（Nafion 的含量最优）的结果可见，造孔剂的作用与 DMFC 阳极催化活性层中 Nafion 的含量相关。Nafion 含量较高时提高孔隙率更为有效。这可能是因为，此时催化剂团簇表面的 Nafion 膜较厚，在膜电极的热压过程中，Nafion 聚合物容易被挤压进二次孔中，加入造孔剂则可以提高阳极催化剂层的孔隙率，从而有利于进行传质和改善电池性能。而 Nafion 含量较低时，催化剂团簇表面的 Nafion 膜较薄，因而进入二次孔的 Nafion 较少，二次孔保存较完好。加入少量的造孔剂时，孔隙率的变化较小，电池性能变化就不大；而造孔剂的加

入量过大时催化剂层的电导率下降，阳极极化损失增加。

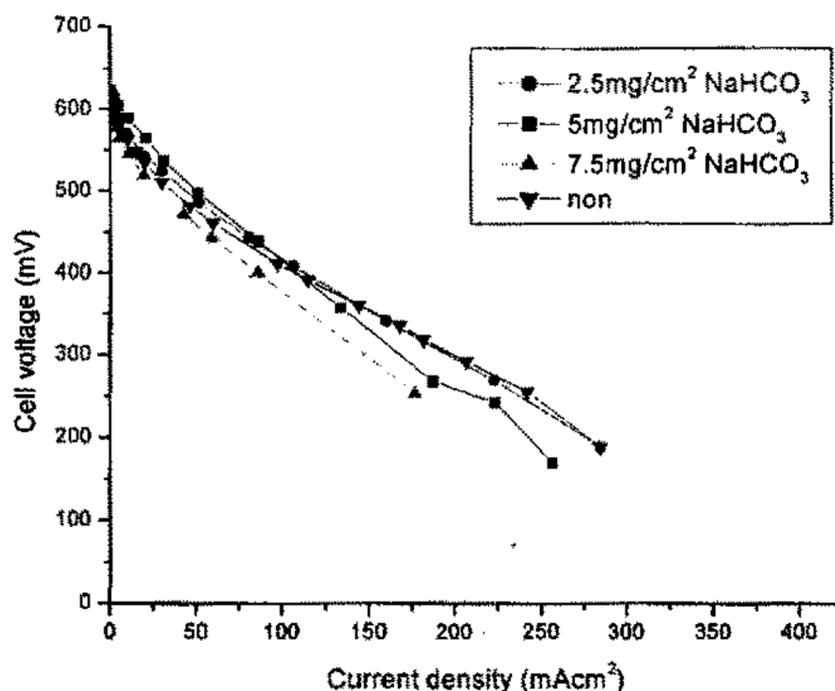


图 4-15. 低 Nafion 含量 DMFC 中阳极造孔剂的作用。

Fig 4-15. Influence of the amount of pore-maker on the performance of DMFC with lower anode catalyst. Anode: Pt 4mg/cm², Nafion 21.4wt%, Cathode: Pt 4mg/cm², Nafion 21.4wt%.

4.5.3 阴极催化剂层的造孔

对 DMFC 阴极催化剂层进行造孔后，电池的放电性能示于图 4-16。可以看出，NaHCO₃ 的用量为 2.5mg/cm² 时，在整个放电电流密度范围内电池电压均略有提高。用量增加到 7.5mg/cm² 时，电压反而有所降低。总体来说，效果不如提高阳极催化剂层孔隙率对电池性能的影响显著。根据第 3.4 节的分析，电池阴极有部分水以液体状态存在于催化剂层中。这部分水汽化进入气相，通过扩散层排出阴极。所以，造孔后催化剂层的孔隙率提高，使液体水与气体的接触界面增加，就会促进水的传递，使催化剂层孔内液体水的积累量减少。但孔隙率的增加也会导致催化剂层的有效电导率降低，增加电池的电压损失。

对比图 4-14 和 4-16 的实验结果，还可以看到，虽然对阴极和阳极催化剂层造孔都能在一定程度上改善电池的性能，但显然前者的效果比后者差得多。这可能是因为 DMFC 阴极的性能相对较好，而电池性能的控制因素主要在阳极。因此电池性能对阳极的改善更为敏感。所以，孔隙率的大小对阳极比对阴极的影响显著。

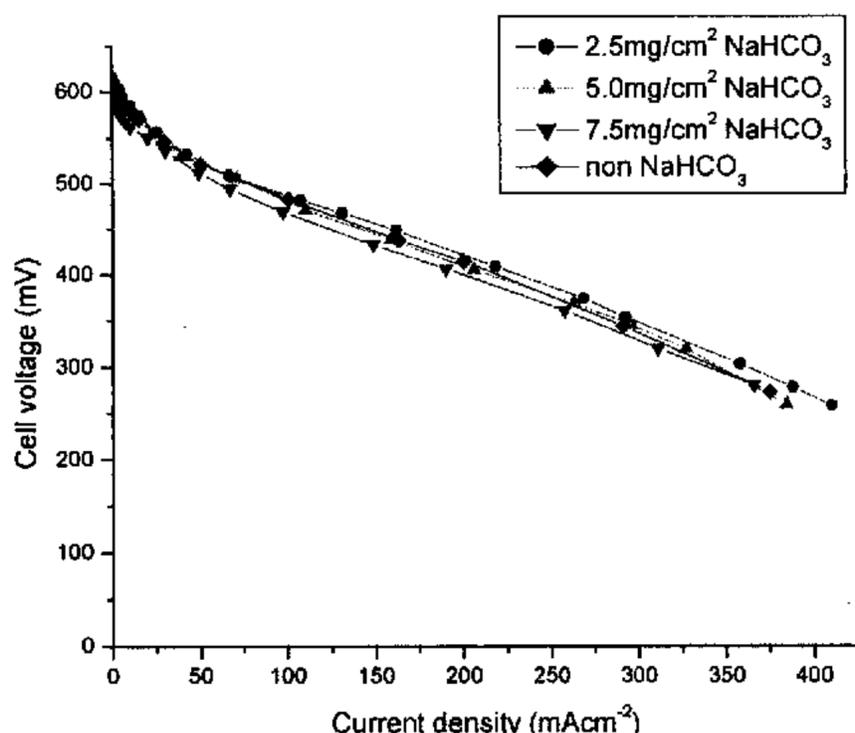


图 4-16. 阴极催化剂层的造孔剂用量不同时电池的 I-V 性能曲线。
Fig 4-16. I-V curves of DMFCs with catalyst layers modified by various amount of pore-maker in the cathode load. Anode: Pt 4mg/cm², Nafion 45.0wt%, Cathode: Pt 4mg/cm², Nafion 35.3wt%.

4.6 本章小结

- (一) DMFC 催化剂载量对催化剂层活性比表面积以及反应物和产物的传质十分重要。当阳极载量由 1mg Pt/cm² 提高到 4 mg Pt/cm² 时, 电池性能达到最优值, 继续提高至 6 mg Pt/cm² 时, 电池性能下降。阴极催化剂载量在 1~4mg Pt/cm² 之间时电池的性能相差不大, 但载量为 6 mg Pt/cm² 时, 电池放电性能有所降低。
- (二) DMFC 催化剂层中 Nafion 含量对电池性能的影响十分显著。提高 Nafion 含量可以增加电极的活性比表面积, 同时增加催化剂层的有效电导率。但 Nafion 含量过高会增加催化剂层的传递阻力以及封闭电子传递通道。因此, DMFC 阳极和阴极的 Nafion 最优含量分别为 45.0%和 35.3%。
- (三) DMFC 阳极 CO₂ 气体在催化剂层的滞留会严重降低电池的性能。在阳极催化剂层添加聚四氟乙烯(PTFE)构造疏水性的气体传递通道, 可以较明显地提高电池的放电性能。
- (四) 在 DMFC 阳极催化剂层添加适当的造孔剂提高了催化剂层的孔隙率, 促进了阳极物质传递, 显著地提高了电池性能。NaHCO₃ 是一种较为

理想的造孔剂。 NH_3HCO_3 的造孔效果不太显著。不溶性的碳酸盐 CaCO_3 因为能与 H_2SO_4 生成微溶的 CaSO_4 , 不适合作为造孔剂使用。采用 NaHCO_3 对阳极催化剂层进行造孔时, 其适宜用量为 5.0 mg/cm^2 。

第五章 液体进料 DMFC 的理论模型

建立合理的膜电极数学模型，模拟 DMFC 的放电电流—电压行为是 DMFC 理论研究的重要内容。它可以帮助人们更深入地理解膜电极内发生的物理化学过程，解释电极极化现象，从而促进高性能膜电极的研制工作。

近几年来，人们在 DMFC 理论模型方面做了大量的工作（见第一章）。模型中研究者们分别考虑了扩散层和催化剂层的传质过程、电极反应动力学、操作因素对电池性能的影响。部分研究者还考虑了甲醇穿透现象对电池性能的影响。但是，目前还没有一个模型全面考虑过上述因素。而且对甲醇穿透与电池性能的关系的描述，以往主要依靠实验和经验参数而非物理定律。所以，有必要进一步从理论上研究甲醇穿透对电极性能的影响。

为了更精确地描述 DMFC 的 I—V 特性，我们建立了一个更为完整的电池放电电流—电压模型。其中尽量全面地考虑膜电极阴极和阳极的扩散层、催化活性层、电解质膜的传质特性和催化活性层内电荷转移特性对 DMFC 放电性能的影响，以及甲醇穿透引起的 DMFC 阴极过电位（穿透过电位）与电池的操作条件和膜的阻醇性能之间的关系。希望这不仅可以为优化膜电极结构和电池的操作条件提供理论依据，而且可以给 DMFC 新型电解质膜的研究提供帮助。

5.1 理论模型的建立

模拟 DMFC 膜电极的结构示意图于图 5-1。膜电极从左向右依次由阳极扩散层

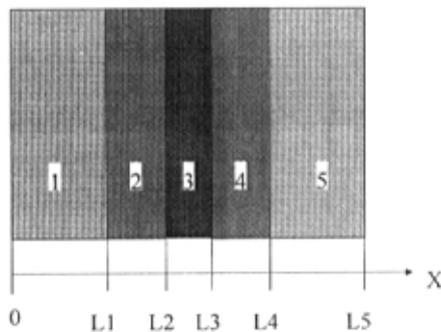


图 5-1.模拟 DMFC 膜电极的区域示意图。

Fig5-1. Sketch of MEA regions in model DMFC.

1-阳极扩散层；2-阳极催化剂层；3-质子交换膜；4-阴极催化剂层；5-阴极扩散层。

和催化剂层、Nafion 膜、阴极催化剂层和扩散层组成。催化活性层用团聚物 (agglomerate)模型来描述。为了便于数学处理,我们将催化剂层的团聚体与其相邻的大孔抽象为图 5-2 所示的结构单元。

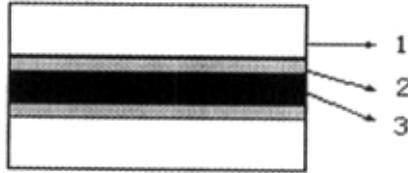


图 5-2 DMFC 催化剂层的微观结构示意图。

Fig5-2. Sketch of the idealized microscopic structure of the catalyst layer in DMFC.

1: 催化剂层团聚体之间的孔隙; 2: Nafion 聚合物薄膜; 3: 碳载催化剂。

本模型沿膜电极厚度方向,即 x 轴,定义模型方程,并采用下列假设:

- (1) 电池处于稳态操作;
- (2) 阳极 CO_2 气体不影响扩散层和催化剂层内甲醇水溶液的传质过程;
- (3) 阳极甲醇水溶液扩散至催化剂层大孔后必须经过 Nafion 薄膜(图 5-2)传递至催化剂表面,才能发生电化学反应;
- (4) 甲醇的进料浓度($\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}\leq 3\text{mol/L}:55\text{mol/L}$)较低,因此阳极反应和传质过程引起的甲醇水溶液密度的变化可以忽略不计;
- (5) 电解质膜处于完全润湿状态;
- (6) 在阴极催化剂层,由于大孔的孔径足够大,因而与体相扩散相比,气体的 Knudsen 扩散不重要;
- (7) 阴极催化剂层内,甲醇与氧只发生电化学反应,并形成内部电流;
- (8) 阴极水不影响氧气和二氧化碳的传递;
- (9) 由于团聚体内 Nafion 薄膜的厚度 ($\sim 0.08\mu\text{m}$ ^[161]) 比催化剂层厚度 ($\sim 200\mu\text{m}$) 小 3 个数量级,因此催化剂层中甲醇(或氧)在 Nafion 薄膜内沿 x 方向的传递通量与垂直于 Nafion 薄膜方向相比可以忽略。所以,可以假设催化剂层内甲醇(或氧)的传递过程首先是其在孔内沿 x 方向的传递,然后沿垂直于 Nafion 薄膜方向传递至催化剂表面。
- (10) 甲醇从阳极穿透至阴极后只在催化剂层团聚体的 Nafion 薄膜内进行传递,而不从 Nafion115 膜表面直接气化进入催化剂层的孔隙中。
- (11) 在阴极扩散层中,水以蒸汽状态进行传递。

根据以上假设,可以对液体进料 DMFC 的电极过程作如下描述:电池工作时,甲醇水溶液在扩散和对流作用下,通过阳极碳纸扩散层 ($0\leq x\leq L_1$) 进入

催化剂层的大孔。大孔中的甲醇再经过 Nafion 薄膜传递至催化剂, 在 Nafion 与催化剂共存的界面上发生电化学反应。反应产生的电子沿催化剂、碳纸和流场板的方向传递到外电路; 质子通过 Nafion 薄膜、质子交换膜迁移至阴极催化剂层。在阴极催化剂层 ($L_2 \leq x \leq L_3$) 中, 从阳极穿透而来的甲醇在催化剂表面发生氧化反应, 生成 H^+ 、电子和 CO_2 气体。生成的 H^+ 与从阳极迁移至此的 H^+ 在 Nafion 薄膜中汇合, 电子则在催化剂体中与由外电路导入的电子汇合。产生的 CO_2 首先进入催化剂层的大孔中, 再经扩散层传递至阴极流道内。与此同时, 氧气通过碳纸 ($L_3 \leq x \leq L_4$) 传递至催化剂层的大孔中, 并溶解于团聚体的 Nafion 薄膜表面, 然后扩散至催化剂表面与 H^+ 发生电化学反应, 生成液态的水。液体水迁移至团聚体的 Nafion 薄膜表面, 然后汽化进入大孔, 再排出阴极。

由此模型可以获得膜电极各层的传质过程、电化学反应过程的控制方程, 它们都是 x 的函数。在膜电极的结构一定, DMFC 的操作状况已知的条件下, 通过求解这些方程可求得阳极的甲醇浓度、质子电流密度和过电位与 x 的关系, 以及阴极甲醇浓度、气体的压力和摩尔分数、质子电流密度和过电位在阴极催化剂层厚度方向 (x 方向) 上的变化。改变电极参数, 则可以获得膜电极结构不同时电池的放电性能。

DMFC 放电过程中, 由于膜电极内的有多种极化作用存在, 电池电压通常低于其热力学电压。因此, DMFC 的放电电压可用其可逆电位差减去各种极化过电位获得, 如式(5-1)所示。

$$V = E_{cell} - \eta^a - \eta^c - \eta_{ohmic} \quad (5-1)$$

其中 E_{cell} 为电池阴极和阳极的可逆电位差, η^a 、 η^c 和 η_{ohmic} 分别是阳极和阴极过电位以及电池的欧姆过电位。

下面本文将讨论电池的可逆电压和各种过电位的计算方法, 建立阴极和阳极催化剂层过电位与催化层反应物浓度、电化学反应速度、质子和电子导电能力的关系。

5.1.1 DMFC 的可逆电压

电池处于热力学平衡状态时获得的电压称为可逆电压。根据 Nernst 方程, DMFC 的电位为^[146]

$$E_{cell} = \frac{\Delta G}{6F} + \frac{\Delta S}{6F}(T - T_{ref}) + \frac{RT}{6F} \ln \left\{ \left(\frac{a_{Me}^a a_W^a}{(a_W^c)^2} \right) \left(\frac{P_{CO_2}^a}{P^\theta} \right)^{-1} \left(\frac{P_{O_2}^c}{P^\theta} \right)^{\frac{3}{2}} \right\} \quad (5-2)$$

式中 ΔG 为 Gibbs 自由能的变化, ΔS 是电化学反应的熵变, T 为电极工作温度, R 为气体常数, F 为法拉第常数, a_{Me}^a 、 a_W^a 和 a_W^c 分别为阳极甲醇、水及阴极水

的活度。由于 DMFC 阴极侧为纯水，阳极侧甲醇浓度很低，则 a_w^a 和 a_w^c 约等于 1。 $P_{CO_2}^a$ 、 $P_{O_2}^c$ 和 P^θ 分别是阳极 CO_2 、阴极 O_2 进料的压力和标准大气压， P^θ 按规定应取为 100kPa。将 ΔG 、 ΔS 的标准值 -702.36kJmol^{-1} 和 $-0.081\text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ [115] 和 $T_{ref} = 298.15\text{K}$ 代入式(5-2)得到

$$E_{cell} = 1.216 - 0.14 \times 10^{-3}(T - 298.15) + 1.44 \times 10^{-5} T \cdot \ln \left\{ a_{Me}^a \left(\frac{P_{CO_2}^a}{P^\theta} \right)^{-1} \left(\frac{P_{O_2}^c}{P^\theta} \right)^{\frac{3}{2}} \right\} \quad (5-3)$$

其中 $a_{Me}^a = \gamma C_{Me}^a$ ， γ 为甲醇活度系数，可以由 wilson 方程求得[147]。由于在电池操作条件下 γ 变化不大且接近于 1，因此可以近似地用阳极甲醇浓度 C_{Me}^a 代替上式中的活度 $a_{CH_3OH}^a$ ，而不致引起 E_{cell} 的很大误差。

5.1.2 DMFC 的欧姆电压损失

电池的欧姆电压损失主要来源于质子交换膜、扩散层碳纸、流场板和端板的本体电阻、膜电极与流场板、流场板与端板之间的接触电阻。电池的欧姆过电位 $\eta_{ohmic} = I_{cell}(R_{mem} + R')$ (5-4) 式中 I_{cell} 为电池放电的电流密度， R_{mem} 是电解质膜 Nafion115 的电阻， R' ($= 0.025\Omega$) 是实验测量的两块流场板、两张碳纸的电阻与电池各组件之间接触电阻的总和。测量方法是，采用与安装膜电极类似的方法，将两张 4cm^2 的 Toray 碳纸（厚度 0.28mm ）夹在电池的两块流场板之间，用频率分析响应仪测量电阻。

5.1.3 DMFC 阳极模型

在 DMFC 阳极模型中，我们主要考虑下列过程：阳极扩散层内甲醇和水的流动、催化剂层内甲醇的传递、电化学反应、质子和电子的迁移及甲醇从阳极向阴极的穿透等过程。

取阳极流道与膜电极的界面处为零点 $x=0$ ，规定从此零点至阴极流道的方向为 x 轴的正方向（如图 5-1 所示），那么阳极甲醇水溶液的流动、电子和离子电流方向均为 x 正方向。其中， $x=L_1$ (0.028cm) 处是阳极扩散层与催化剂层的界面， $x=L_2$ (0.048cm) 处为催化剂层与电解质膜的接触面。

5.1.3.1 阳极扩散层

在阳极扩散层内甲醇没有发生电化学反应。由质量守恒,可得甲醇浓度控制方程:

$$N_{1,Me} = -D_{1,Me}^{eff} \left(\frac{dC_{1,Me}}{dx} \right) + v_1 C_{1,Me} \quad (5-5)$$

式中 $D_{1,Me}^{eff}$ 为甲醇在扩散层中的有效扩散系数, $C_{1,Me}$ 为阳极扩散层的甲醇浓度。 v_1 是甲醇水溶液的表现流动速度, $N_{1,Me}$ 是扩散层甲醇的通量。扩散层中甲醇的有效扩散系数可以由其在水中的扩散系数和校正因子来计算,如式(5-6)所示^[118]。

$$D_{1,Me}^{eff} = \phi_1^{1.5} D_{Me-W} \quad (5-6)$$

上式中 D_{Me-W} 是甲醇在水相中的扩散系数。

v_1 用下式计算:

$$\phi_1 C_T v_1 = N_{1,T} = N_{1,Me} + N_{1,W} \quad (5-7)$$

方程中 ϕ_1 为阳极扩散层的孔隙率, C_T 是甲醇水溶液的总浓度, $N_{1,T}$ 和 $N_{1,W}$ 分别是甲醇水溶液的总通量和水的通量。由于阳极甲醇的浓度很低,因此 C_T 近似等于水的摩尔浓度 55.56mol/L。

DMFC 阳极内,水的传递也十分重要。水通过扩散层后,一部分参与催化剂层中电化学反应,另一部分在电拖曳和扩散作用下,从阳极迁移至阴极。因此,碳纸中水的通量由两部分组成

$$N_{1,W} = N_W^r + N_W^{cross} \quad (5-8)$$

$$N_W^r = I_{cell} / 6F \quad (5-9)$$

N_W^r 为电化学反应消耗水的通量, N_W^{cross} 是通过质子交换膜的水的通量,它受三个因素的影响,即 H^+ 的电拖曳系数、水在膜中的扩散系数和阴极和阳极的压力差:

$$N_W^{cross} = N_W^{drag} + N_W^{diff} + N_W^{\Delta P} \quad (5-10)$$

这里 N_W^{drag} 和 N_W^{diff} 分别是电拖曳作用和扩散作用引起的水的通量, $N_W^{\Delta P}$ 为阴极和阳极压力差导致的水通量。其中前二项分别为

$$N_W^{drag} = \lambda_W I_{cell} / F \quad (5-11)$$

$$N_W^{diff} = -\frac{D_{W-m}}{l_m} (C_{W,x=L3}^a - C_{W,x=L2}^c) \quad (5-12)$$

后一项按文献[76]为

$$N_W^{\Delta P} = -\frac{C_{W,x=L3}^c k_1 (P_{x=L3}^c - P_{x=L2}^a)}{l_m} \quad (5-13)$$

上述方程中 λ_w 为水的拖曳系数, D_{W-m} 水在电解质膜中的扩散系数, l_m ($=L3-L2$) 是电解质膜的厚度, $C_{W,x=L2}^a$ 和 $C_{W,x=L3}^c$ 分别是阳极和阴极与膜界面处水的浓度。

$P_{x=L3}^c$ 和 $P_{x=L2}^a$ 分别为阴极和阳极膜界面处的压力, k_1 为膜的有效水力渗透系数。将式 (5-11) ~ 式 (5-13) 代入式 (5-10), 可得

$$N_W^{\text{cross}} = \frac{\lambda_w I_{\text{cell}}}{F} - \frac{D_{W-m}}{l_m} (C_{W,x=L3}^c - C_{W,x=L2}^a) - \frac{C_{W,x=L3}^c k_1 (P_{x=L3}^c - P_{x=L2}^a)}{l_m} \quad (5-14)$$

由文献[116], 阴极水的浓度与电池的放电电流密度成线性关系如下

$$C_{W,x=L3}^c = C_{W,x=L3}^c |_{I_{\text{cell}}=0} + \gamma I_{\text{cell}} \quad (5-15)$$

方程中 $C_{W,x=L3}^c |_{I_{\text{cell}}=0}$ 为电池开路时 $x=L3$ 处水的浓度, γ 为常系数, 可以由实验测定。将上式代入式 (5-14), 得水的扩散通量

$$N_W^{\text{cross}} = \frac{\lambda_w I_{\text{cell}}}{F} + \frac{D_{W-m}}{l_m} (C_{W,x=L2}^a - C_{W,x=L3}^c |_{I_{\text{cell}}=0}) - \frac{D_{W-m}}{l_m} \gamma I_{\text{cell}} - \frac{C_{W,x=L3}^c |_{I_{\text{cell}}=0} k_1 (P_{x=L3}^c - P_{x=L2}^a)}{l_m} - \frac{\gamma I_{\text{cell}} k_1 (P_{x=L3}^c - P_{x=L2}^a)}{l_m} \quad (5-16)$$

电池开路时, 水透过膜的通量为

$$N_W^{\text{cross}} |_{I_{\text{cell}}=0} = \frac{D_{W-m}}{l_m} (C_{W,x=L2}^a - C_{W,x=L3}^c |_{I_{\text{cell}}=0}) - \frac{C_{W,x=L3}^c |_{I_{\text{cell}}=0} k_1 (P_{x=L3}^c - P_{x=L2}^a)}{l_m} \quad (5-17)$$

将上式代入式 (5-16), 得

$$N_W^{\text{cross}} = \frac{\lambda_w I_{\text{cell}}}{F} + N_W^{\text{cross}} |_{I_{\text{cell}}=0} - \frac{D_{W-m}}{l_m} \gamma I_{\text{cell}} - \frac{\gamma I_{\text{cell}} k_1 (P_{x=L3}^c - P_{x=L2}^a)}{l_m} \quad (5-18)$$

X. Ren 等人^[67,120]研究了液体进料 DMFC 在不同操作条件下水的传递特性, 认为电池开路 ($I_{\text{cell}} = 0$) 时, 水在扩散作用下传递至阴极。电池有负载时, 水在扩散和电拖曳共同作用下进行传递, 随着放电电流密度增大, 阴极孔中水的积累量增加。电流密度增大至一临界值时, 阴极水的浓度与阳极水浓度相当, 水只在电拖曳作用下通过质子交换膜, 则 $N_W^{\text{cross}} = \lambda_w \frac{I_{\text{crit}}}{F}$ 。将此式代入式 (5-18) 并作适

当变形, 可得

$$\frac{\gamma D_{W-m}}{l_m} + \frac{\gamma k_1 (P_{x=L3}^c - P_{x=L2}^a)}{l_m} = \frac{N_W^{\text{cross}} |_{I_{\text{cell}}=0}}{I_{\text{crit}}} \quad (5-19)$$

最后, 将式 (5-19) 代入式 (5-18), 得到电池的放电电流小于临界值 I_{crit} 时, 水透过质子交换膜通量

$$N_W^{cross} = \frac{\lambda_W I_{cell}}{F} + \left(1 - \frac{I_{cell}}{I_{crit}}\right) N_W^{cross} \Big|_{I_{cell}=0} \quad (5-20)$$

根据文献[67], 当电池放电电流密度大于临界值 I_{crit} 时, $N_W^{cross} = \frac{\lambda_W I_{cell}}{F}$ 。因此阳

极扩散层内水透过膜的通量可以表示为

$$N_W^{cross} = \begin{cases} \frac{\lambda_W}{F} I_{cell} + \left(1 - \frac{I_{cell}}{I_{crit}}\right) N_W^{cross} \Big|_{I_{cell}=0} & \text{当 } I_{cell} < I_{crit} \text{ 时} \\ \frac{\lambda_W}{F} I_{cell} & \text{当 } I_{cell} \geq I_{crit} \text{ 时} \end{cases} \quad (5-21)$$

与水相似, 甲醇在扩散层中的传递通量也等于其电化学反应量和穿透量之和。甲醇的穿透主要受扩散作用、电拖曳和质子交换膜两侧压差的影响。K.Scott 等人^[76]研究表明, 穿透通量可表示为

$$N_{Me}^{cross} = -\frac{D_{Me-m}}{l_m} (C_{Me,x=L3}^c - C_{Me,x=L2}^a) - \frac{k_1 C_{Me,x=L3}^c}{l_m} (P_{x=L3}^c - P_{x=L2}^a) + \frac{18\lambda_W C_{Me,x=L2}^a I_{cell}}{\rho_{H_2O} F} \quad (5-22)$$

上式中 N_{Me}^{cross} 表示甲醇穿透量, D_{Me-m} 为甲醇在电解质膜中的扩散系数, $C_{Me,x=L2}^a$ 为阳极催化剂层与膜界面处甲醇浓度, k_1 是质子交换膜的有效水力渗透系数, ρ_{H_2O} 是水的密度。研究者们假设, 甲醇穿透至阴极后从催化剂层的消失速度与 $C_{Me,x=L3}^c$ 成正比。因此,

$$N_{Me}^{cross} = k_2 C_{Me,x=L3}^c \quad (5-23)$$

式中 k_2 为实验测定的常数, 与阴极甲醇消失速度相关。将上式代入式 (5-22) 并作适当变形得

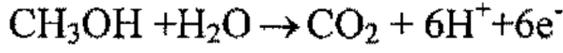
$$N_{Me}^{cross} = \frac{\left(\frac{18\lambda_W I_{cell}}{\rho_{H_2O} F} + \frac{D_{Me-m}}{l_m}\right) C_{Me,x=L2}^a}{1 + \frac{D_{Me-m}}{k_2 l_m} + \frac{k_1}{k_2 l_m} \cdot (P_{x=L3}^c - P_{x=L2}^a)} \quad (5-24)$$

因此, 扩散层中甲醇的总通量为

$$N_{Me} = \frac{I_{cell}}{6F} + \frac{\left(\frac{18\lambda_W I_{cell}}{\rho_{H_2O} F} + \frac{D_{Me-m}}{l_m}\right) C_{Me,x=L2}^a}{1 + \frac{D_{Me-m}}{k_2 l_m} + \frac{k_1}{k_2 l_m} \cdot (P_{x=L3}^c - P_{x=L2}^a)} \quad (5-25)$$

5.1.3.2 阳极催化剂层

在阳极催化剂层中, 进行的电化学反应为



在稳态条件下, 反应物的消耗和产物的生成速率比例于反应计量数, 即

$$-\frac{dN_{2,Me}}{dx} = -\frac{dN_{2,W}}{dx} = \frac{1}{6} \frac{dN_{H^+}^a}{dx} = \frac{1}{6} \frac{dN_e^a}{dx} = \frac{dN_{CO_2}^a}{dx} = R^a \quad (5-26)$$

$N_{2,Me}$ 、 $N_{2,W}$ 、 $N_{H^+}^a$ 、 N_e^a 和 $N_{CO_2}^a$ 分别是阳极催化剂层 x 处甲醇、水、 H^+ 、电子和 CO_2 的摩尔通量, R^a 为阳极的表观体积反应速度。由于催化剂层的质子电流密度 I^a 与质子的摩尔通量之间服从关系式 $I^a = N_{H^+}^a F$, 结合式 (5-26) 得

$$-\frac{dN_{2,Me}}{dx} = \frac{1}{6F} \frac{dI^a}{dx} \quad (5-27)$$

电解质膜与催化剂层界面处 ($x=L_2$), 催化剂层的质子电流密度等于电池的放电电流密度 I_{cell} , 甲醇通量等于甲醇的穿透量 N_{Me}^{cross} 。因此, 从 $x=L_2$ 处到催化剂层中任意 x 位置积分上式, 可得甲醇的通量

$$N_{2,Me}(x) = \frac{1}{6F} [I_{cell} - I^a(x)] + N_{Me}^{cross} \quad (5-28)$$

类似地, 水的通量为

$$N_{2,W}(x) = \frac{1}{6F} [I_{cell} - I^a(x)] + N_W^{cross} \quad (5-29)$$

水和甲醇通过界面 L_1 后, 向质子交换膜传递过程中, 不断地被消耗于电化学反应。将方程 (5-24) 代入方程 (5-28), 得到位于催化剂层 x 处的甲醇通量

$$N_{2,Me}(x) = \frac{1}{6F} [I_{cell} - I^a(x)] + \frac{\left(\frac{18\lambda_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} I_{cell} + \frac{D_{Me-m}}{l_m} \right) C_{Me,x=L_2}^a}{1 + \frac{D_{Me-m}}{k_2 l_m} + \frac{k_1}{k_2 l_m} (P_{x=L_3}^c - P_{x=L_2}^a)} \quad (5-30)$$

同样, 将方程 (5-21) 代入式 (5-29) 也可获得催化剂层水的传递通量

$$N_{2,W}(x) = \begin{cases} \frac{1}{6F} [I_{cell} - I^a(x)] + \frac{\lambda_W}{F} I_{cell} + \left(1 - \frac{I_{cell}}{I_{crit}} \right) N_W^{cross} \Big|_{I_{cell}=0} & \text{当 } I_{cell} < I_{crit} \text{ 时} \\ \frac{1}{6F} [I_{cell} - I^a(x)] + \frac{\lambda_W}{F} I_{cell} & \text{当 } I_{cell} \geq I_{crit} \text{ 时} \end{cases} \quad (5-31)$$

阳极催化剂层中甲醇通量由扩散和对流两部分构成:

$$N_{2,Me}(x) = -D_{2,Me}^{eff} \left(\frac{dC_{2,Me}(x)}{dx} \right) + v_2 C_{2,Me}(x) \quad (5-32)$$

式中 $D_{2,Me}^{eff}$ 为甲醇在阳极催化剂层中的有效扩散系数, $C_{2,Me}$ 为催化剂层内的甲醇

浓度, v_2 为催化剂层中甲醇和水的总流速, 将把式 (5-30) 和式(5-31)代入方程 (5-33), 可解得 v_2 。

$$\phi_2 C_T v_2 = N_{2,Me} + N_{2,W} \quad (5-33)$$

上式中 ϕ_2 为阳极催化剂层中孔隙和 Nafion 占据的体积分率。甲醇的有效扩散系数可以由其在水中的扩散系数和校正因子来计算, 如式 (5-34) 所示^[118]。

$$D_{2,Me}^{eff} = \phi_2^{1.5} D_{2,Me} \quad (5-34)$$

其中 $D_{2,Me}$ 是甲醇在催化剂层的体相扩散系数。前已假定, 在催化剂层内, 甲醇首先在孔扩散至 Nafion 薄膜表面, 再扩散通过 Nafion 薄膜到达催化剂表面。因此, 稳态时单位面积上甲醇的扩散阻力包括甲醇在孔中和 Nafion 薄膜中的扩散阻力, 可表示为

$$\frac{Z_h + \delta}{D_{2,Me}} = \frac{Z_h}{D_{Me-W}} + \frac{\delta}{D_{Me-m}} \quad (5-35)$$

其中, Z_h 为孔的半径, δ 为团簇的 Nafion 薄膜厚度, D_{Me-m} 是甲醇在膜相中的扩散系数。

阳极催化剂层的电位与质子在 Nafion 聚合物和电子在催化剂中的迁移相关。根据欧姆定律, 沿 x 方向阳极固相 (碳载催化剂) 电位和聚合物相的电位变化为

$$\frac{d\phi_s^a}{dx} = -\frac{I_e^a}{\sigma_s^{a,eff}} \quad (5-36)$$

$$\frac{d\phi_m^a}{dx} = -\frac{I^a}{\sigma_m^{a,eff}} \quad (5-37)$$

二式中, ϕ_s^a 和 ϕ_m^a 分别是阳极催化剂层中催化剂相和聚合物相的电位, $\sigma_s^{a,eff}$ 和 $\sigma_m^{a,eff}$ 是催化剂相和聚合物相的表观电导率, I_e^a 是催化剂层电子电流密度。阳极甲醇电氧化反应的过电位定义为:

$$\eta^a = \phi_s^a - \phi_m^a - E_{Me} \quad (5-38)$$

η^a 和 E_{Me} 分别为阳极过电位和甲醇氧化反应的可逆电极电位, 一定操作条件下, E_{Me} 为常数。因此, 从方程(5-36)、(5-37)和(5-38)可得阳极过电位随 x 的变化关系

$$\frac{d\eta^a}{dx} = -\frac{I_e^a}{\sigma_s^{a,eff}} + \frac{I^a}{\sigma_m^{a,eff}} \quad (5-39)$$

质子电流和电子电流正比于其摩尔通量。由方程 (5-26) 可知, $dI^a/dx = -dI_e^a/dx$ 。我们从 L_2 到 x 积分该式, 并注意到 L_2 处电子电流密度为

零, 则可得 $I^a = I_{cell} - I_e^a$, 将它代入式(5-39)中, 得

$$\frac{d\eta^a}{dx} = \left(\frac{1}{\sigma_s^{a,eff}} + \frac{1}{\sigma_m^{a,eff}} \right) I^a - \frac{1}{\sigma_s^{a,eff}} I_{cell} \quad (5-40)$$

固相和聚合物相的有效电导率, 决定于其本体电导率及其在催化剂层中的体积分率^[148]。

$$\sigma_m^{a,eff} = (\phi_m^a)^{1.5} \sigma_m \quad (5-41)$$

$$\sigma_s^{a,eff} = (\phi_s^a)^{1.5} \sigma_s \quad (5-42)$$

其中 σ_m 和 ϕ_m^a 为聚合物相的本体电导率和它在阳极催化剂层的体积分率, σ_s 和 ϕ_s^a 为催化剂相的本体电导率和体积分率。

催化剂层的质子电流密度 $I^a(x)$ 取决于阳极的反应速率。阳极电化学反应速率可以用 Butler-Volmer 方程来描述^[149]。在阳极水过量且忽略产物 CO_2 影响的条件下,

$$R^a = \frac{1}{6F} \frac{dI^a}{dx} = \frac{1}{6F} A_v^a \cdot i_{0,Me} \left(\frac{C_{Me}^a}{C_{Me,ref}} \right)^{r_1} \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F \eta^a}{RT} \right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta^a}{RT} \right) \right] \quad (5-43)$$

其中 A_v^a 为催化剂层 Pt 的有效比表面积, $i_{0,Me}$ 是浓度为 $c_{Me,ref}$ 时甲醇氧化反应的交换电流密度, α_a 和 α_c 分别为阳极正反应和逆反应方向的传递系数, $C_{Me,ref}$ 为参比甲醇浓度, C_{Me}^a 是催化剂表面甲醇的实际浓度, r_1 为反应级数。

根据式 (5-43), 阳极氧化电流为零时, 阳极不发生极化, 则过电位为零, 那么阳极电位应 φ^a 与热力学可逆电位 E_{Me} 相等。但据文献报道, DMFC 开路时阳极的平衡电位 E^p 高于 E_{Me} 。这是由于甲醇氧化的中间产物 CO 在 Pt 表面吸附, 改变了金属催化剂电位的缘故^[150]。根据弗鲁姆金^[151]的建议, 我们将阳极电化学反应速度公式修正为

$$R^a = \frac{1}{6F} \frac{dI^a}{dx} = \frac{1}{6F} A_v^a \cdot i_{0,Me} \left(\frac{C_{Me}^a}{C_{Me,ref}} \right)^{r_1} \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F (\eta^a - \xi)}{RT} \right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F (\eta^a - \xi)}{RT} \right) \right] \quad (5-44)$$

其中 $\xi = E^p - E_{Me}$, 它的大小表示阳极平衡电位 E^p 偏离可逆电位的程度。

催化剂 Pt 的比表面积 A_v^a 可采用下式计算,

$$A_v^a = m_{Pt} \frac{A_s}{L_2 - L_1} \quad (5-45)$$

其中 m_{Pt} 是单位面积上催化剂的载量, A_s 是单位质量催化剂的表面积, $L_2 - L_1$ 是催化剂层的厚度 0.02cm。

将方程(5-32)、(5-33)、(5-40)和方程(5-44)组成方程组, 其中 $N_{2,Me}$ 、 $C_{2,Me}$,

I^a 和 η^a 为未知变量。采用龙格库塔法求解方程组，可得到 x 方向上的阳极甲醇浓度、质子电流密度和过电位。

5.1.4 DMFC 阴极模型

对阴极，我们将考虑催化剂层内的甲醇、氧气、水蒸汽、 CO_2 、电子、质子等物质传递过程，甲醇在阴极电化学反应和氧的还原反应过程，以及氧气、水蒸汽和 CO_2 在扩散层内的传递过程。

根据模型假设，甲醇只在阴极催化剂层 Nafion 聚合物薄膜内继续沿 x 方向从 L3 (0.064cm) 往 L4 (0.084cm) 传递，同时在 Pt 表面进行电化学反应。因此，甲醇在阴极催化剂层的通量和浓度变化服从式(5-46)

$$-\frac{dN_{Me}^c}{dx} = -\frac{d\left(-D_{4,Me}^{eff}\left(\frac{dC_{Me}^c(x)}{dx}\right) + v_l^c C_{Me}^c(x)\right)}{dx} = R_{Me}^c(x) \quad (5-46)$$

上式中，

$$v_l^c = -\left(\frac{K_\phi}{\mu_l} C_H F \frac{d\phi_m^c}{dx} + \frac{K_p}{\mu_l} \frac{dP^c}{dx}\right) \quad (5-47)$$

这里 N_{Me}^c 和 $D_{4,Me}^{eff}$ 分别是甲醇在阴极催化剂层内的通量和有效扩散系数， v_l^c 为液体（甲醇和水）在催化剂层内的表观流速， C_{Me}^c 为催化剂层某 x 处甲醇的浓度， R_{Me}^c 是 x 处甲醇电氧化表观体积反应速率。 K_ϕ 和 K_p 分别是电动力学和水力学透过系数， C_H 是催化剂层聚合物相的质子浓度， ϕ_m^c 为聚合物相的电位， P^c 为阴极内部压力， μ_l 为甲醇水溶液的粘度。由于固相（Pt 和 C）的有效电导率比聚合物相高数百倍甚至上千倍，因此催化剂层内固相电位随 x 的变化较小。为了方便计算，我们将上式中聚合物相电位的变化近似等于催化剂层过电位的变化，即 $d\phi_m^c/dx \approx d\eta^c/dx$ ， η^c 是阴极过电位。

阴极催化剂层内，我们假设 $x=L3$ 处大孔内有极少量液态水存在，因此该处水蒸气的分压为饱和蒸汽压，它只与电池的温度有关。另外，穿透至阴极的甲醇氧化生成 CO_2 气体后通过催化剂层的大孔和扩散层排出阴极。

假设氧气、水蒸汽和 CO_2 为理想气体，它们在催化剂层和扩散层中的传递过程可以分别用下列管理方程描述：

(1) 连续性方程

$$\frac{d(\rho_g v_g)}{dx} = \begin{cases} M_{O_2} R_{O_2} + M_{CO_2} R_{Me}^c + M_{H_2O} (R_w + N_w^{cross}) & \text{催化剂层} \\ 0 & \text{扩散层} \end{cases} \quad (5-48)$$

(2) Dacy 定律

$$v_g = -\frac{K'_p dP^c}{\mu_g dx} \quad (5-49)$$

(3) 氧的质量守恒方程

$$\frac{d\left(-D_{4,O_2}^{eff}\left(\frac{dC_{O_2}}{dx}\right) + v_g C_{O_2}\right)}{dx} = R_{O_2} \quad \text{催化剂层} \quad (5-50)$$

$$\frac{d\left(-D_{5,O_2}^{eff}\left(\frac{dC_{O_2}}{dx}\right) + v_g C_{O_2}\right)}{dx} = 0 \quad \text{扩散层} \quad (5-51)$$

(4) 水的质量守恒方程

$$\frac{d\left(-D_{4,W}^{eff}\left(\frac{dC_{g,W}^c}{dx}\right) + v_g C_{g,W}^c\right)}{dx} = R_W + N_W^{cross} = 2R_{O_2} - R_{Me} + N_W^{cross} \quad \text{催化剂层} \quad (5-52)$$

$$\frac{d\left(-D_{5,W}^{eff}\left(\frac{dC_{g,W}^c}{dx}\right) + v_g C_{g,W}^c\right)}{dx} = 0 \quad \text{扩散层} \quad (5-53)$$

上述诸方程中 ρ_g 为阴极氧气、水蒸气和 CO_2 混合气体的密度, v_g 是混合气体表观流速, R_W 为阴极水的生成速率, M_{O_2} 、 M_{H_2O} 和 M_{CO_2} 分别是氧气、水和 CO_2 的摩尔质量, R_{O_2} 为阴极氧的表观体积还原反应速度, D_{4,O_2}^{eff} 和 $D_{4,W}^{eff}$ 分别是催化剂层中 O_2 和水蒸汽的有效扩散系数, D_{5,O_2}^{eff} 和 $D_{5,W}^{eff}$ 分别是扩散层中 O_2 和水蒸汽的有效扩散系数, C_{O_2} 、 $C_{g,W}^c$ 是氧气和水蒸汽浓度, K'_p 为气体透过率, μ_g 为混合气体的粘度。 P^c 为阴极气体的总压力。氧气在催化剂层和扩散层多组分气体中的有效扩散系数采用下式计算:

$$D_{j,O_2}^{eff} = \phi_j^{1.5} D_{j,O_2} \quad (j=4, 5) \quad (5-54)$$

上式中, ϕ_4 和 ϕ_5 分别为催化剂层和扩散层的孔隙率

$$D_{j,O_2} = \frac{1 - y_{j,O_2}}{\frac{y_{j,W}}{D_{O_2-W}} + \frac{y_{j,CO_2}}{D_{O_2-CO_2}}} \quad (5-55)$$

类似地, 水蒸汽在催化剂层和扩散层内的有效扩散系数分别为

$$D_{j,W}^{eff} = \phi_j^{1.5} D_{j,W} \quad (j=4, 5) \quad (5-56)$$

$$D_{j,W} = \frac{1 - y_{j,W}}{\frac{y_{j,O_2}}{D_{O_2-W}} + \frac{y_{j,CO_2}}{D_{W-CO_2}}} \quad (5-57)$$

方程 (5-54) 至 (5-57) 中下标 $j=4$ 或 5 , 表示阴极催化剂层或扩散层, y_i 是氧气、水蒸汽、 CO_2 的摩尔分率, 且 $\sum_i y_i = 1$ ($i = O_2, W$ 或 CO_2), D_{O_2-W} 和 $D_{O_2-CO_2}$ 分别是氧气在水蒸汽、 CO_2 中的扩散系数, D_{W-CO_2} 为水蒸汽在 CO_2 中的扩散系数。根据 Slattery 和 Bird 等人^[152]的研究, 双组分扩散可由各自的临界温度、临界压力和摩尔质量求出:

$$P^c D_{AB} = b \left(\frac{T}{\sqrt{T_{cA} T_{cB}}} \right)^d (P_{cA} P_{cB})^{\frac{1}{3}} (T_{cA} T_{cB})^{\frac{5}{12}} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5-58)$$

方程中 P_{cA} 和 P_{cB} 为 A 和 B 气体的临界压力, T_{cA} 和 T_{cB} 分别为 A 和 B 的临界温度, M_A 和 M_B 是 A 和 B 的摩尔质量, b 和 d 为常数。当 A 或者 B 为水蒸汽时, $b=0.000364$, $d=2.334$; A 和 B 为其它气体时, $b=0.0002745$, $d=1.823$ ^[152]。为了使计算更为简化, 我们用整个催化剂层和扩散层中各组分在厚度方向上的平均摩尔分率 \bar{y}_i 代替式 y_i , 分别求得催化剂层和扩散层的 D_{j,O_2}^{eff} 和 $D_{j,W}^{eff}$ 。气体密度和浓度随压力 P^c 和摩尔分数的变化, 符合如下关系:

$$\rho_g = \frac{P^c}{RT} \sum_i y_i M_i \quad (5-59)$$

$$C_i = y_i P^c / (RT) \quad (5-60)$$

这里 M_i 分别是氧气、水蒸汽、 CO_2 的摩尔质量。

假设甲醇与氧气不发生纯化学反应, 只发生电氧化反应生成 H^+ , H^+ 再与氧发生反应。根据并行电极反应理论假设^[153], 在阴极催化剂层发生的各个电极反应都是独立于其它电极反应进行的, 就像它是在给定电极上发生的唯一过程一样。但是电极电位是唯一的, 各电极反应的速度决定于该电位的大小。而且在任意电位下, 电极的净电流密度等于各并行电极反应电流密度的代数和。因此, 阴极催化剂层内的甲醇氧化反应速率用 Butler-Volmer 方程来描述:

$$R_{Me}^c = -\frac{dN_{Me}^c}{dx} = \frac{1}{6F} A_V^c i_{0,Me} \left(\frac{C_{Me}^c}{C_{Me,ref}} \right)^n \left\{ \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta_1}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c F \eta_1}{RT}\right) \right\} \quad (5-61)$$

A_s^c 为阴极有效活性比表面积 (计算方法与 5-45 相同), C_{Me}^c 为阴极催化剂层的甲醇浓度, η_1 阴极甲醇氧化过电位。

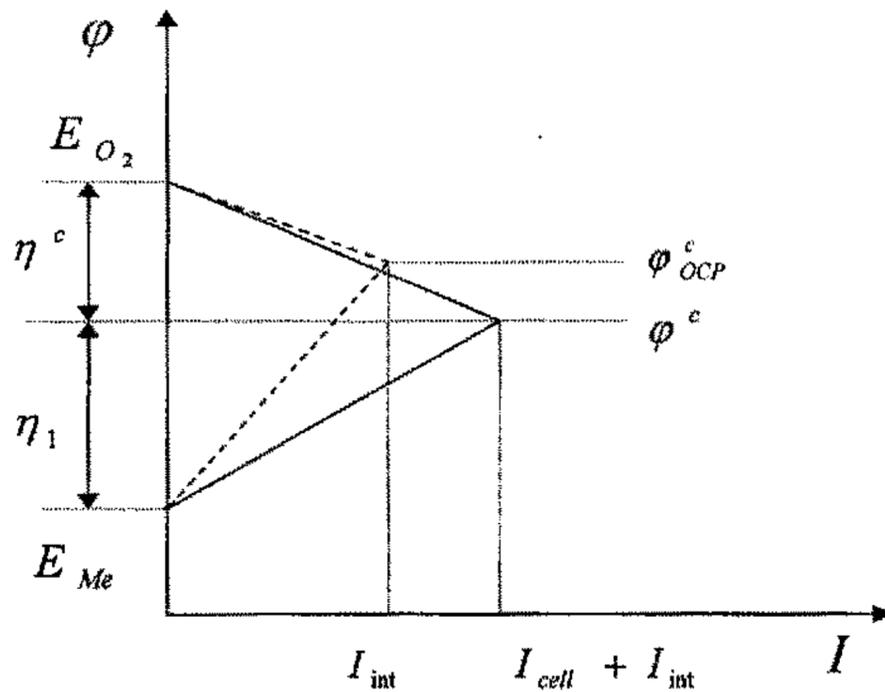


图 5-3 阴极混合电位、电位和过电位。

Fig5-3 Sketch of mixed potential and over potential in the DMFC cathode.

图 5-3 示意了 DMFC 阴极混合电位、电位和过电位的关系^[154]。电池开路状态下, 由于阴极同时发生了甲醇氧化反应与氧还原反应, 形成内部电流 I_{int} , 从而在催化剂层内产生过电位, 导致阴极电位 φ_{OCP}^c 低于氧还原反应的可逆电位并高于甲醇氧化反应的可逆电位。此时阴极 φ_{OCP}^c 电位称为混合电位。当电池放电时, 由于阴极氧还原反应的过电位增加, 使催化剂层电位进一步下降至 $\varphi^c(x)$ 。由于假设甲醇氧化独立于氧还原反应, 因此可以将 η_1 定义为

$$\eta_1 = \varphi_s^c - \varphi_m^c - E_{Me} \quad (5-62)$$

其中 φ_s^c 和 φ_m^c 分别为阴极催化剂相和 Nafion 聚合物相的电位。

同样由并行电极反应理论^[153]可知, 催化剂层中氧的还原速率与 H^+ 和甲醇的反应速度满足下述关系

$$\frac{dN_{O_2}}{dx} = -\frac{1}{4} \frac{dN_{H^+}}{dx} - \frac{3}{2} \frac{dN_{Me}^c}{dx} \quad (5-63)$$

受聚合物的阻碍, 催化剂层中 Pt 催化剂表面氧的浓度, 与大孔中氧浓度有很大差别, 因而电池的放电电流与不受阻碍时不同。可用有效因子 ε 来表示扩散

阻力对电流的影响。有效因子定义为 $\varepsilon = \frac{\text{有扩散阻力时电池的电流密度}}{\text{无扩散阻力时电池的电流密度}}$ 。对多孔

催化剂中一级不可逆反应, 有效因子^[155]

$$\varepsilon = \tanh(\mathfrak{R})/\mathfrak{R} \quad (5-64a)$$

这里 \mathfrak{R} 为 Thiele 模量,

$$\mathfrak{R} = L_{agg} \sqrt{\frac{J}{C_{O_2}^* D_{O_2-m}^{eff}}} \quad (5-64b)$$

其中 L_{agg} 是团聚体的特征长度, $C_{O_2}^*$ 为团聚体与气体界面处氧气浓度, $D_{O_2-m}^{eff}$ 为氧在 Nafion 聚合物相中的有效扩散系数, J 是氧还原反应的速度常数。假设氧在 Nafion 薄膜与气体界面处快速溶解并达到平衡状态, 则氧的浓度与氧气压力服从 Henry 定律, 即

$$C_{O_2}^* = \frac{y_{O_2} P^c}{H_{O_2}} \quad (5-65)$$

式中 H_{O_2} 为亨利常数, 它可由经验关系式求得^[155]

$$\ln(H_{O_2}) = -\frac{666}{T} + 14.1 \quad (5-66)$$

催化剂层内没有传质阻力时, 式 (5-64b) 中氧还原反应速度常数 J 可以由 Butler-Volmer 方程获得

$$J = \frac{A_v^c i_{0,O_2}}{4F} \left\{ \exp\left(\frac{\beta_c F \eta^c}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\beta_a F \eta^c}{RT}\right) \right\} \quad (5-67)$$

K. Broka 和 P. Ekdunge^[155] 推导氧还原反应速度方程为

$$R_{O_2} = \frac{dN_{O_2}}{dx} = 1 / \left[\frac{\delta}{a C_{O_2}^* D_{O_2-m}^{eff}} + \frac{1}{J \varepsilon} \right] \quad (5-68)$$

上式中 A_v^c 为阴极催化剂有效比面积 (计算方法与 5-45 式相同), ε 为有效因子, i_{0,O_2} 是浓度为 $C_{O_2,ref}$ 时氧还原的交换电流密度, β 为传递系数, δ 为催化剂团外表面 Nafion 薄膜的厚度, a 为催化剂团外表面的比表面积。A. Parthasarathy 等^[156] 通过实验得出了 Nafion 中氧还原的交换电流密度 i_{0,O_2} , C. Marr 和 X. Li^[157] 用其数据回归得到

$$\log_{10}(i_{0,O_2}) = 3.507 - \frac{4001}{T} \quad (5-69)$$

根据并行电极反应理论, 氧还原反应独立于甲醇氧化反应, 则阴极催化剂层的过电位 η^c 可定义为:

$$\eta^c = E_{O_2} - (\varphi_s^c - \varphi_m^c) \quad (5-70)$$

其中 φ_s^c 为阴极催化剂相的电位, φ_m^c 为阴极催化剂层 Nafion 聚合物相的电位。比较方程 (5-70) 和 (5-62), 可见阴极甲醇氧化过电位与氧还原过电位有如下关系

$$\eta_1 = E_{O_2} - E_{Me} - \eta^c = E_{cell} - \eta^c \quad (5-71)$$

将阴极催化剂层质子电流密度 $I^c = FN_{H^+}^c$ 和式(5-68)代入方程(5-63), 并作适当变形, 得到质子电流密度梯度随 x 的变化

$$\frac{dI^c}{dx} = -6FR_{Me}^c - 4FR_{O_2} \quad (5-72)$$

采用与阳极类似的方法, 我们可推导出阴极催化剂层过电位

$$\frac{d\eta^c}{dx} = \frac{1}{\delta_s^{c,eff}} I_{cell} - \left(\frac{1}{\delta_s^{c,eff}} + \frac{1}{\delta_m^{c,eff}} \right) I^c \quad (5-73)$$

其中 $\delta_s^{c,eff}$ 和 $\delta_m^{c,eff}$ 分别是阴极催化剂层催化剂相与聚合物相的有效电导率。

$$\delta_m^{c,eff} = (\phi_m^c)^{1.5} \sigma_m \quad (5-74)$$

$$\delta_s^{c,eff} = (\phi_s^c)^{1.5} \sigma_s \quad (5-75)$$

其中 σ_m 和 ϕ_m^c 为聚合物相的本体电导率和它在阴极催化剂层的体积分率, σ_s 和 ϕ_s^c 为阴极催化剂相的本体电导率和体积分率。

联合方程(5-48)~(5-53)、(5-63)、(5-68)、(5-72)和方程(5-73), 以 C_{Me}^c 、 P^c 、 C_{O_2} 、 $C_{s,w}^c$ 、 I^c 和 η^c 为未知变量, 利用有限差分法可求得阴极不同位置的甲醇的浓度、阴极气体总压力、氧气、水蒸汽和 CO_2 的摩尔分率、质子电流密度以及阴极过电位。

5.1.5 阴极甲醇穿透过电位

假设 DMFC 中质子交换膜能完全阻止甲醇透过, 阴极催化剂层的过电位为 η_{id}^c 。那么实际电池中, 甲醇穿透引起的过电位 η_{cross} 可表示为:

$$\eta_{cross} = \eta^c - \eta_{id}^c \quad (5-74)$$

没有甲醇穿透时, 阴极电流仅为氧和 H^+ 反应的电流。此时令上述阳极和阴极模型中的 $N_{Me}^{cross} = 0$, 重新计算即得到 η_{id}^c 。将 η_{id}^c 和 η^c 代入式(5-74)中, 即可求得阴极甲醇穿透过电位。

5.1.6 模型参数

模型中, Nafion 膜和聚合物的本体电导率可以用下式表示^[115]

$$\sigma_m = \sigma_m^{ref} \exp\left[1268\left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right] \text{ (S/cm)} \quad (5-75)$$

式中 σ_m^{ref} 是参比温度下膜的电导率，我们采用本实验室在 80℃ 下所测 Nafion115 膜的电导率(0.0418S/cm)为参比值，代入上式得

$$\sigma_m = 0.0418 \exp\left[1268\left(\frac{1}{353} - \frac{1}{T}\right)\right] \text{ (S/cm)} \quad (5-76)$$

甲醇在 Nafion 膜中的扩散系数由式(5-77)求得^[115]

$$D_{Me-m} = 4.96 \times 10^{-6} \exp\left[2436\left(\frac{1}{333} - \frac{1}{T}\right)\right] \text{ (cm}^2\text{s}^{-1}\text{)} \quad (5-77)$$

类似地，甲醇在水中的扩散系数

$$D_{Me-w} = 7.3 \times 10^{-6} \exp\left[2436\left(\frac{1}{353} - \frac{1}{T}\right)\right] \text{ (cm}^2\text{s}^{-1}\text{)} \quad (5-78)$$

有研究表明^[115]，甲醇在阳极氧化的活化能为 70 kJmol⁻¹，因此阳极交换电流密度 $i_{0,Me}$ 随电池温度的变化符合下列关系，

$$i_{0,Me} = i_{0,Me}^{ref} \exp\left[8420\left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right] \text{ (Acm}^{-2}\text{)} \quad (5-79)$$

其中 $i_{0,Me}^{ref}$ 是温度为 T_{ref} 条件下甲醇氧化交换电流密度（见表 5-1）。

其它模型参数如表 5-1 所示。

表 5-1 模型参数.

Table5-1 Physical parameters used in the model calculations.

参数	数值	数据来源	参数	数值	数据来源
$A_v(\text{m}^2\text{g}^{-1})$	110	供应商	$m_{Pt}(\text{mgcm}^{-2})$	4	实验值
$C_{O_2,ref}(\text{molm}^{-3})$	1.2	[157]	$Z_h(\text{nm})$	150	[161]
$C_{Me,ref}(\text{molL}^{-1})$	1.0	[131]	$\phi_1(\text{vol}\%)$	0.77	供应商
$C_H(\text{molL}^{-1})$	1.2×10^{-3}	[118]	$\phi_2(\text{vol}\%)$	0.3	
$k_1(\text{cm}^2\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1})$	1.8×10^{-14}	[118]	$\phi_4(\text{vol}\%)$	0.3	
$k_2(\text{cm}^2\text{s}^{-1}\text{atm}^{-1})$	$6186\exp(-7100/T)$	[115]	$\phi_5(\text{vol}\%)$	0.77	供应商

接下页

续表 5-1

参数	数值	数据来源	参数	数值	数据来源
$K_p(\text{cm}^2)$	3.03×10^{-12}	[118]	ϕ_m^a	0.3	
$K_p'(\text{cm}^2)$	3.03×10^{-12}	[118]	ϕ_s^c	0.4	
L1(cm)	0.028	供应商	ϕ_m^c	0.3	
L2-L1(cm)	0.02	实验值	α_a	0.5	[134]
L3-L2(cm)	0.016	实验值	α_c	0.5	
L4-L3(cm)	0.02	实验值	β_a	0.5	[157]
L5-L4(cm)	0.028	实验值	β_c	1.0	[157]
$l_m(\text{cm})$	0.016	实验值	$\delta(\mu\text{m})$	0.08	[162]
$L_{\text{agg}}(\mu\text{m})$	3	[155]	$\sigma_s(\text{Scm}^{-1})$	4000	[157]
$i_{0,\text{Me}}^{\text{ref}}(\mu\text{Acm}^{-2})$	45 (0.35V, 80°C)	[158]	λ_w	3.16	[67]
r_1	0.5	[159]	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}(\text{kgL}^{-1})$	1000	
r_2	1.0	[157]			

注：表中未标明数据来源者，其参数根据实验估算得到。

5.1.7 边界条件

假设阳极流道内浓度与压力不变，那么 $x=0$ 处，

$$\begin{cases} C_{\text{Me},x=0}^a = C_{\text{Me}}^{\text{feed}} \\ P_{x=0}^a = P^{a,\text{feed}} \end{cases} \quad (5-78)$$

上式中 $C_{\text{Me}}^{\text{feed}}$ 和 $P^{a,\text{feed}}$ 分别表示阳极甲醇进料浓度和进料压力。

阳极扩散层与催化剂层界面 ($x=L1$) 处，质子电流

$$I_{x=L1}^a = 0 \quad (5-79)$$

在 $x=L2$ 处，电子电流为零，质子电流等于电池的放电电流，即

$$I_{x=L2}^a = I_{\text{cell}} \quad (5-80)$$

由于电解质膜内没有电化学反应发生，因此膜和阴极催化剂层界面 ($x=L3$) 处有

$$I_{x=L3}^c = I_{cell} \quad (5-81)$$

假设电解质膜不能透过气体，那么 $x=L3$ 处

$$\begin{cases} \frac{dP_{x=L3}^c}{dx} = 0 \\ \frac{dy_{i,x=L3}}{dx} = 0 \\ y_{W,x=L3} = \frac{P_W^s}{P_{x=L3}^c} \end{cases} \quad (5-82)$$

其中 $i = O_2$ 和 CO_2 ， P_W^s 是水的饱和蒸汽压。

在 $x=L4$ 处，阴极催化剂层质子电流

$$I_{x=L4}^c = 0 \quad (5-83)$$

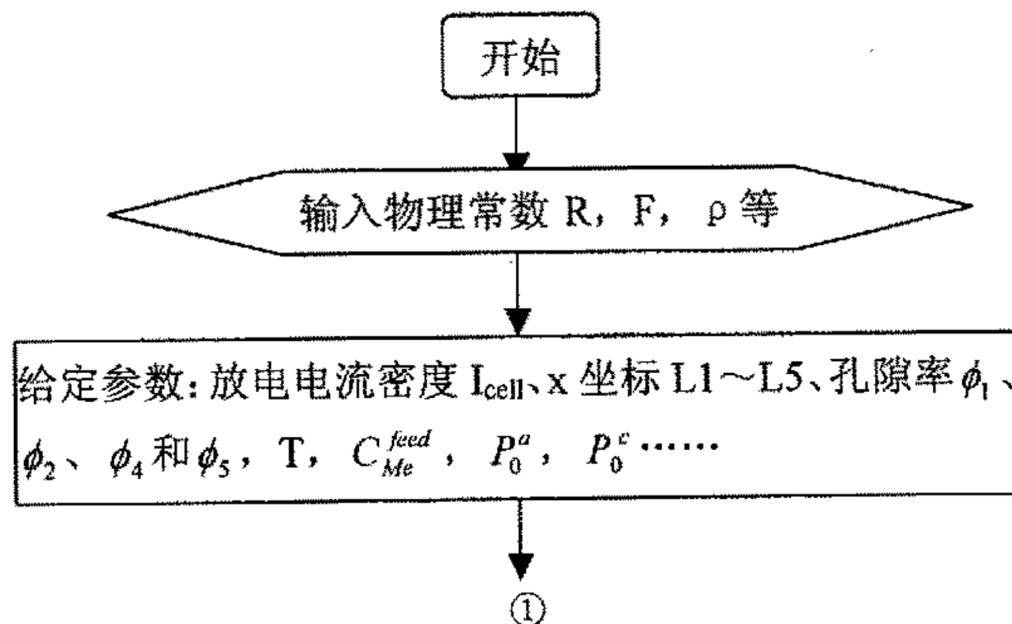
当阴极通入大量过量的干氧气时，流道内的水蒸汽和 CO_2 含量可忽略，因此，在 $x=L5$ 处

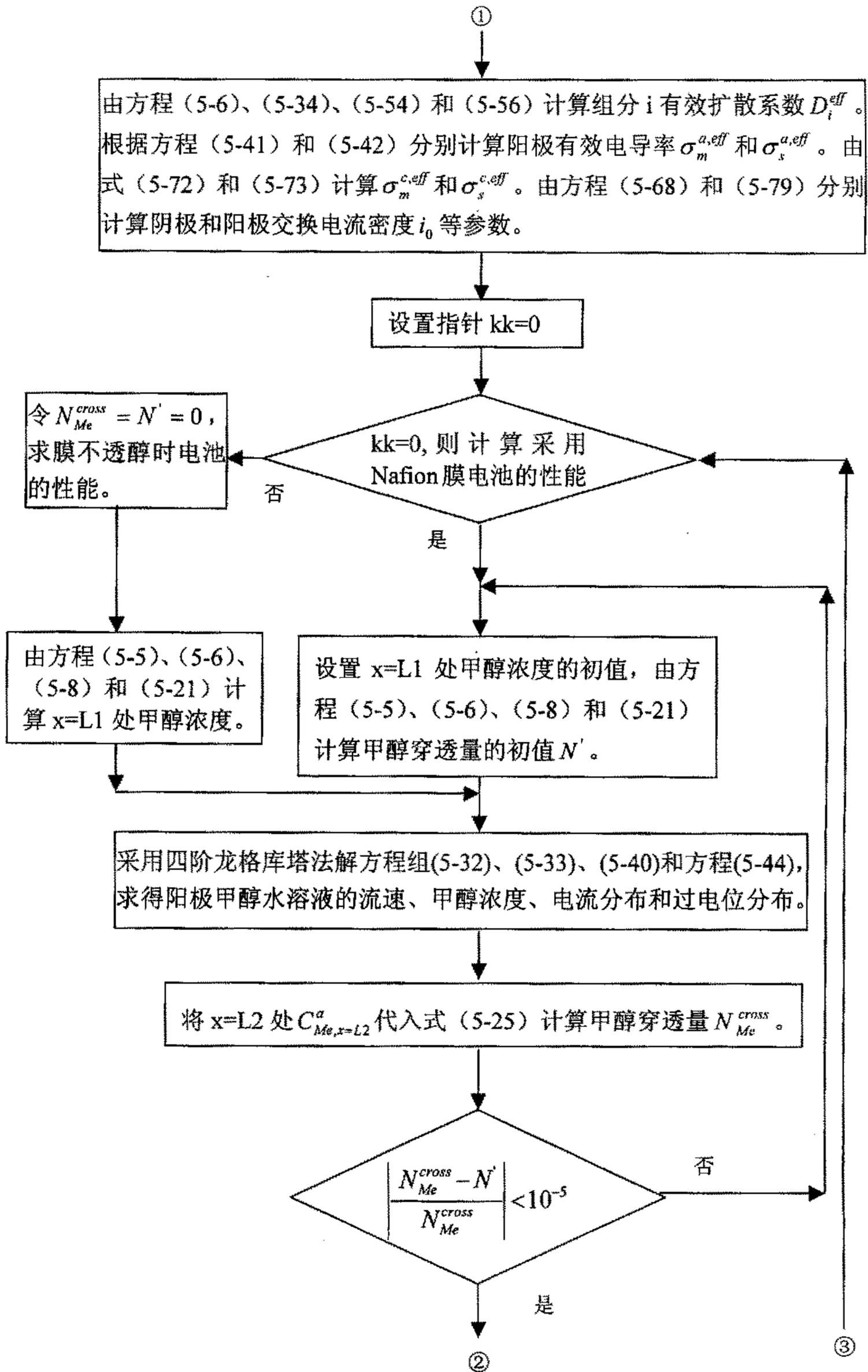
$$\begin{cases} y_{O_2,x=L5} = 1.0 \\ y_{W,x=L5} = y_{CO_2,x=L5} = 0 \\ P_{x=L5}^c = P_{O_2}^{feed} \end{cases} \quad (5-84)$$

上式中 $P_{O_2}^{feed}$ 为氧气进料压力。

5.1.8 求解方法

为了计算给定放电电流密度下，阳极的过电位，我们采用四阶龙格库塔法求解阳极催化剂层的浓度、质子电流密度和过电位分布，采用差分法求解阴极氧气、水、质子电流密度、过电位的分布。计算流程如下，





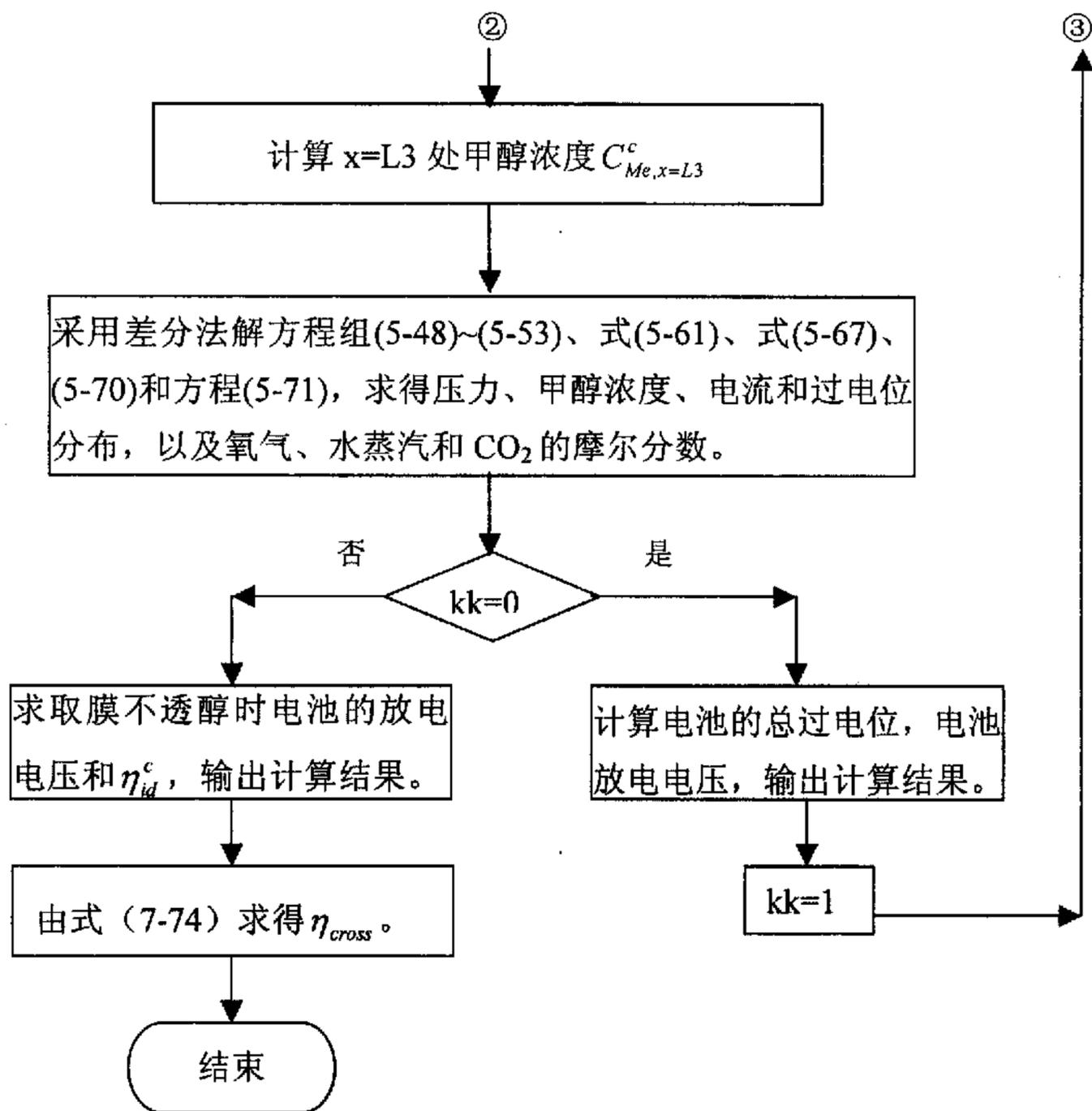


图 5-4 模型计算流程图

Fig 5-4. Procedure for modeling calculations

5.2 操作因素对电池性能的影响

图 5-5 反映了膜电极的组成和结构一定的情况下, 模拟电池的放电性能与阳极甲醇进料浓度的关系。由图 5-5 可以看到, 甲醇进料浓度从 0.5mol/L 增大到 2.0mol/L 时, 电池的性能提高, 而继续提高甲醇浓度则性能下降。这与图 2-18 的实验结果一致。但图 5-5 也显示, 在甲醇浓度为 3.0mol/L 时, 模拟电池的放电电压高于实验电池的电压。这是由于在模型中我们令电池开路状态时 CO 吸附引起的阳极电位 ξ 为 0.25V, 且不随电池工作条件变化。但实验研究表明^[161,163], 随着甲醇浓度的增大, 阳极起始电位 (onset potential) 升高, 即 ξ 随着甲醇浓度的提高而增大。因模型忽略了甲醇浓度对该电位的影响, 使得甲醇浓度为 3.0mol/L 时计算所得的阳极过电位低于实际电池的阳极过电位, 导致了模拟电池

性能好于实际电池。

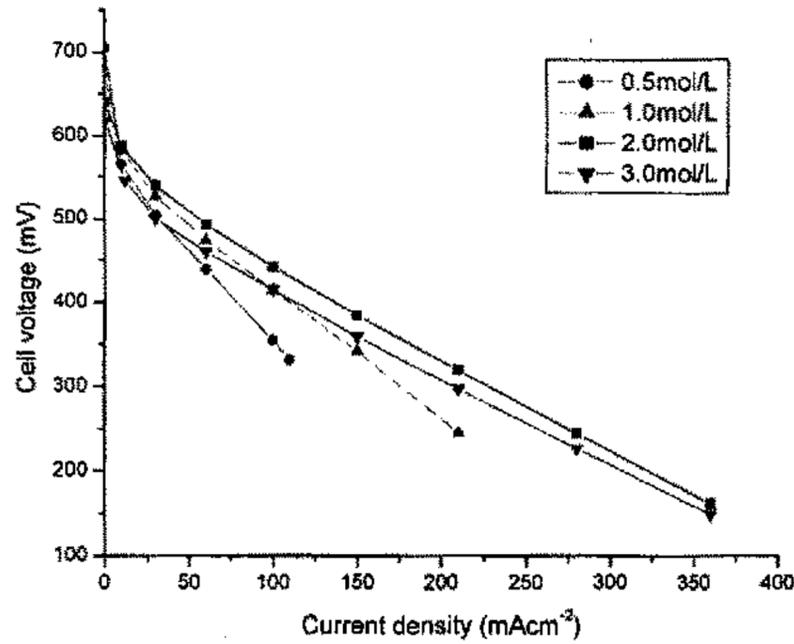


图 5-5. 甲醇浓度对模拟电池性能的影响。

Fig 5-5. Influence of methanol concentration on the performance of DMFC. (80°C, oxygen pressure 0.1MPa.)

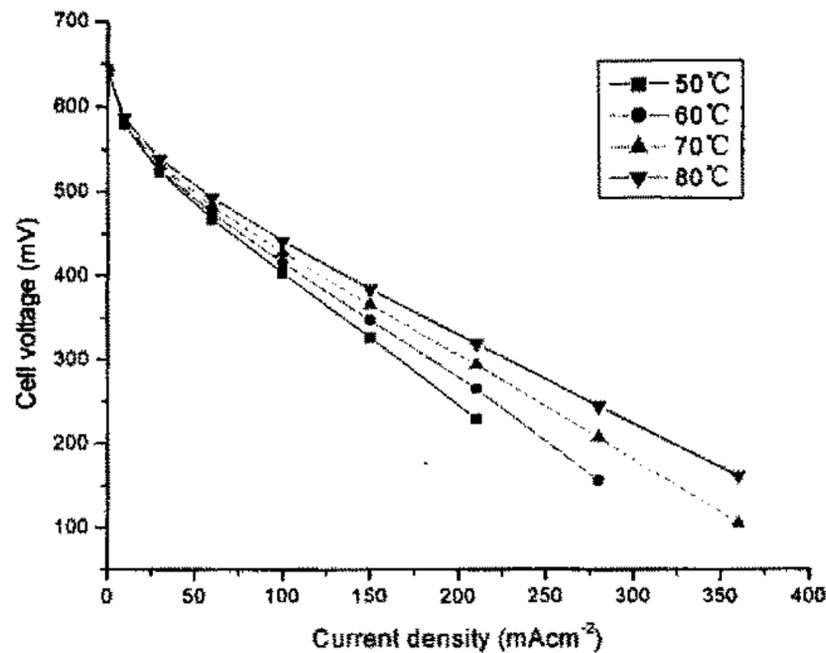


图 5-6. 操作温度对模拟电池放电性能的影响。

Fig.5-6. Effect of temperature on the performance of the modeling DMFC. (methanol concentration 2.0mol/L, oxygen pressure 0.1MPa.)

模拟电池的性能随工作温度的变化如图 5-6 所示。DMFC 的放电性能随工作温度的升高而显著提高,这一模拟结果与实验结果(图 2-21)的规律也是一致的。但是我们也可以看到模拟电池在较低温度时的放电性能高于实验电池。这也是因为模型中取 ξ 为 0.25V, 忽略了 ξ 随电池温度降低而增大^[163]的现象, 使得电池温度低于 80°C 时的 ξ 值小于实际值。

阴极氧气压力对模拟电池放电电压的影响如图 5-7 所示。模拟电池的放电性

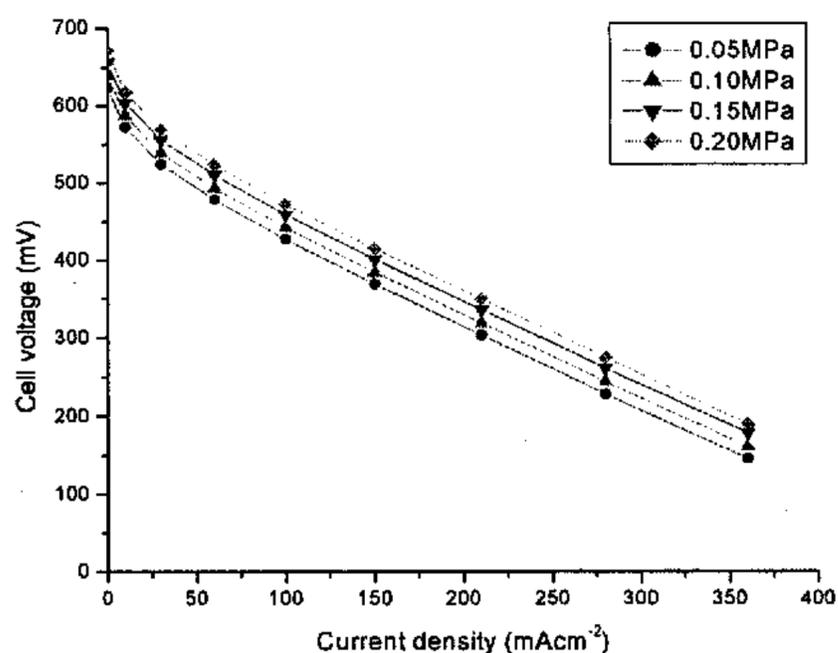


图 5-7 阴极氧气压力对模拟电池放电性能的影响。

Fig.5-7 Effect of the pressure of oxygen on the performance of the modeling DMFC. (80°C, methanol concentration 2.0mol/L.)

能随氧气压力升高而提高。对比图 5-7 和 2-25, 可以清楚地看到, 模拟结果与实验非常吻合。

与实验对比的结果表明, 此模型仍能够较好地模拟 DMFC 的 I-V 性能, 正确反映操作条件对电池性能影响的趋势。

5.3 DMFC 阳极催化剂层的甲醇浓度、质子电流和过电位

为了便于表示, 我们将催化剂层的厚度无因次化。在图 5-8 至图 5-10 中, 用 0~1 之间的数表示催化剂层的某界面到 $x=L_1$ 的距离。

图 5-8 反映了不同放电电流密度下阳极催化剂层内甲醇浓度变化。可以看出, 在靠近扩散层的一侧, 甲醇浓度较高, 从扩散层到聚合物膜, 甲醇的浓度逐渐降低, 而且电池放电电流越大, 甲醇浓度下降越多。对厚度为 $200\mu\text{m}$ 的阳极催化剂层, 电池以 60mAcm^{-2} 放电时, 甲醇在催化剂层与膜界面处的浓度比在扩散层与催化剂层界面处的浓度低约 0.8mol/L , 而放电电流增加到 280mAcm^{-2} 时, 这一浓度变化增大到 1.3mol/L 。催化剂层的扩散阻力使靠近膜侧的甲醇被消耗后不能得到及时的补充, 导致其浓度下降, 从而使甲醇在催化剂层靠近膜侧与靠近扩散层侧之间形成了浓度差。而且甲醇消耗量愈高则使催化剂层两侧的浓度差愈大。而催化剂层内甲醇的反应量因电池放电电流密度增大而增加, 所以在高放电电流密度下浓度差增大。

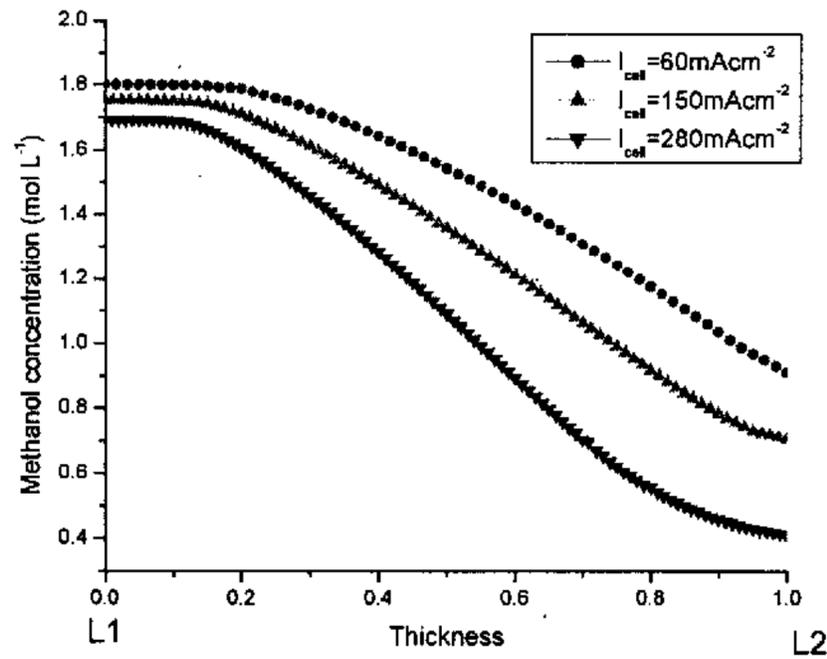


图 5-8 阳极催化剂层内甲醇浓度的变化。

Fig 5-8. Variation of concentration of methanol in the anode catalyst layer. (Methanol feed concentration=2.0mol/L)

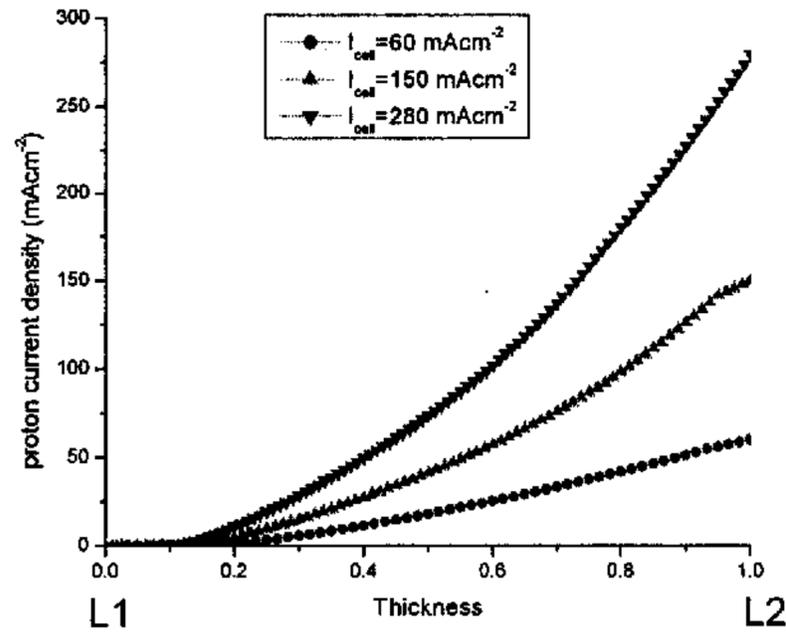


图 5-9. 阳极催化剂层质子电流密度的变化。

Fig 5-9. Variation of current density in the anode catalyst layer.

阳极催化剂层内，质子电流密度的分布如图 5-9 所示。从图中可以看出，在靠近扩散层一侧，厚度在 0~0.2 的催化剂层内，质子电流密度很低。沿扩散层至质子交换膜的方向，质子电流密度非线性地增加，越靠近质子交换膜一侧，电流增大的速度越快。这说明由于靠近 Nafion 膜的催化剂层电位较高且质子传递阻力较小，使得越是靠近 Nafion 膜处甲醇的氧化速度越快。

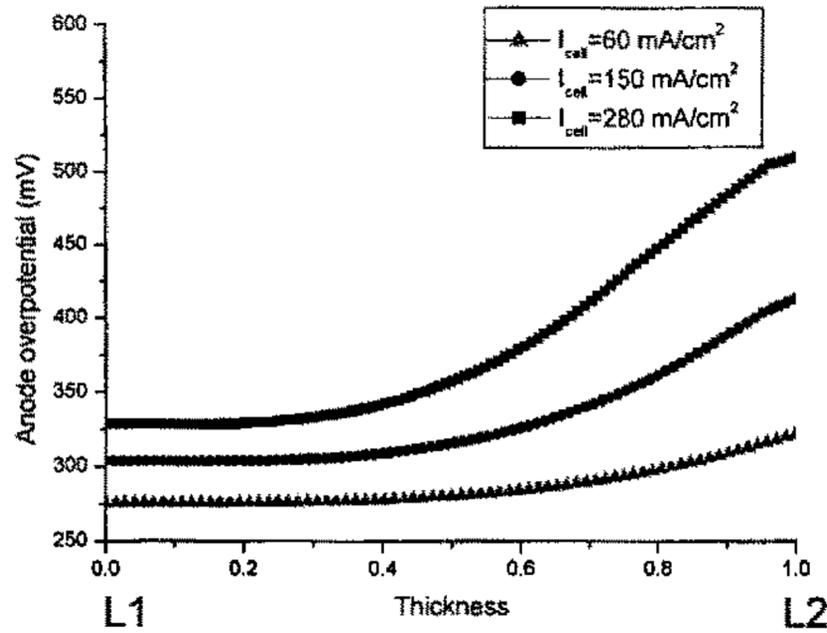


图 5-10. 阳极催化剂层过电位的变化。

Fig.5-10. Variation of over-potential in the anode catalyst layer.

图 5-10 显示了阳极催化剂层不同位置上甲醇氧化过电位。可以看到，从 L1 至 L2 处电池的阳极过电位呈非线性增加，而且放电电流密度愈高则过电位增大愈快。由于 Nafion 聚合物的本体电阻比催化剂的电阻高得多，因此催化剂层的电阻主要来源于前者。所以阳极过电位沿厚度的变化主要来自 Nafion 聚合物相。由于阳极催化剂层从 L1 至 L2 处质子电流密度逐渐增大（图 5-9），根据欧姆定律，这必然使过电位在厚度方向上非线性地增长，而且质子电流密度变化越大，这种非线性就越强。

5.4 DMFC 阴极催化剂层的氧气浓度、甲醇浓度、质子电流密度和过电位

采用与阳极类似方法将阴极催化剂层的厚度无因次化，用 0~1 之间的数表示催化剂层中的位置。

DMFC 模拟阴极中，水不占据气体的传递通道和催化剂表面（即没有任何水淹现象），催化剂层内氧气浓度（摩尔分数）如图 5-11 所示。从阴极催化剂层与扩散层界面至催化剂层界面处，氧的浓度略有减小。这是催化剂层孔内传质阻力很小的结果。但实验结果（图 4-19）显示，提高阴极催化剂层的孔隙率对 DMFC 性能有一定的改善，即孔阻力实际上还是一个制约因素。这说明实际阴极孔内可能存在液体水。文献[156]的模拟结果显示，氧电极催化剂层的孔隙完全被液体水充满时， 400 mA/cm^2 的放电电流密度下，氧的浓度将在厚度 $5 \mu\text{m}$ 左右下降到零。我们曾按此极端情况模拟，发现厚度为 $200 \mu\text{m}$ 的催化剂层完全被水淹时（阴

极催化剂层孔中充满液体水), 电池只能放出不超过 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流。对比实验结果, 可以推断, 实际电池阴极催化剂层发生了局部被水淹的现象。

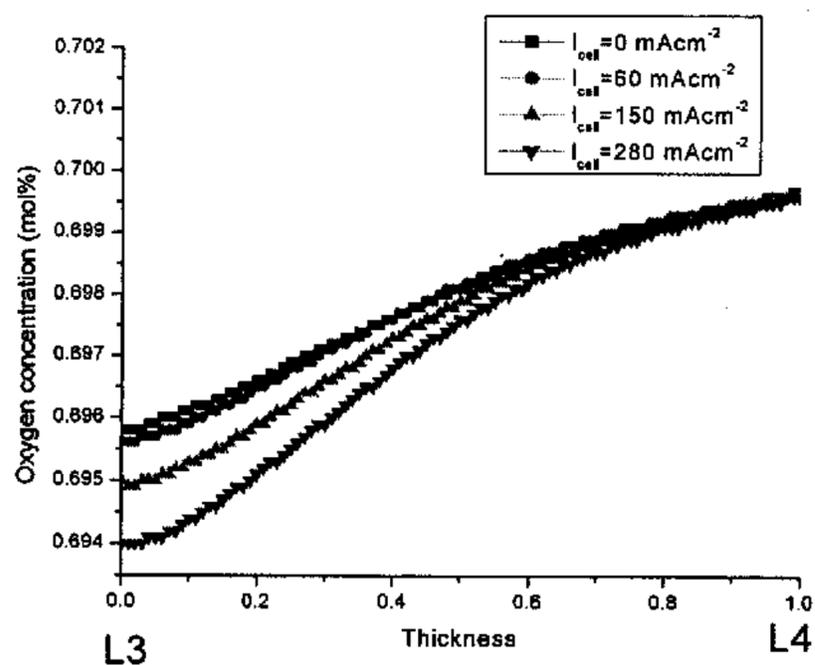


图 5-11 模拟电池阴极催化剂层氧气浓度的分布。

Fig 5-11. Variation of oxygen concentration in cathode catalyst layer.

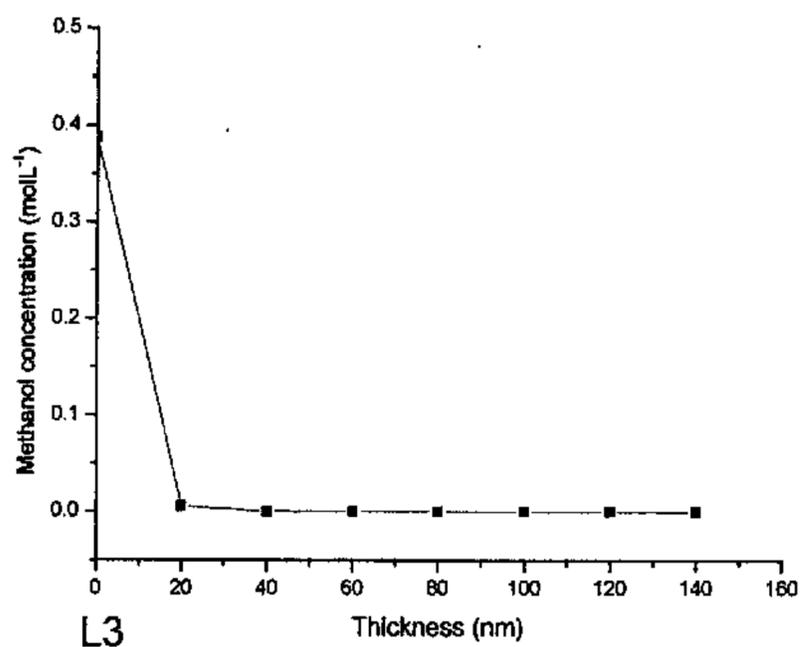


图 5-12 阴极催化剂层的甲醇浓度。

Fig.5-12 Methanol concentration in the cathode of DMFC.
($I_{\text{cell}}=150\text{mA}/\text{cm}^2$)

阴极催化剂层内甲醇浓度的分布示于图 5-12。可以清楚地看到, 甲醇从阳极穿透至阴极后几乎立即在 Nafion115 膜和催化剂层的界面上氧化。这是因为实验电流密度范围内 DMFC 阴极的电极电位较甲醇氧化的平衡电位高很多, 使得甲醇在阴极催化剂上甲醇发生氧化反应的推动力很大 (电学位很高), 从而导致

甲醇到达催化剂表面后因迅速氧化而消失。

图 5-13 显示了模拟电池在不同电流密度下，阴极催化剂层内的质子电流的变化。由图可见，即使电池处于开路状态，阴极的电流密度也到达约 $250\text{mA}/\text{cm}^2$ ，这部分电流由从阳极穿透而至的甲醇发生氧化反应产生。整个催化剂层内，沿质子交换膜与催化剂层界面至催化剂层与扩散层界面方向，阴极质子电流密度急剧减小。从图 5-13 还可以看到，在靠近质子交换膜一侧的 40% 的催化剂层内，电池放电电流密度愈高，阴极总的电流密度就愈大，而在另一侧约 60% 的催化剂层内，质子电流密度下降到 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下，而且几乎不随电池总放电电流变化。

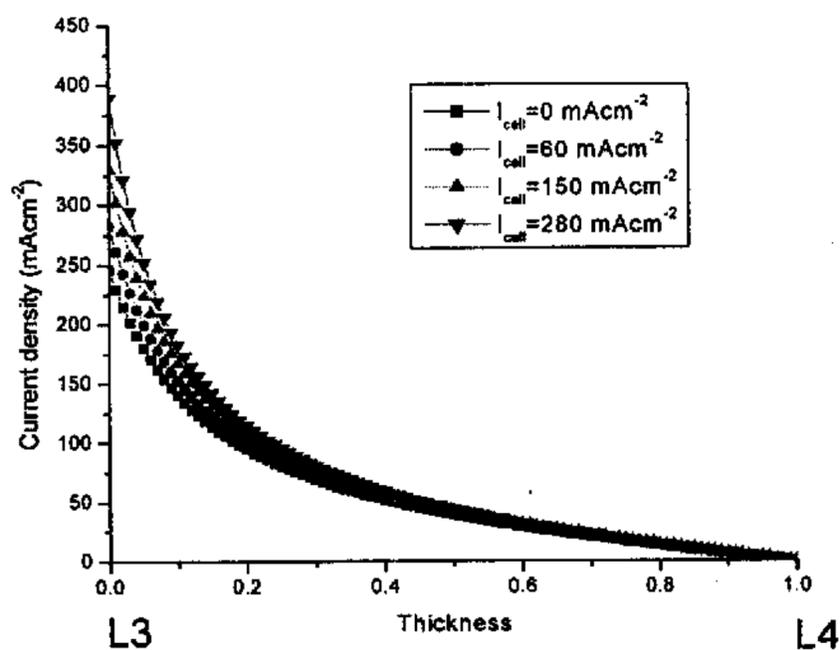


图 5-13 模拟电池阴极催化剂层质子电流密度分布。

Fig 5-13. Variation of proton current density in cathode catalyst layer.

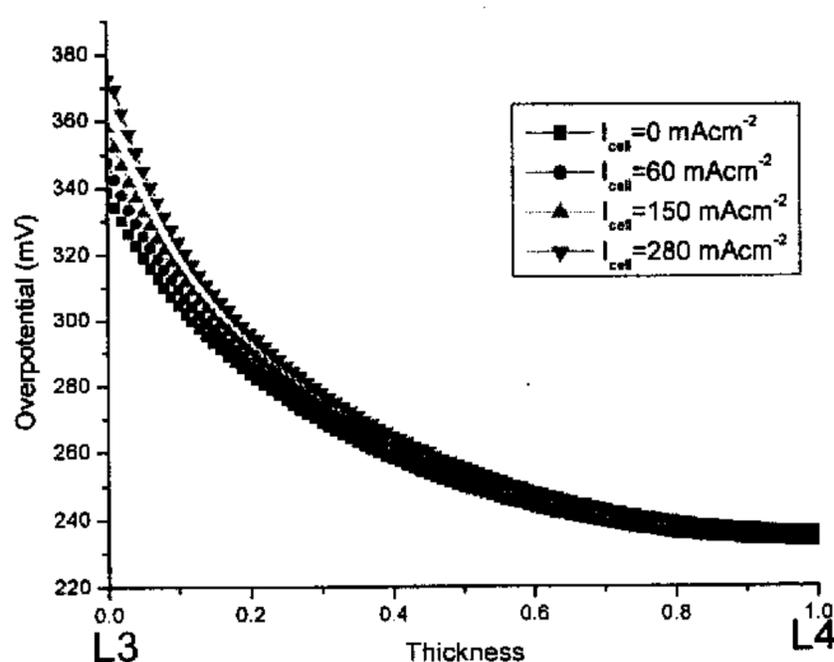


图 5-14. 阴极催化剂层过电位的分布。

Fig.5-14. Distribution of overpotential in the catalyst layer of cathode.

阴极催化剂层内过电位的分布如图 5-14 所示, 从质子交换膜与催化剂层界面往催化剂层与扩散层界面方向, 阴极过电位逐渐减小。当模拟电池的放电电流密度由 $0\text{mA}/\text{cm}^2$ 增大到 $280\text{mA}/\text{cm}^2$ 时, 在 $0.2\text{-}1.0$ 厚度范围内, 催化剂层过电位的变化较小。从这一点可以看出, DMFC 阴极性能主要控制在 $0\text{-}0.2$ 厚度的催化剂层。这可能是由于大部分 H^+ 在靠近 Nafion 膜的催化剂层内已经被反应掉, 导致靠近扩散层的催化剂层内质子电流密度较低 (图 5-13) 的缘故。

5.5 DMFC 的甲醇穿透过电位

图 5-15 反映了甲醇进料浓度为 $2.0\text{mol}/\text{L}$, 氧气压力为 1.0MPa (表压)、工作温度为 80°C 时, 甲醇穿透对电池阴极过电位的影响。如图所示, 如果质子交换膜完全阻止甲醇透过 (即理想膜), 那么电池开路状态下阴极过电位为零。但放电电流密度稍有增大, 电极受活化极化控制, 其过电位急剧增大。而随着放电电流继续增大, 电极逐渐转变为受欧姆极化控制, 过电位增长则变缓。对于使用 Nafion 膜的电池, 即使在开路状态, 阴极也存在约 330mV 的过电位, 这即所谓甲醇穿透过电位 (crossover potential)。阴极甲醇穿透过电位与电池的放电电流密度密切相关。放电电流密度越大, 穿透过电位越低, 电流超过 $300\text{mA}/\text{cm}^2$ 时, 过电位低于 20mV 。由于电池放电电流密度较低时活化极化控制下的电极电位受电流的影响十分显著, 此时甲醇氧化和氧还原形成的内部电流是引起阴极过电位的主要因素, 因而甲醇穿透过电位高。而放电电流密度较高时电极性能受欧姆极

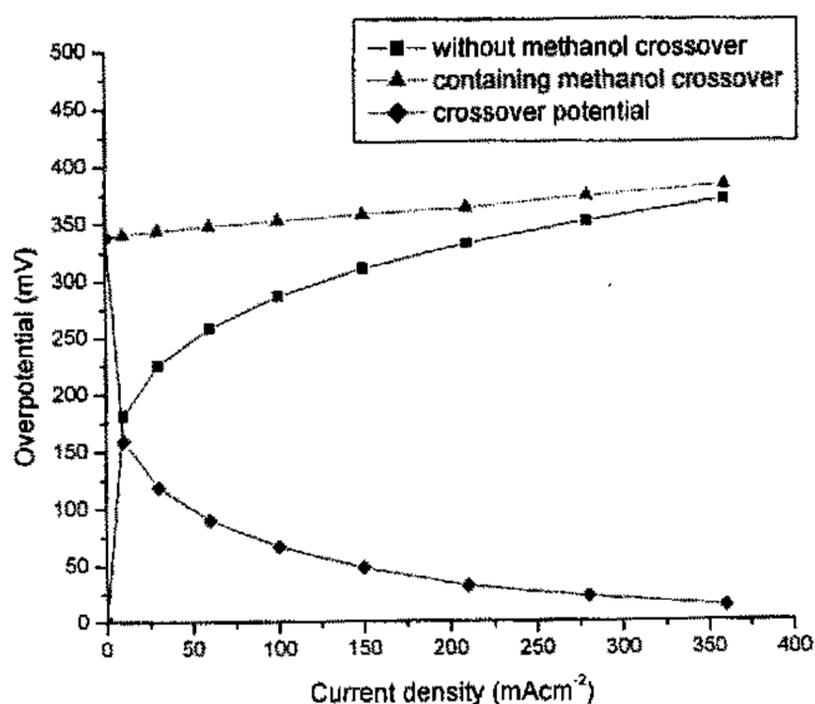


图 5-15. 液体进料 DMFC 甲醇穿透过电位。

Fig. 5-15. Crossover over-potential in cathode of the liquid feed DMFC.

化控制，电流大小对电极电位的影响较低电流密度时小，而且内部电流已不占阴极总电流的绝大部分，因而甲醇穿透对阴极电位的影响较小。所以，评价甲醇穿透过电位对电池放电性能的影响时，应该给出具体的放电电流密度。

5.5.1 电池工作条件对穿透过电位的影响

阳极甲醇进料浓度对穿透过电位的影响示于图 5-16。甲醇穿透过电位随着阳极甲醇进料浓度的提高明显增大。100mA/cm² 的放电电流密度下，甲醇进料浓度由 0.5mol/L 增大到 3.0mol/L 时，穿透过电位上升了近 100mV。所以，从减少甲醇穿透过电位的角度，采用低浓度甲醇进料是有利的。

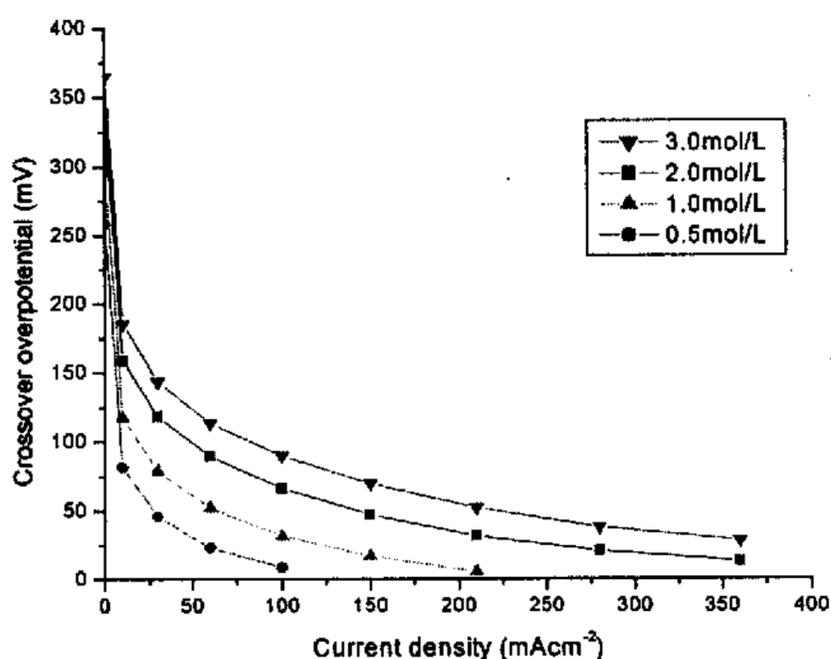


图 5-16. 甲醇进料浓度对穿透过电位的影响

Fig.5-16. Effect of methanol concentration on crossover overpotential.
(at 80°C, oxygen pressure 0.1MPa)

图 5-17 反映了甲醇穿透过电位随电池工作温度的变化。可以看到，电池工作温度由 80°C 降至 50°C，甲醇穿透过电位减小。这是由于甲醇在质子交换膜中的扩散通量和电迁移通量随着温度升高而增大。电池温度从 80°C 降至 50°C，电池在 0~210 mA/cm² 电流密度范围内，甲醇的穿透量下降了 1 倍多（图 5-18）。从图 5-17 可看出甲醇穿透过电位随电池温度的变化与电流密度有关。电流密度为 60mA/cm² 时，电池工作温度从 80°C 降至 50°C，甲醇穿透过电位减小了 50mV，而在 210mA/cm² 时，这一数值减小到约 30mV。这说明甲醇穿透量对甲醇的穿透过电位的影响随着放电电流密度的增大而减弱，但甲醇穿透过电位与穿透量并不成正比。

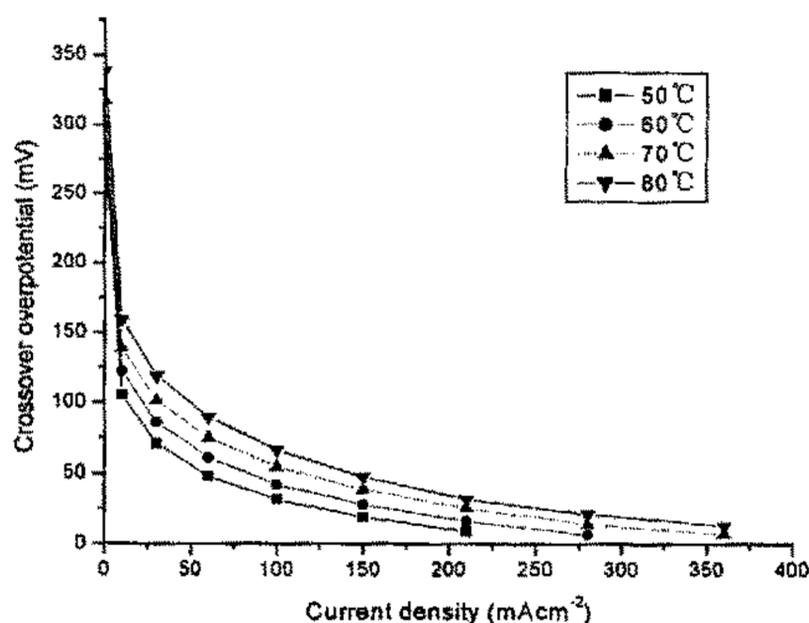


图 5-17. 温度对甲醇透过电位的影响。

Fig 5-17. Effect of temperature on crossover overpotential in DMFC.

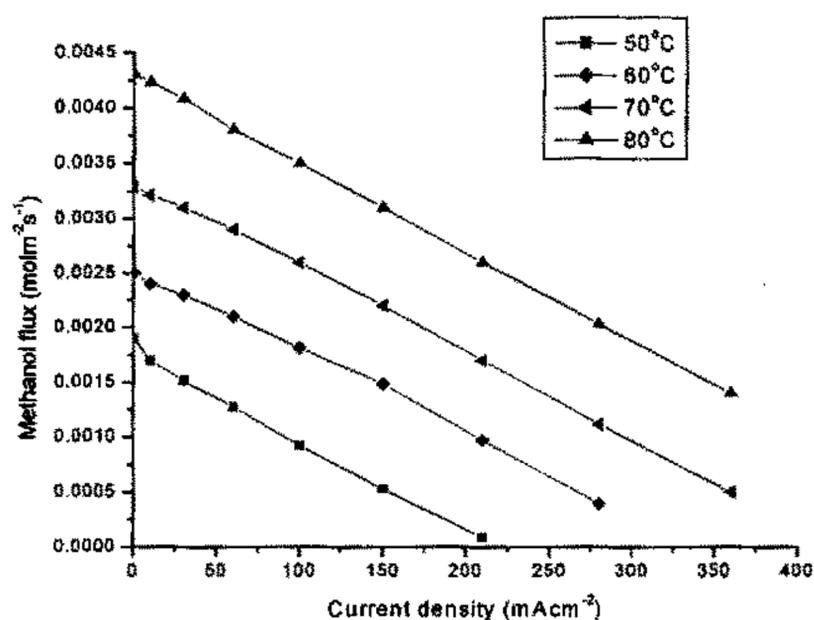


图 5-18. 温度对甲醇透过通量的影响。

Fig.5-18 The flux of methanol crossover as a function of temperature and current density.

阴极氧气压力不同时甲醇透过电位如图 5-19 所示。氧气压力增大，甲醇透过电位略有下降。根据文献[118]，将模型中 Nafion 膜的水力渗透系数 k_1 取为 $\sim 10^{-14} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ，比文献[115]的 k_1 值小了 2 个数量级。因 k_1 值取值小导致模拟电池氧气压力对甲醇透过量的影响较弱，因而本模拟比文献[115]所得氧气压力对透过电位的影响小得多。但此时电池性能的模拟结果（图 5-7）与实验结果（图 2-25）非常吻合。

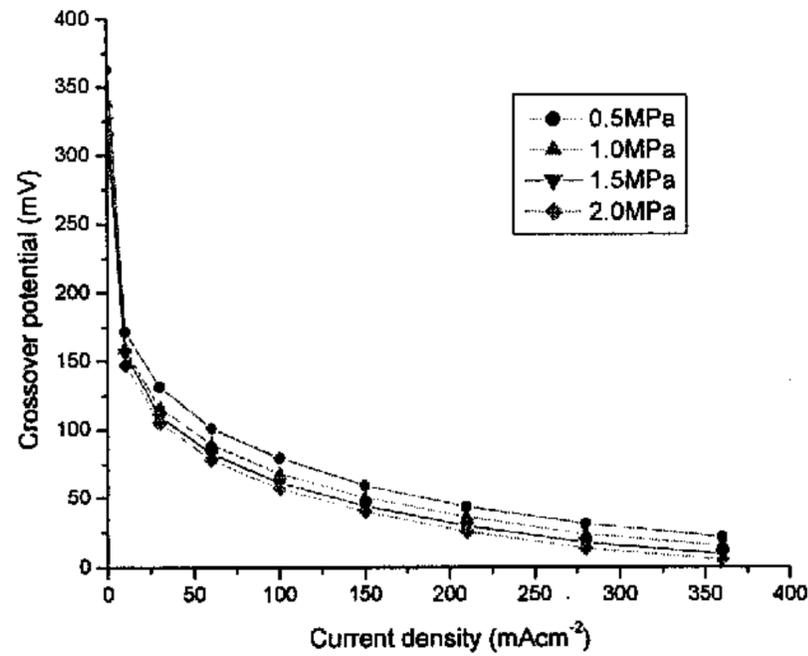


图 5-19 氧气压力对甲醇透过电位的影响。

Fig.5-19. Effect of oxygen pressure on the crossover overpotential in DMFC. (80°C, methanol concentration 2.0mol/L)

5.5.2 质子交换膜阻醇性能的影响

实验测得 80°C 时 Nafion115 膜的透醇系数 $p=4.18 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ 。模拟计算时，我们调节质子交换膜的透醇系数，使其分别等于 0.01p、0.1p 和 10p，得到在不同电流密度下电池的放电电压，模拟膜的阻醇性能对电池性能的影响。计算结果绘于图 5-20。由图可以看出，膜的透醇系数为 p 和 10p 时，甲醇透过电位在整个电流密度范围内变化不大。膜的透醇系数下降提高时，甲醇透过电位在低电

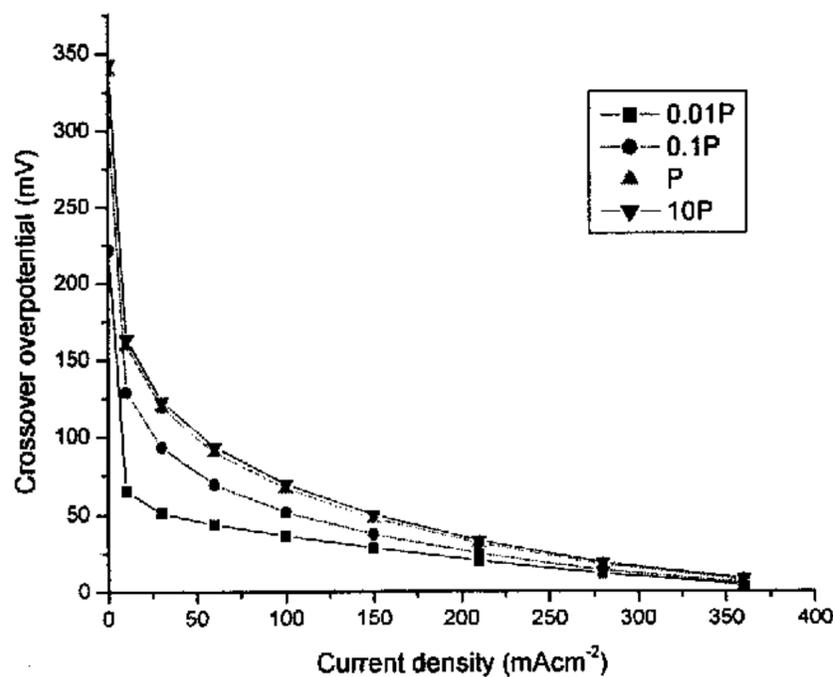


图 5-20. 膜的甲醇透过系数对透过电位的影响。

Fig. 5-20. Effect of the permeability of membrane on the crossover overpotential in the model DMFCs.

流密度范围内有明显下降，而大电流时，过电位变化很小于。

另外我们还注意到，电池在 $0\sim 200\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下，阳极甲醇进料浓度从 $2.0\text{mol}/\text{L}$ 下降到 $1.0\text{mol}/\text{L}$ 时，甲醇穿透过电位降低了 $20\sim 30\text{mV}$ (图 5-16)，而膜的透醇系数下降了 10 倍 (与 Nafion115 相比)，甲醇穿透过电位仅降低了不到 20mV 。这是由于甲醇在膜中受扩散作用、电迁移和水力作用的共同影响。甲醇的穿透量不仅取决于甲醇在膜中的扩散系数、阳极和阴极的浓度差与压力差，还取决于甲醇的电迁移数。当电迁移数不变时，减小膜的透醇系数，只能降低甲醇的扩散通量，而减小阳极甲醇浓度不仅可以扩散通量还可以减小其电迁移通量。故甲醇浓度变化的影响更为突出。

5.6 质子交换膜甲醇透过率和质子电导率对电池性能的影响

质子交换膜在 DMFC 中，既是电解质又是燃料和氧化剂的隔离物，具有导电性能和分离性能，因而它在很大程度地决定了电池的放电性能和燃料利用率。理所当然地，质子交换膜成为 DMFC 研究中的热点。然而，如何评价质子交换膜的综合性能，至今仍是一个难题。目前常用的方法是将膜的电导率除以其透醇系数，用所得数值 β (或者是其对数值) 的大小表示质子交换膜综合性能的高低。这一方法的优点是比较简单。但它只有在膜的电导率和透醇系数对电池性能影响程度完全相同的条件下，才能正确反映膜对电池性能的影响。

以 Nafion115 膜 (透醇系数为 p) 为基准，比较质子交换膜的阻醇性能提高

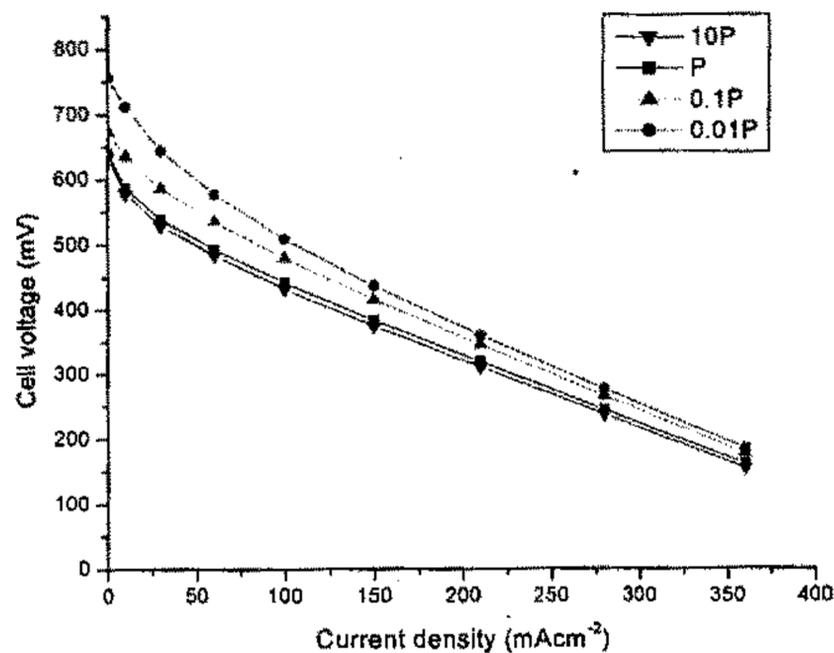


图 5-21 采用甲醇透过系数不同的膜时电池的性能

Fig. 5-21. Effect of the permeability of membranes on the performance of model DMFC.

100 倍、10 倍和下降 10 倍，即透醇系数分别 0.01P、0.1P 和 10P 时 DMFC 的放电性能。由图 5-21 可见，电池的放电电压随着膜的阻醇性能的提高而增大。电池处于开路状态时，提高膜的阻醇性能对电池电压影响最大。但随着电池放电电流密度增加，膜的阻醇性能的影响逐渐减小。例如，电池放电电流密度为 $30\text{mA}/\text{cm}^2$ 时，膜的透醇系数减小 100 倍，放电电压提高了约 100mV，而电流密度增加到 $280\text{mA}/\text{cm}^2$ 时，放电电压仅提高了约 30mV。图 5-21 还显示，虽然质子交换膜的透醇系数增大 10 倍，但电池的放电电压仅下降了几个毫伏。这表明，即使膜的阻醇性能比 Nafion 膜差一些，也不会因甲醇穿透导致电池放电性能大幅下降。这种现象对 DMFC 的质子交换膜研究具有特别的意义。一般情况下，质子交换膜的阻醇性能和导电性能是一对矛盾。就是说，膜的导电性能高，其阻醇性能往往就低。要同时提高两项性能指标，具有较高的难度。这种质子交换膜阻醇性能有所下降对电池性能的影响不大的特性可以为新型质子膜的开发提供更大空间。

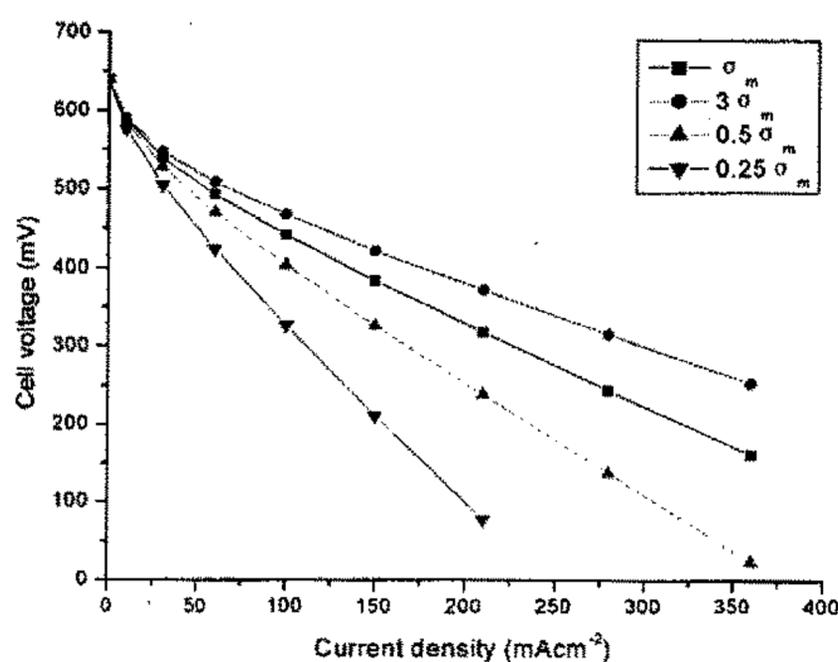


图 5-22. 膜的电导率对电池性能的影响。

Fig.5-22. Effect of membrane conductivity on the performance of DMFC. (at $80\text{ }^\circ\text{C}$, methanol concentration: $2\text{mol}/\text{L}$, oxygen pressure: 1.0MPa)

DMFC 采用透醇系数相同，电导率为 Nafion115 膜 ($80\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $\sigma_m = 0.041\text{S}/\text{cm}$) 的 1/4、1/2 和 3 倍的质子交换膜时，电池的放电性能如图 5-22 所示，可以清楚地看到，在低电流密度放电时，膜的电导率对电池电压影响不大，但较高电流密度下，电池的电压随着膜电导率的增大而显著提高。电流密度 $280\text{mA}/\text{cm}^2$ 时，膜的电导率比 Nafion115 提高三倍，电池电压升高近 70mV，而电导率降低一半，电池的电压下降 107mV。综合图 5-22 和图 5-21 的结果，低放电电流密度下，膜

的透醇系数比电导率对电池性能的影响显著，而高电流密度下则相反。

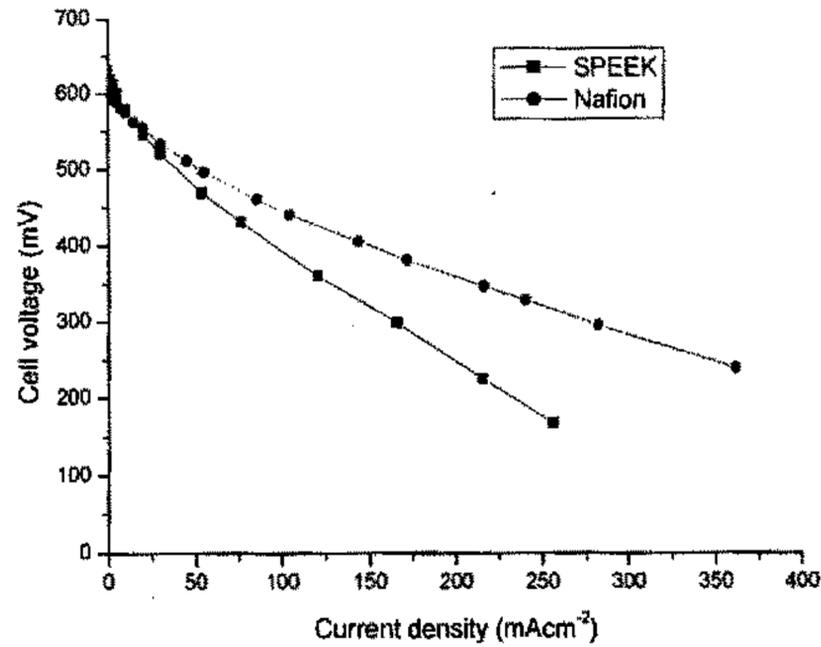


图 5-23.DMFC 性能比较: Nafion115 膜和 SPEEK 膜。

Fig.5-23. A comparison of the performance of DMFCs with Nafion115 and SPEEK membrane. (Anode: 4mg Pt/cm², 45.0 wt% Nafion. Cathode: 4mg Pt/cm², 35.3 wt% Nafion. 80°C, methanol concentration: 2mol/L, oxygen pressure: 1.0MPa)

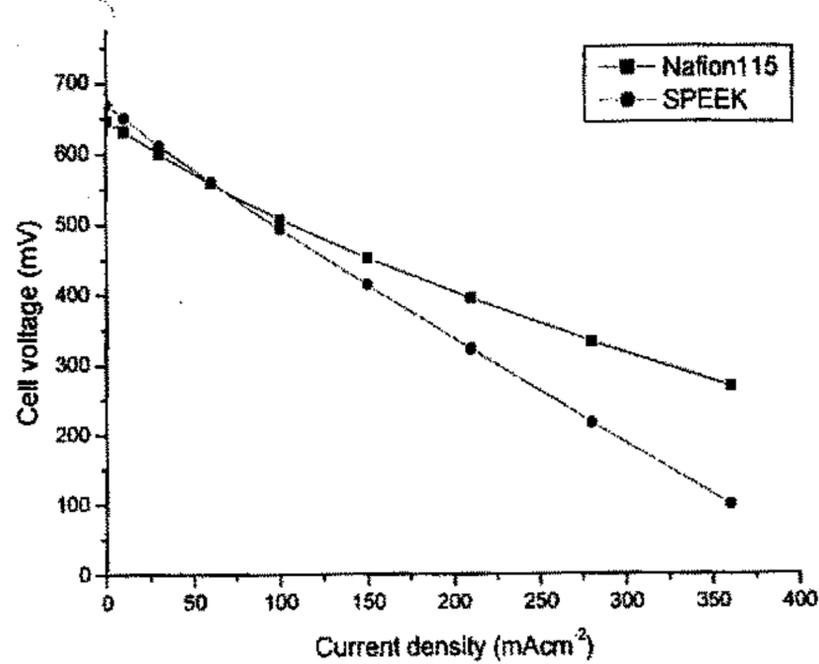


图 5-24.质子交换膜的综合性能对模拟电池性能的影响。

Fig.5-24. Effect of membrane performance on the performance of model DMFC. (Anode: 4mg Pt/cm², 45.0 wt% Nafion. Cathode: 4mg Pt/cm², 35.3 wt% Nafion. 80°C, methanol concentration: 2mol/L, oxygen pressure: 1.0MPa)

为进一步分析质子交换膜的综合性能对电池放电性能的影响，采用了一种电导率和透醇系数分别为 0.008S/cm 和 $6.55 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ 的磺化聚醚醚酮膜 (SPEEK

膜)作为电解质膜,制备膜电极并测试电池的放电性能,结果示于图 5-23。可以看到,在低放电电流密度下电池电压稍高于采用 Nafion115 的电压,而在高电流密度区域其性能明显较差。

采用 SPEEK 膜的透醇系数和电导率模拟电池的性能,结果如图 5-24 所示。在电流密度下,由于膜的阻醇性能较 Nafion115 高使电池阴极甲醇穿透过电位下降,而在较高电流密度下, SPEEK 膜 DMFC 的欧姆极化损失较大使得电池性能显著下降。

综合上述分析可以看出,由于质子交换膜的电导率比其透醇系数对电池性能的影响大得多,因此用前者与后者的比值 β 来表征膜的综合性能显然是不合理的,而应该在表征膜时给其电导率一个远大于给透醇系数的权重。对新型质子交换膜的研究而言,人们应更多着力于提高膜的电导率,而不是以牺牲电导率为代价来减小透醇系数。

5.7 本章小结

- (一) 本章建立液体进料 DMFC 的数学模型,全面考虑了对电池设计有重要影响过程和因素,包括甲醇水溶液在阳极扩散层和催化剂层的传质过程、甲醇在催化剂层的电化学反应过程、甲醇向阴极的穿过程、阴极和阳极催化剂层内的质子和电子传递过程,阴极甲醇的氧化和氧的还原过程,以及氧气、水和 CO_2 气体在阴极扩散层和催化剂层内的扩散过程。经过验证,模型能正确地反映电池的电流-电压特性。
- (二) 阳极催化剂层内,甲醇浓度沿扩散层与催化剂层界面至催化剂层与膜界面方向减小,质子电流和过电位沿该方向非线性地迅速增大。在靠近扩散层的一侧,甲醇氧化速度很小,催化剂的效率很低。
- (三) 从阳极穿透至阴极的甲醇,几乎在质子交换膜与催化剂层的界面上迅速氧化,催化剂层内的甲醇浓度接近零。
- (四) 阴极催化剂层内,质子电流和过电位沿膜与催化剂层界面至催化剂层与扩散层界面方向减小。
- (五) 甲醇穿透对低电流密度放电时的电池电压有显著影响,但放电电流密度高于 $300\text{mA}/\text{cm}^2$ 时,甲醇穿透引起的过电位低于 30mV 。
- (六) DMFC 操作过程中,阴极甲醇穿透过电位随着甲醇进料浓度增大、电池工作温度升高而增大,随氧气压力增大而略有下降。
- (七) 与透醇系数相比,质子交换膜的电导率对电池放电性能的影响更为显著。

第六章 结论

本研究以 DMFC 放电性能为指标,对膜电极的主要制备条件、扩散层材料与结构、催化活性层的组成和结构,以及电池的操作因素进行了研究。建立了 DMFC 理论模型。该模型分析了膜电极催化剂层内反应物浓度、质子电流密度和电化学过电位的变化,考察了电池操作条件、膜的阻醇性能和质子导电性能对甲醇穿透过电位的影响。获得了如下主要结论:

1. 膜电极的性能受 Nafion 膜的特性、催化剂与聚合物界面、催化剂层孔结构和催化剂层与 Nafion 膜的界面,热压条件等的控制。研究表明,在热压温度为 120℃、压力为 15.5MPa 的条件下制备的膜电极的性能最佳。研究还发现,采用电流密度放电法和酸活化法都可以使膜电极快速获得最佳放电性能。膜电极的活化过程的主要作用是促进 Nafion 膜和催化剂层中 Nafion 聚合物的质子通路的快速形成过程和增加催化活性比表面。

2. 阳极扩散层的厚度减小、扩散层和催化剂层的疏水性提高,减小了扩散层内甲醇水溶液和 CO₂ 的传质阻力,电池的放电性能提高。在阳极扩散层与催化剂层之间加入一个疏水性碳粉薄层,可以阻止催化剂进入碳纸扩散层,显著改善电池的放电性能。但是,碳粉用量不宜过高,而且碳粉层需要加入适量的疏水剂 PTFE 以构造气体通道。碳粉层中 PTFE 的最佳含量为 25 wt%。采用 NaHCO₃ 作为造孔剂适当提高阳极催化剂层的孔隙率,促进了阳极 CO₂ 气体的排出,降低了 CO₂ 导致的催化活性面积减小,进一步提高了电池的性能。实验结果表明,NaHCO₃ 的适宜用量为 5.0 mg/cm²。

3. 对碳纸进行疏水处理有效地改善了阴极水的排出,提高了电池的放电性能。对于阴极而言,扩散层的厚度和催化剂的损失对提高电池的放电性能的影响不显著。

4. DMFC 阳极催化剂载量对电池性能的影响十分显著。当阳极 Pt 载量由 1mg/cm² 提高到 4 mg/cm² 时,阳极反应面积增大电池性能提高,继续提高至 6 mg Pt/cm² 时,电池性能下降。

提高 Nafion 含量可以增加电极的活性比表面积,同时增加催化剂层的有效电导率,但 Nafion 含量过高会增加催化剂层的传递阻力。研究表明,阳极催化剂层 Nafion 含量为 45.0wt% 时,电池表现出最佳放电性能。

5. 阴极催化剂的 Pt 载量在 1-4mg/cm² 之间,电池的性能相差不大,但载量

增加到 6 mg Pt/cm^2 时, 电池性能略有下降。阴极催化剂层的 Nafion 含量由 21.4% 增加到 35.3% 时, 电池性能有所提高; Nafion 含量达到 45.0% 时, 电池在低电流密度下的放电电压升高, 但在较高电流密度下, 电压明显下降。

6 模型研究表明, 阳极催化剂层内, 甲醇浓度沿扩散层与催化剂层界面至催化剂层与膜界面反向逐渐减小, 质子电流和过电位沿该方向非线性地迅速增大。在靠近扩散层的一侧, 甲醇氧化速度很小, 催化剂的效率很低, 而靠近膜的一侧, 催化剂活性较高。

阴极催化剂层内, 氧气浓度变化不大; 质子电流和过电位主要集中在靠近质子交换膜的 20% 的区域内。从阳极穿透至阴极催化剂层的甲醇, 几乎在质子交换膜与催化剂层的界面上迅速氧化, 催化剂层内的甲醇浓度接近于零。

7 模拟结果显示, 甲醇穿透对低电流密度放电时的电池电压有显著影响, 但放电电流密度高于 300 mA/cm^2 时, 甲醇穿透引起的过电位低于 30mV。

影响甲醇穿透过电位主要因素有电池的操作因素和膜材料。阴极甲醇穿透过电位随着甲醇进料浓度增大、电池工作温度升高而增大; 随着氧气压力增大而略有下降。与透醇系数相比, 质子交换膜的电导率对电池放电性能的影响更为显著。

参考文献

1. A.O.麦克杜格尔著, 江船译, 燃料电池, 国防工业出版社, 1983年4月.
2. 查全性, 燃料电池技术的发展与我国应有的对策, 应用化学, 1993, 10(5): 38-42
3. 周运鸿, 燃料电池, 电源技术, 1996, 20(4): 161-164
4. 唐伦成, 燃料电池技术及应用, 化工进展, 1995, 1: 18-21
5. 杜森林, 熔融碳酸盐燃料电池的研究和发展, 化工进展, 1994, 1: 29-32
6. 赵国方, 燃料电池的开发现状和发展, 江苏化工, 1994, 22(1): 1-5
7. 韦国林, 秦金妹, 燃料电池进展, 化学世界, 1997, 4: 283-288
8. 蔡年生, 质子交换膜在燃料电池中的应用. 膜科学与技术, 1996, 16(4): 1-6
9. 衣宝廉, 质子交换膜型燃料电池(PEMFC)-国内外状况与主要技术问题. 电源技术, 1997, 21(2): 80-85
10. 陈延禧, 聚合物电解质燃料电池的研究进展. 电源技术, 1996, 20(1): 21-27
11. 韩明, 离子交换膜燃料电池初步研究. 电源技术, 1996, 20(6): 238-242
12. K. Strasser, Mobile fuel cell development at Siemens. J. Power Sources, 1992, 37: 209-219
13. K.B. Prater, Solid polymer fuel cell developments at Ballard. J. Power Sources, 1992, 37: 181-188
14. The DOE advanced fuel cell working group. Assessment of research needs for advanced fuel cell: 4. Solid polymer electrolyte fuel cells(SPEFCs). Energy, 1986, 11: 137-152
15. G. Cacciola, V. Antonucci, S. Freni, Technology up date and new strategies on fuel cells, Journal of Power Sources Volume: 100, Issue: 1-2, November 30, 2001, 67-79
16. K.R. Williams, J.W. Pearson, W.J. Gressler, Batteries 2. Reserarch and development in Non-Mechanical electrical power sources, Pergamon, Oxford, 1965, 337
17. B.D. McNicol, D.A.J. Rand, K.R. Williams, Direct methanol-air fuel cells for road transportation, J. Power Sources, 1999, 83: 15-31
18. M.W. Breiter, A study of intermediates adsorbed on platinum-platinum during the steady-state oxidation of methanol, Formic acid and Formaldehyde, J. Electroanal. Chem. 1967, 14: 407-413
19. M.W. Breiter, Comparative oxidation of chemisorbed carbon monoxide, reduced carbon dioxide and species formed during the methanol oxidation, J. Electroanal. Chem. 1968, 19: 131-136

20. V.S. Bagotzsky, Y.B. Vassiliev, Absorption of organic substances on platinum electrodes, *Electrochim. Acta*, 1966,11: 1439-1460
21. V.S. Bagotzsky, Y.B. Vassiliev, Mechanism of electro-oxidation of methanol on the platinum electrode, *Electrochim. Acta*, 1967,12: 1323-1343
22. S. Surampudi, S.R. Narayanan, E. Vamos, et al., Advances in direct oxidation methanol fuel cells, *J. Power Sources*, 1994, 47: 377-385
23. K.M. Schmidt, P. Brocherhoff, B. Hohlein, et al., Utilization of methanol for polymer electrolyte fuel cells in mobile systems, *J. Power Sources*, 1994, 49: 299-313
24. S.J.C. Cleghorn, X. Ren, T.E. Springer, et al., PEM fuel cell for transportation and stationary power generation applications, *Int. J. Hydrogen Energy*, 1997, 22(12): 1137-1144
25. S. Wasmus, J.-T. Wang, R.F. Savinell. Real-time mass spectrometric investigation of the methanol oxidation in a direct methanol fuel cell. *J. Electrochem. Soc.* 1995, 142(11): 3825-3833
26. A. K. Shukla, P. A. Christensen, A. Hamnett. et al., A vapour-feed direct methanol fuel cell with proton-exchange membrane electrolyte, *J. Power Source*, 1995, 55: 87-91
27. S. Surampudi, S.R. Narayanan, E. Vamos, et al., Advances in direct oxidation methanol fuel cells, *J. Power Sources*, 1994,47: 377-385
28. X. Ren, M.S. Wilson, S. Gottesfeld, High performance direct methanol polymer electrolyte fuel cells, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143: L12
29. X. Ren, P. Zelenay, S. Thomas, et al., Recent advances in direct methanol fuel cells at Los Alamos National Laboratory, *J. Power Sources*, 2000, 86: 111~116
30. A. Kuver, W. Vielstich, Investigation of methanol crossover and single electrode performance during PEMDMFC operation: A study using a solid polymer electrolyte membrane fuel cell system, *J. Power Sources*, 1998,74(2): 211-218
31. M. Baldauf, W. Preidel, Status of the development of a direct methanol fuel cell, *J. Power Sources*, 1999, 84: 161-166
32. D. Buttin, M. Dupont, M. Straumann, et al., Development and operation of a 150W air-feed direct methanol fuel cell stack, *J. Appl. Electrochem.*, 2001, 31:275-279
33. Ballard, www.Ballard.com, 2000.1
34. 蒋淇忠, 马紫峰, 刘振泰等, 液体进料直接甲醇燃料电池性能研究, *高校化学工程学报*, 2001,15(1): 46-51。
35. Z. Wei, S. Wang, B. Yi, et al., Influence of electrode structure on the performance of a direct methanol fuel cell, *J Power Sources*, 2002, 106,364-369.

36. M. Hogarth, P. Christensen, A. Hamnett, et al., The design and construction of high-performance direct methanol fuel cells, 1. Liquid-feed systems, *J. Power Sources*, 1997, 69: 113-124
37. K. Scott, W.M. Taama, P. Argyropoulos, Material aspects of the liquid feed direct methanol fuel cell, *J. Appl. Electrochem.*, 1998, 28: 1389-1397
38. D.H. Jung, C.H. Lee, C.S. Kim, et al., Performance of a direct methanol polymer electrolyte fuel cell, *J. Power Sources*, 1998, 71: 169-173
39. A. K. Shukla, P. A. Christensen, A. J. Dickinson, et al., A liquid-feed solid polymer electrolyte direct methanol fuel cell operating at near-ambient conditions, *J. Power Sources*, 1998, 76: 54-59
40. M.K. Ravikumar, A.K. shukla, Effect of Methanol crossover in a liquid-feed polymer-electrolyte direct methanol fuel cell, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143(8): 2601-2606
41. A.S. Arico, P. Creti, H. Kin, et al., Analysis of the electrochemical characteristics of a direct methanol fuel cell based on a Pt-Ru/C anode catalyst, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143: 3950-3959
42. L. Liu, C. Pu, R. Shkrishnan, Carbon supported and unsupported Pt-Ru anodes for liquid feed direct methanol fuel cells, *Electrochim. Acta*, 1998, 43: 3657-3663
43. J. Cruickshank, K Scott, The degree and effect of methanol crossover in the direct methanol fuel cell, *J. Power Sources*, 1998, 70: 40-47
44. K. Scott, W. Taama, Performance of a direct methanol fuel cell, *J. Appl. Electrochem.*, 1998, 28: 289-297
45. 方度, 杨维驿主编. 《全氟离子交换膜》. 化学工业出版社, 1993年6月.
46. 衣宝廉, 韩明, 张恩浚等. 千瓦级质子交换膜燃料电池. *电源技术*, 1999, 23(2):120-125
47. M. Wakizoe, O.A. Velev, S. Srinivasan., Analysis of proton exchange membrane fuel cell performance with alternate membranes. *Electrochimica Acta*, 1995, 43(3):335-344
48. C.H. Wirguin, Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications. *J. Membrane Sci.*, 1996, 120:1-33
49. T.D. Gierke, G.E. Munn, F.C. Wilson et al. The morphology in Nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide-and small-angle X-ray studies. *J. Polymer Sci.: Polymer Physics Edition*, 1981, 19: 1687-1704
50. Z. Porat, J.R. Fryer, M Huxham, et al., Electron microscopy investigation of the microstructure of Nafion films. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99: 4667-4671

51. J. Halim, F.N. Buchi, O. Haas, et al., Characterization of perfluorosulfonic acid membranes by conductivity measurements and small-angle X-ray scattering. *Electrochimica Acta*, 1994, 39(8-9):1303-1307
52. J.J. Fontanella, M.C. Wintersgill, R.S. Chen, et al., Charge transport and water molecular motion in variable molecular weight Nafion membranes: high pressure electrical conductivity and NMR. *Electrochimica Acta*, 1995, 40(13-14): 2321-2326
53. H.L. Yeager, A. Steck., Cation and water diffusion in Nafion ion exchange membranes: influence of polymer structure. *J. Electrochem. Soc.*, 1981, 128(9): 1880-1884
54. O.J. Murphy, G.D. Hitchens, D.J. Manko. High power density proton-exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources*, 1994, 47:353-368
55. P. Dimitrova, K.A. Friedrich, B. Vogt, Transport properties of ionomer composite membrane for direct methanol fuel cells, *J. Electroanal. Chem.*, 2002, 532: 75-83
56. Y. Sone, P. Ekdunge, D. Simonsson. Proton conductivity of Nafion117 as measured by a four-electrode AC impedance method. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143(4):1254-1259A.
57. D.R. Morris, X. Sun, Water-sorption and transport properties of Nafion117H, *J. Appl. Polymer Sci.*, 1993, 50: 1445-1452
58. E. Skou, P. Kauranen, J. Hentschel, Water and methanol uptake in proton conducting Nafion membranes, *Solid State Ionics*, 1997, 97, 333-337
59. C.A. Edmondson, P.E. Stallworth, M.C. Wintersgill, et al., Electrical conductivity and NMR studies of methanol/water mixtures in Nafion membranes. *Electrochimica Acta*, 1998, 43(10-11):1295-1299
60. M.C. Wintersgill, J.J. Fontanella, Complex impedance measurements on Nafion. *Electrochimica Acta*, 1998, 43(10-11):1533-1538
61. M. Doyle, M.E. Lewittes, M.G. Roelofs, et al., Relationship between ionic conductivity of perfluorinated ionomeric membranes and nonaqueous solvent properties, *J. Membrane Sci.*, 2001, 184: 257-273
62. M. Cappadonia, J. W. Erning, M.S. Niaki, et al., Conductance of Nafion 117 membranes as a function of temperature and water content. *Solid State Ionics*, 1995, 77: 65-69
63. M. Cappadonia, J. Wilhelm Erning, U. Stimming, Proton conduction of Nafion117 membrane between 140K and room temperature. *J. Electroanalytical Chemistry*, 1994, 376:189-195
64. T.A. Zawodzinski, Jr. C. Derouin, S. Radzinski, et al., Water uptake by and transport through Nafion117 membranes. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, 140(4): 1041-1047

65. T.A. Zawodninski Jr., T.E. Springer, F. Uribe, et al., Characterization of polymer electrolytes for fuel cell application. *Solid State Ionics*, 1993, 60:199-211
66. M. Ise, K.D. Kreuer, J. Maier, Electroosmotic drag in polymer electrolyte membranes: an electroretic NMR study, *Solid State Ionics*, 1999, 125: 213-223
67. X. Ren, W. Henderson, S. Gottesfeld, Electro-osmotic drag of water in ionomeric membrane, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144: L267
68. G. Pourcelly, A. Lindheimer, C. Gavach. Electrical transport of sulphuric acid in Nafion perfluorosulphonic membranes. *J. Electroanal. Chem.*, 1991, 305: 97-113
69. G. Pourcelly, A. Lindheimer, G. Pamboutzoglou, et al., Conductivity of sorbed hydrohalogenic acid in Nafion perfluorosulfonic membranes. *J. Electroanal. Chem.*, 1989, 259:113-125
70. G. Pourcelly, A. Oikonomou, C. Gavach, Influence of the water content on the kinetics of counter-ion transport in perfluorosulphonic membranes. *J. Electroanal. Chem.*, 1990, 287: 43-59
71. C.L. Gardner, A.V. Anantaraman. Studies on ion-exchange membranes. II. Measurement of the anisotropic conductance of Nafion. *J. Electroanal. Chem.*, 1998, 449: 209-214
72. S.R. Samms, S. Wasmus, R.F. Savinell, Thermal stability of Nafion in simulated fuel cell environments. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143(5): 1496
73. P.D. Beattie, V.I. Basura, S. Holdcroft, Temperature and pressure dependence of O₂ reduction at Pt | Nafion117 and Pt|BAM 407 interfaces, *J. Electroanalytical Chemistry*, 1999, 468: 180-192
74. M.W. Verbrugge, Methanol diffusion in perfluorinated ion-exchange membranes. *J. Electrochem. Soc.*, 1989, 136(2): 417-423
75. X. Ren, T.A. Zawodzinske, F. Uribe, et al., Proton Conducting Membrane Fuel Cells 1, S. Gottesfeld, G. Halpert and A. Landgrebe, Editors, PV 95-23, p284. The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, 1995.
76. J. Cruickshank, K. Scott, The degree and effect of methanol crossover in the direct methanol fuel cell. *J. Power Sources*, 1998, 70: 40-47
77. A. Kuver, W. Vielstich, Investigation of methanol crossover and single electrode performance during PEMDMFC operation, a study using a solid polymer electrolyte membrane fuel cell system, *J. Power Sources*, 1998, 74: 211-218
78. V. Tricoli, Proton and methanol transport in poly(perfluorosulfonate) membranes containing Cs⁺ and H⁺ cations, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, 145, 11: 3798-3801
79. R. Savinell, E. Yeager, D. Tryk, et al, A polymer electrolyte for operation at temperature up to 200°C, *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 141, L46

80. J.T. Wang, J S. Wainright, R F. Savinell, et al., A direct methanol fuel cell using acid-doped polybenzimidazole as polymer electrolyte, *J. Appl. Electrochem.*, 1996, 26: 751-756
81. S.R. Samms, S. Wasmus, R.F. Aavinell, Thermal stability of proton conducting acid doped polybenzimidazole in simulated fuel cell environments, *J. Electroch. Soc.*, 1996, 143, 4: 1225-1232
82. R. Wycisk, P. N. Pintauro, Sulfonated polyphosphazene ion-exchange membranes, *J. Membrane. Sci.*, 1996, 119: 155-160
83. O. Guo, P.N. Pintauro, Sulfonated and crosslinked polyphosphazene-based proton-exchange membranes, *J. Membr. Sci.*, 1999, 154: 175-181
84. J.C. Lin, M. Ouyang, J.M. Fenton, et al., Study of blend membranes consisting of Nafion (R) and vinylidene fluoride hexafluoropropylene copolymer, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, 70: 121-127
85. M. Walker, K.M. Baumgartner, M. Kaiser, et al., Walker M, Baumgartner KM, Kaiser M, et al. Proton-conducting polymers with reduced methanol permeation *J Appl. Polym. Sci.*, 1999, 74: 67-73
86. 史萌, 邱新平, 朱文涛, Nafion 膜在直接甲醇燃料电池中的应用及改进, *化学通报*, 2001, 8: 488-491
87. G. Inzelt, M. Pineri, J.W. Schultze, et al., Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects, *Electrochimca Acta*, 2000, 45: 2403-2421
88. W. Vielstich, *fuel cells*, John Wiley&Son Ltd., 1970:91-93
89. N.Y. Genjima, K. Turumi, Direct methanol oxidation on platinum electrodes with ruthenium adatoms in hot phosphoric acid, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144: 423-428
90. Y. Ishikawa, M. Liao, C.R. Cabrera, Oxidation of methanol on platinum, ruthenium and mixed Pt-M metals (M=Ru, Sn): a theoretical study, *Surface Sci.*, 2000, 463: 66-80
91. N.M. Markovic, H.A. Gasteiger, P.N. Ross, et al., Electro-oxidation mechanisms of methanol and formic acid on Pt-Ru alloy surfaces, *Electrochem. Acta*, 1995, 40: 91-98
92. A. Aramata, M. Masuda, Platinum alloy electrodes bonded to solid polymer electrolyte for enhancement of methanol electro-oxidation and its Reaction mechanism, *J. Electrochem. Soc.*, 1991, 138: 1949-1957
93. M. Watanabe, S. Motoo, Electrocatalysis by ad-atoms. Part III Enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms, *J. Electroanal. Chem.*, 1975, 60: 275-285

94. D. Chu, S. Gilman, Methanol electro-oxidation on unsupported Pt-Ru alloys at different temperatures, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143(5), 1685-1690
95. H.N. Dinh, X. Ren, F.H. Garzon, et al., Electrocatalysis in direct methanol fuel cells: in-situ probing of PtRu anode catalyst surfaces, *J. Electroanalytical Chem.*, 2000, 491: 222-233
96. B.D. Mencil, R.T. Short, Influence of activation conditions on performance of platinum-ruthenium methanol electro-oxidation catalysts, Surface enrichment phenomena, *J. Electroanal. Chem.*, 1977, 81: 249-260
97. M. C. Lefebvre, Z. Qi, P. G. Pickup, Electrochemically conducting proton exchange polymers as catalysts for proton exchange membrane fuel cells, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, 146(6): 2054~2058
98. Y. Morimoto, E.B. Yeager, Comparison of methanol oxidations on Pt, Pt|Ru and Pt|Sn electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 1998, 444: 95-100
99. A.S. Arico, V. Antonucci, N. Giordano, et al. Methanol oxidation on carbon-supported platinum-tin electrodes in sulfuric-acid, *J. Power Sources*, 1994, 50: 295-309
100. K.Y. Chen, A.C.C. Tseung, Effect of Nafion dispersion on the stability of Pt/WO₃ electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143: 2703-2707
101. J.H. White, A.F. Sammells, Pervskite anode electrocatalysis for direct methanol fuel cells, *J. Electrochem. Soc.*, 1993, 140: 2167-2177
102. G.T. Burstein, C.J. Barnett, A.R.J. Kucernak, et al., Anodic oxidation of methanol using a new base electrocatalyst *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143: L139-L140
103. W. Vielstich, fuel cells, John Wiley&Son Ltd., 1970:119-124
104. C.N. Satterfield 著, 庞礼等译, 实用多相催化, 北京: 北京大学出版社, 1990: 157-159
105. J. Bett, J. Lundquist, E. Washington, et al., Platinum crystallite size considerations for electrocatalytic oxygen reduction-- I, *Electrochim. Acta*, 1973, 18: 343-348
106. K.F. Blurton, P. Greenberg, H.G. Oswin, et al., Electrochemical activity of dispersed platinum, *J. Electrochem. Soc.*, 1972, 119: 559-564
107. S.Y. Ye, A.K. Vijh, L.H. Dao, A new fuel cell electrocatalyst based on carbonized polyacrylonitrile foam—The nature of platinum-support interactions, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144(1): 90-95
108. A.C.C. Tseung, S.C. Dhara, Loss of surface area by platinum and supported platinum black electrocatalyst, *Electrochim. Acta*, 1975, 20: 681-683

- 109.D. Chu, R. Jiang, Novel electrocatalysts for direct methanol fuel cells, *Solid state ionics*, 2002, 148: 591-599
- 110.C. K. Witham, W. Chun, R. Ruiz, et al., Thin film catalyst layers for direct methanol fuel cells, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2000, 3: 497-500
- 111.M. S. Wilson, S. Gottesfeld, Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes, *J. Appl. Electrochem.*, 1992, 22: 1-7
- 112.P. Argyropoulos, K. Scott, W.M. Taama, Gas evolution and power performance in direct methanol fuel cells, *J. Appl. Electrochem.*, 1999, 29: 661-669
- 113.P. Argyropoulos, K. Scott, W.M. Taama, Carbon dioxide evolution patterns in direct methanol fuel cells, *Electrochim. Acta*, 1999, 44: 3575-3584
- 114.P. Costamagna, S. Srinivasan, Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000. Part II. Engineering, technology development and application aspects, *J. Power Sources*, 2002, 102: 253-269
- 115.K. Scott, W. Taama, J. Cruickshank, Performance and modeling of a direct methanol solid polymer electrolyte fuel cell, *J. Power Sources*, 1997, 65: 159-171
- 116.K. Scott, P. Argyropoulos, K. Sundamacher, A model for the liquid feed direct methanol fuel cell, *J. Electroanal. Chem.*, 1999, 477: 97-110
- 117.K. Sundamacher, K. Scott, Direct methanol polymer electrolyte fuel cell: analysis of charge and mass transfer in the vapor-liquid-solid system, *Chem. Eng. Sci.*, 1999, 54: 2927-2936
- 118.A.A. Kulikovsky, Two-dimensional numerical modeling of a direct methanol fuel cell, *J. Appl. Electrochem.*, 2000, 30: 1005-1014
- 119.吴洪, 直接甲醇燃料电池质子导电阻醇膜的研究, 天津大学博士论文, 2000
- 120.X. Ren, E.S. Thomas, A.Z. Thomas, et al., Methanol transport through Nafion membranes electro-osmotic drag effects on potential step measurements, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147: 4666-474
- 121.K. Broka, P. Ekdunge, Oxygen and hydrogen permeation properties and water uptake of Nafion117 membrane and recast film for PEM fuel cell, *J. Appl. Electrochem.*, 1997, 27: 117-123
- 122.G. Alerti, M. Casciola, L. Massinelli, et al, Polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cells (110-160°C), *J. Membrane Sci.*, 2001, 185: 73-81
- 123.A.S. Arico, P. Creti, P. L. Antonucci, et al., Optimization of operating parameters of a direct methanol fuel cell and physico-chemical investigation of catalyst-electrolyte interface, *Electrochim. Acta*, 1998, 43: 3719-3729
- 124.韩佐青, 司永超, 陈延禧等, 采用 Nafion 粘结剂的 PEMFC 氧电极研究, *物理化学学报*, 1997, 13: 432437

- 125.Z. Qi, A. Kaufman, Activation of low temperature PEM fuel cells, *J. Power Sources*, 2002, 111: 181-184
- 126.S. Wasmus, A. Kucer, Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review, *J. Electroanalytical Chem.* 1999, 461: 14-31
- 127.P.M. Urban, A. Funke, J.T. Muller, et al, Catalytic processes in solid polymer electrolyte fuel cell systems, *Applied catalysis A: General*, 2001, 221: 459-470
- 128.T. Frelink, W. Visscher, J.A.R. Vanveen, On the role of Ru and Sn as promoters of methanol electro-oxidation over Pt, *Surface Sci.*, 1995, 335: 353-360
- 129.M. Watanabe, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, Electrocatalysis by ad-atoms. Part III Enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms, 1975, 60: 275-285
- 130.S. Surampudi, S.R. Narayanan, E. Vamos, et al., Advances in direct oxidation methanol fuel cells, *J. Power Sources*, 1994,47: 377-385
- 131.T. Page, R. Johnson, J. Hormes, et al., A study of methanol electro-oxidation reactions in carbon membrane electrode and structural properties of Pt alloy electro-catalysts by EXAFS, *J. Electroanal. Chem.*, 2000, 485: 34-41
- 132.A. Parthasarthy, S. Srinivasan, A.J. Appleby, et al., Pressure dependence of the oxygen reduction reaction at the platinum microelectrode/Nafion interface: electrode kinetics and mass transport, *J. Electrochem. Soc.*, 1992,139: 2856-2863
- 133.J. T. Mueller, Peter M. Urban, Characterization of direct methanol fuel cells by ac impedance spectroscopy, *J. Power Source*, 1998, 75: 139-143
- 134.A.J. Appleby, Fuel cell and hydrogen fuel, *Int. J. Hydrogen Energy* 1994,19 (2): 175-180
- 135.A.S. Arico, A. K. Shukla, K. M. El-khatib, et al., Effect of carbon –supported and unsupported Pt-Ru anodes on the performance of solid-polymer-electrolyte direct methanol fuel cells, *J. Appl. Electrochem.*, 1999,29: 671-676
- 136.J.P. Diard, B.L. Gorrec, C. Montella, et al., Impedance measurements of polymer electrolyte membrane fuel cells running on constant load, *J. Power Sources*, 1998, 74: 244-245
- 137.J.P. Diard, B.L. Gorrec, C. Montella, EIS study of electrochemical battery discharge on constant load, *J. Power Sources*, 1998, 70: 78-84
- 138.J T. Mueller, P.M. Urban, Characterization of direct methanol fuel cells by ac impedance spectroscopy, *J. Power Source*, 1998, 75: 139-143
- 139.J.T. Mueller, P.M. Urban, W.F. Holderich, Impedance studies on direct methanol fuel cell anodes, *J. Power Sources*, 1999, 84: 157-160

- 140.M. Uchida, Y. Aoyama, N. eda, et al., Investigation of the microstructure in the catalyst layer and effects of both perfluorosulfonate ionomer and PTFE-loaded carbon on the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells, *J. Electrochem. Soc.*, 1995,142 (2): 4143-4149
- 141.E.A. Ticianelli, C.R. Derouin, W. PAIK, et al., Methodes to attain high power densities in solid polymer electrolyte fuel cells using low platinum loading electrodes, *J Electrodes, J. Electrochem Soc*, 1988, 135 (3): C119
- 142.E. Antolini, L. Giorgi, E. Passalacqua, et al., Influence of Nafion loading in the catalyst layer of gas-diffusion electrodes for PEMFC, *J. Power sources*, 1999, 77: 136-142
- 143.S. Escibano, P. Aldevert, M. Pineri, Volumic electrodes of fuel cells with polymer electrolyte membranes: electrochemical performances and structural analysis by thermoporometry, *Electrochim. Acta*, 1998, 43: 2195-2202
- 144.姚允斌, 解涛, 高英敏, 物理化学手册, 上海科学技术出版社, 上海, 1983: 689-691
- 145.天津化工研究设计院编, 无机精细化学品手册, 化学工业出版社, 北京, 2001: 115-151
- 146.J.L. Andrew, D.L. James, fuel cell system explained, Chichester [England], Wiley, New York, 2000, 28-29
- 147.陈钟秀, 顾飞燕, 化工热力学, 化工出版社, 北京, 1998: 178-179
- 148.D.M. Bernardi, M.W. Verbrugge, A mathematical model of a solid polymer electrolyte fuel cell, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139: 2477-2491
- 149.S.F. Baxter, V.S. Battaglia, R.E. White, Methanol fuel cell model: anode, *J. Electrochem. Soc*, 1999, 146: 437-447
- 150.C. He. H.R. Kunz, J.M. Fenton, Evaluation of platinum-based catalysts for methanol electro-oxidation in phosphoric acid electrolyte, *J. Electrochem. Soc.*, 1997,144: 970-979
- 151.L.I. 安特罗波夫著, 吴仲达等译, 理论电化学, 高等教育出版社, 1984, 北京: 481-488
- 152.J. C. Slattery, R.B. Bird, *AIChE. J.* 1958, 4: 137
- 153.L.I. 安特罗波夫著, 吴仲达等译, 理论电化学, 高等教育出版社, 1984, 北京: 392-398
- 154.J.O. Bockris, S. Srinivasan, Fuel cell: Their electrochemistry, Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1969, 117
- 155.K. Broka, P. Ekdunge, Modelling the PEM fuel cell cathode, *J. Appl. Electrochem.*, 1997, 27: 281-289

- 156.A. Parthasarathy, S. Srinivasan, J. Appleby, Temperature dependence of the electrode kinetics of oxygen reduction at the platinum/Nafion interface- a microelectrode investigation, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139: 2530-2537
- 157.C. Marr, X. Li, Composition and performance modeling of catalyst layer in a proton exchange membrane fuel cell, *J. Power Sources*, 1999, 77: 17-27
- 158.H.N. Dinh, X. Ren, F.H.Garzon, et al., Electrocatalysis in direct methanol fuel cells: in-situ probing of PtRu anode catalyst surfaces, *J. Electroanalytical Chem.*, 2000,491: 222-233
- 159.D. Chu, Sol Gilman, Methanol electro-oxidation on unsupported Pt-Ru alloys at different temperatures, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143: 1685-1690
- 160.S.J. Lee, S. Mukerjee, J. Mcbreen, et al., Effects of Nafion Impregnation on performances of PEMFC electrodes, *Electrochimica Acta*, 1998, 43: 3693-3701
- 161.S. Wasmus, W. Vielstich, Methanol oxidation at carbon supported Pt and Pt-Ru electrodes --an on line MS study using technical electrodes, *J. Appl. Electrochem.*, 1993, 23: (2): 120-124
- 162.S. Escribano, P. Aldebert, M. Pineri, Volumic electrodes of fuel cells with polymer electrolyte membranes: electrochemical performances and structural analysis by thermoporometry, *Electrochimica Acta*, 1998, 43: 2195-2202
- 163.S. Wasmus, J.T. Wang, R.F. Savinell, Real-time Mass-Spectrometric investigation of the methanol oxidation in a direct methanol fuel cell, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142(11): 3825-3833
- 164.李荻, 电化学原理, 北京航空航天大学出版社, 北京, 1999: 320-323

参加研究工作和发表论文情况

1. 张军, 许莉, 王宇新, 直接甲醇燃料电池膜电极研究的进展, 化学通报, 2002, 第65卷w010
2. 张军, 许莉, 王宇新, 直接甲醇燃料电池的电化学特性, 电源技术, 2003, 4
3. 张军, 李磊, 许莉, 王宇新, 直接甲醇燃料电池催化活性层的研究, 电化学, 2002, 9
4. 张军, 李磊, 李忠芳, 王宇新, 直接甲醇燃料电池膜电极的性能与结构优化, 第十一届全国电化学会议论文集, B75
5. Li Lei, Zhang Jun, Wang Yuxin, Sulfonated polyether ether ketone membranes for direct methanol fuel cell, J. Appl. Polymer, (in press)
6. 张军, 马福善, 膨润土的改性研究, 化学工业与工程, 2000, 3
7. 王宇新, 许莉, 张军, 任茂宾等, 聚合物膜燃料电池的复合层双极板及其制造方法。专利申请号: 01144972.1
8. 王宇新, 许莉, 张军, 任茂宾, 直接甲醇燃料电池促进甲醇利用的双极板。 专利申请号: 01279430.9

附录 多电子转移步骤的动力学方程^[164]

首先讨论双电子反应。

设双电子反应为：



反应历程为两个单电子步骤的串联，即



当控制步骤为单电子反应时，其动力学规律为

$$\bar{j}_2 = F\bar{K}_2 c_X \exp\left(-\frac{\alpha_2 F}{RT} \varphi\right) \quad (\text{附录-1})$$

$$\bar{j}_2 = F\bar{K}_2 c_R \exp\left(-\frac{\beta_2 F}{RT} \varphi\right) \quad (\text{附录-2})$$

上两式中 c_X 为中间粒子 X 的浓度，F 为法拉第常数， \bar{K}_2 和 \bar{K}_2 分别为历程 2 的正逆反应常数， c_R 为产物浓度， φ 为电极电位。我们可以从非控制步骤的准平衡态性质求得 c_X 的大小，即对步骤 (1)，应有

$$\bar{j}_1 \approx \bar{j}_1$$

$$\text{所以, } \bar{K}_1 c_O \exp\left(-\frac{\alpha_1 F}{RT} \varphi\right) = \bar{K}_1 c_X \exp\left(\frac{\beta_1 F}{RT} \varphi\right)$$

$$c_X = \frac{\bar{K}_1}{\bar{K}_1} c_O \exp\left(-\frac{F}{RT} \varphi\right)$$

令 $K_1 = \frac{\bar{K}_1}{\bar{K}_1}$ ，则上式可写成

$$c_X = K_1 c_O \exp\left(-\frac{F}{RT} \varphi\right) \quad (\text{附录-3})$$

将式 (附录-3) 代入式 (附录-1) 中，得到

$$\begin{aligned} \bar{j}_2 &= F\bar{K}_2 K_1 c_O \exp\left(-\frac{F}{RT} \varphi\right) \exp\left(-\frac{\alpha_2 F}{RT} \varphi\right) \\ &= F\bar{K}_2 K_1 c_X \exp\left(-\frac{(1+\alpha_2)F}{RT} \varphi\right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= F\bar{K}_2 K_1 c_O \exp\left(-\frac{(1+\alpha_2)F}{RT} \varphi_{\mp}\right) \exp\left(-\frac{(1+\alpha_2)F}{RT} \Delta\varphi\right) \\
 &= j_2^0 \exp\left(-\frac{(1+\alpha_2)F}{RT} \Delta\varphi\right) \quad (\text{附录-4})
 \end{aligned}$$

同理可推得

$$\bar{j}_2 = j_2^0 \exp\left(-\frac{\beta_2 F}{RT} \Delta\varphi\right) \quad (\text{附录-5})$$

式中 j_2^0 为控制步骤（步骤（2））的交换电流密度。

稳态极化时，各个串联的单元步骤的速度应当相等，并等于控制步骤的速度。因此，在电极上由 n 个单电子转移步骤串联而成的多电子转移步骤的总电流密度（即电极反应净电流密度） j 应为各单电子转移步骤电流密度之和，即 $j = nj_k$ 。

其中 j_k 为控制步骤的电流密度。对上述双电子反应，则有

$$j = 2(\bar{j}_2 - \bar{j}_2) = 2j_2$$

将式（附录-4）和（附录-5）代入上式，得

$$j = 2j_2^0 \left\{ \exp\left(-\frac{(1+\alpha_2)F}{RT} \Delta\varphi\right) - \exp\left(\frac{\beta_2 F}{RT} \Delta\varphi\right) \right\}$$

令 $j^0 = 2j_2^0$ ，代表双电子反应的总交换电流密度。令 $\bar{\alpha} = 1 + \alpha_2$ ，表示还原反应总传递系数； $\bar{\alpha} = \beta_2$ ，表示氧化反应总传递系数。则可将上式写为

$$j = 2j_2^0 \left\{ \exp\left(-\frac{\bar{\alpha}F}{RT} \Delta\varphi\right) - \exp\left(\frac{\bar{\alpha}F}{RT} \Delta\varphi\right) \right\} \quad (\text{附录-6})$$

上式即为双电子电极反应的动力学公式，也可以适用于任何一个多电子电极反应。由于它和单电子转移步骤的基本动力学公式具有相同的形式，因而被称为普遍化巴特勒-伏尔摩方程。但式（附录-6）中，交换电流密度和传递系数都要用整个电极反应的交换电流密度和传递系数（ $\bar{\alpha}$ 和 $\bar{\alpha}$ ）。

对多电子电极反应 $O + ne \rightleftharpoons R$ 可以推导出下列各关系式：

总的传递系数为

$$\begin{aligned}
 \bar{\alpha} &= \frac{k-1}{\nu} + \alpha_k \\
 \bar{\alpha} &= \frac{n-k+1}{\nu} + \beta_k
 \end{aligned}$$

式中 α_k 和 β_k 为控制步骤的传递系数； k 为控制步骤在正向（还原反应方向）

反应时的序号， ν 为控制步骤重复进行的次数。显然有

$$\bar{\alpha} + \bar{\alpha} = \frac{n}{\nu}$$

总的还原反应绝对速度为

$$\bar{j} = nFK_c c_O \exp\left(-\frac{\bar{\alpha}F}{RT} \varphi\right) = j^0 \exp\left(-\frac{\bar{\alpha}F}{RT} \Delta\varphi\right) \quad (\text{附录-7})$$

总的氧化反应绝对速度为

$$\bar{j} = nFK_a c_R \exp\left(-\frac{\bar{\alpha}F}{RT} \varphi\right) = j^0 \exp\left(-\frac{\bar{\alpha}F}{RT} \Delta\varphi\right) \quad (\text{附录-8})$$

总的交换电流密度为

$$j^0 = nFK_c c_O \exp\left(-\frac{\bar{\alpha}F}{RT} \varphi_{\text{平}}\right) = nFK_a c_R \exp\left(-\frac{\bar{\alpha}F}{RT} \varphi_{\text{平}}\right)$$

上面各式中 K_c 和 K_a 均为常数，其数值可用下式求得，

$$K_c = \bar{K}_k \prod_{i=1}^{k-1} \left(\frac{\bar{K}_i}{\bar{K}_i}\right)$$

$$K_a = \bar{K}_k \prod_{i=n-k}^n \left(\frac{\bar{K}_i}{\bar{K}_i}\right)$$

上两式中，下标 k 表示控制步骤，下标 i 表示非控制步骤。 $(k-1)$ 表示控制步骤前的单电子转移步骤数目， $(n-k)$ 表示控制步骤后的单电子转移步骤数目。

显然将式（附录-7）和（附录-8）代入 $j = \bar{j} - \bar{j}$ 的关系式中，同样可得到与式（附录-6）完全一样的多电子反应的净反应速度公式。

致 谢

本文的全部工作是在王宇新教授的亲切关怀和悉心指导下完成的。恩师渊博的学识、严谨的治学态度、对事业孜孜以求的精神和对学科前沿敏锐的洞察力使学生终生受益。三年来恩师在思想上和学习工作上的循循善诱和谆谆教诲，以及生活上的关心和照顾，学生将永远铭记在心。在此学生谨向恩师致以最崇高的敬意和最衷心的感谢。

在课题研究过程中，许莉老师、王纪孝老师、任延老师和鲁淑群老师给予了作者无私的指导和帮助，在此致以衷心的感谢。

本科生杜松、朱一春和边浩同学参加了本课题部分实验工作。李磊博士、宋文生博士、李忠方博士、任茂宾硕士、陈莹硕士对本研究工作给予了大力的支持，在此作者向他们表示诚挚的谢意。

在此论文截稿之际，作者要特别感谢父母多年来的深情养育和全力支持。

张军

2002.12.24