

乙烷质子传导膜燃料电池的极化与反应机理

陈建军¹ 钟理^{*,1} 罗京莉² Chuang Karl²

(¹ 华南理工大学化学与化工学院, 广州 510640)

(² 阿尔伯塔大学材料工程与化学工程系, 埃德蒙顿 T6G 2G6, 加拿大)

摘要: 制备了以乙烷作为燃料电池膜电极组装(MEA)及构建了单电池系统。研究了 Nafion 材料作为质子传导膜、Pt/C 作为电极催化剂构成的燃料电池在 105 °C 和 0.4 MPa 电化性能。采用交流阻抗分析法、色谱分析及根据 Faraday 定律, 考察了电池的电极极化过程, 确定了电池的反应产物并探讨了电极的电化学反应机理。研究结果表明, 乙烷燃料电池内阻引起的欧姆极化很小, 电池阴极的极化主要是欧姆极化过程所控制, 阳极极化主要为活化和浓差过程控制, 阳极极化比阴极极化显著, 乙烷燃料电池的极化主要在阳极侧; 在实验操作条件下, 阴极反应产物为水, 阳极反应的主产物为 CO₂ 且含有少量的 CO, 电池反应产物不含乙烯。

关键词: 燃料电池; 乙烷; Nafion 膜; 极化

中图分类号: TM911.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)03-0421-06

Polarization and Reaction Mechanism of Proton Conducting Membrane Fuel Cell with Ethane as Fuel

CHEN Jian-Jun¹ ZHONG Li^{*,1} LUO Jing-Li² CHUANG Karl²

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(² Department of Materials and Chemical Engineering, University of Alberta, Edmonton, T6G 2G6, Canada)

Abstract: The membrane electrode assembly and single cell system of fuel cell were set up with ethane as fuel, and the electrochemical performance of the fuel cell with Nafion material as a proton conducting membrane and Pt/C as electrode catalysts was investigated at 105 °C and 0.4 MPa. The polarization processes of cathode and anode for the fuel cell were observed, the reaction products of the cell were determined and the reaction mechanism of the cell was explored by using alternating current impedance and gas chromatography as well as according to Faraday law. The experimental results showed that the ohms polarization induced by internal resistance of cell was quite small, the polarization of cathode lay mainly in the process control of ohms polarization, the polarization of anode focused mainly on the the process control of activity and concentration difference, the polarization of anode was reamarkably great in comparison with that of cathode, and the polarization of cell was concentrated mostly on that of anode side. The reaction product produced from the cathode was water and the main prodcut obtained from the anode was carbon dioxide with only a small fraction of carbon monoxide and without ethylene generation.

Key words: fuel cell; ethane; Nafion membrane; polarization

燃料电池作为一种新型的能源装置, 以其高效性与环境友好性受到社会广泛关注, 燃料电池研究

与开发越来越受到世界各国政府和科技人员的重视^[1-4]。目前, 采用氢气作为燃料的电池发展已相当成

收稿日期: 2010-04-19。收修改稿日期: 2010-09-28。

广东省自然科学基金(No.91529021000005)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: celzhong@scut.edu.cn

熟。然而,由于氢气渗透性强,存储与运输较为困难,若以能量密度高且易于管理和使用的燃料代替氢气直接作为低温燃料电池的燃料,电池系统变得简单,使用更方便。因此,开发非氢燃料电池如以醇类或烷烃类作为燃料的质子传导膜燃料电池已引起了人们的广泛关注。国外一些研究小组已开展了以烷烃类为燃料、Nafion 膜、 $\text{BaCe}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$ (BCY15)、掺杂了氧钇的 BeCeO_3 和聚苯并咪唑(PBI)等材料为质子传导膜燃料电池研究^[5-9]。

研究包括不同操作温度如中、低温时电池及电极电化学反应机理、电池反应产物确定等。有文献报道^[6-8],对某些质子传导膜及在中温操作温度条件下,烷烃燃料电池可实现同时产电及产烯烃。然而,对低温(100℃左右)Nafion 膜乙烷电池的电化学反应机理及电池反应产物的研究还未明晰。本文通过研究低温乙烷质子传导膜燃料电池的电极与电池的极化过程,确定电池反应产物并探讨其反应机理,为烷烃类燃料电池的开发做些基础工作。

1 实验部分

1.1 电解质材料制备

燃料电池的电解质材料采用 Nafion 全氟磺酸质子膜作为电解膜(Nafion117,Alfa Alsar 公司)。将 Nafion 膜剪裁为 5 cm×5 cm 的小块,用去离子水洗涤,并用 2wt% 的 H_2O_2 水溶液在 70~80℃氧化处理 1 h,去除膜表面的微量有机物,经过洗涤后,再用 0.5 mol·L⁻¹ 的磷酸水溶液在 70~80℃浸煮 1~2 h,以除去膜中的金属离子,最后用去离子水洗涤。采用磷酸对 Nafion 膜进行质子化处理后^[5-6,9],Nafion 膜在较高的温度工作时,仍可保持较好的机械强度。Nafion 膜经上述预处理后置于 3 mol·L⁻¹ 磷酸溶液中浸泡待用。

1.2 电极催化剂制备

电极采用碳布作为基底,以 20wt% 的 Pt/Vulcan(XC-72,Alfa Alsar 公司)作为催化剂,聚四氟乙烯(PTFE)作为电极疏水剂,掺杂 Nafion117 膜作为电极内部离子导体^[6,9]。为防止 Nafion 膜电池的电极出现过量吸水,影响电极中的气体扩散,需对碳布进行疏水处理。首先用去离子水对碳布润湿,然后用 5wt% 和混入了适量活性碳粉 PTFE 溶液浸泡 1~2 min,取出后用滤纸吸干,在红外灯下烘干后置于马弗炉在 200℃下焙烧 10~20 min。采用 Nafion 离子聚合物作为 Pt/C 电极催化剂的粘合剂和质子导体,98%乙醇

作为稀释剂,将 5wt% 的 Nafion 离子聚合物甲醇溶液和稀释剂进行超声波振荡和机械碾磨,构成浓墨状混合液催化剂。然后将催化剂混合液在红外灯烘烤下涂刷在碳布上,碳布催化剂的负载量为 1~1.2 mg Pt·cm⁻² 碳布,电极催化剂直径为 2 cm。催化剂涂刷完后自然干燥,然后置于干燥器在 120℃下进一步干燥 10~15 h,冷却作为电极备用。

1.3 膜电极组装(MEA)制备

将电极催化剂和 Nafion 膜在 130~135℃和 5~10 MPa 的条件下热压 1~1.5 min,便可制得 MEA^[10]。热压法制备的 MEA 内阻在 0.6~1.5 Ω。在 H_2 - O_2 电池中,可通过适宜的电流对 MEA 进行活化,活化时间在 12 h 以上,通过电池反应产生的水可使整个膜(主要是膜的内部)重新水合化,从而降低电池的内阻。在烷烃燃料电池中,由于电池本身无法产生较大电流对 MEA 进行活化,故电池的内阻较大。为了降低热压法制备的 MEA 电阻,本实验采用了直接安装方式组装电池^[11]。电池的组装是在升温(100~150℃)下操作,其操作温度和操作条件与热压制备工艺相近。乙烷电池容易泄漏(crossover),为防止乙烷从阳极透过膜到达阴极,采用课题组开发的特殊密封装置^[9],同时在组装过程对 MEA 施加较大压力,采用直接安装方式实际上是在相对湿度 100%时的热压操作。由于 Nafion 膜始终处于相对湿度 100%环境中,不会出现膜脱水现象,电池的内阻比普通热压法内阻低的多,仅为 0.1~0.3 Ω^[11],且无需对 Nafion 膜进行活化处理电池即可工作。

1.4 实验装置与电池测试系统

电池实验装置与流程参考文献^[9-12]。电池的电化学性能由扫描速度为 1 mV·s⁻¹ 的 Gamry CMS 100/300 电化学系统和 Keithley199 数字万用表测量,交流阻抗分析频率范围 100 kHz~0.2 Hz^[3-9]。电池反应产物由 Hewlett-Packard 5890 色谱仪测定,色谱采用 Parapak Q 色谱柱,热传导检测器(TCD)用于测量气体中 CO_2 含量,火焰电离检测器(FID)检测阳极气体中 CO 和各种烃类化合物, CO_2 检出限为 10⁻⁶(V/V),各类气体均采用内标法进行定量分析。

2 结果与分析

2.1 电池的恒压放电

乙烷燃料电池的电化学反应机理可通过测量及分析电极产物来研究。在不同电极电位时,一个复杂的电化学过程会出现不同的电化学反应,因此,需研

究电池在不同电压下的恒压放电过程,进而研究电池在不同电极电位下的电化学产物,探讨电池的反应机理。电池在 105 °C、0.4 MPa 下的恒电压放电过程如图 1。

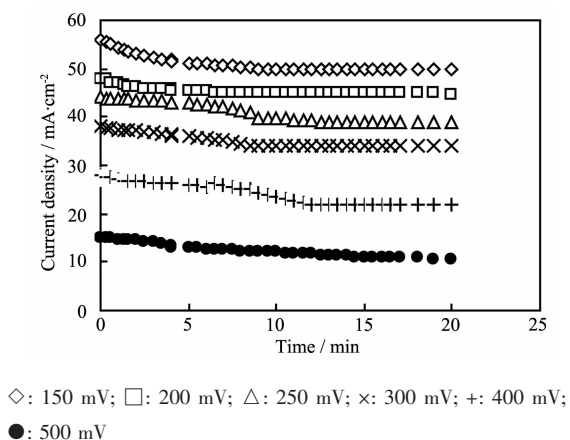


图 1 乙烷电池的恒电压放电
Fig.1 Ethane cell working at various polarization potentials

从图 1 可见,乙烷电池在不同的电压下工作相当稳定,除开始放电时电流密度略有下降外,其余时间电流密度基本保持平稳,这表明电池的电极反应稳定,后面的分析及讨论均以稳定后的平均电流密度为基准。

2.2 电池交流阻抗(EIS)分析

EIS 是研究电极反应动力学及电极界面现象的重要化学方法,通过测定 EIS,可以获得电池内部许多信息。图 2 和图 3 给出乙烷电池的阻抗分析 Nyquist 与 Blade 图。从图 2 可以看出,曲线在实轴上的截距 Z_{re} 对应于电池的电阻,为 0.0162 Ω ($Z_{im}=0$ 时的 Z_{re} 值),与图 3 的结果一致(阻抗模数最小值对应于电池的电阻)。表明实验中采用直接安装法构成

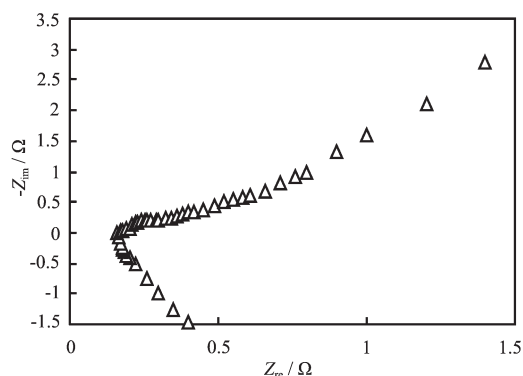


图 2 乙烷电池在 105 °C、0.4 MPa 的 Nyquist 图
Fig.2 Nyquist plot of C_2H_6 fuel cell at 105 °C and 0.4 MPa

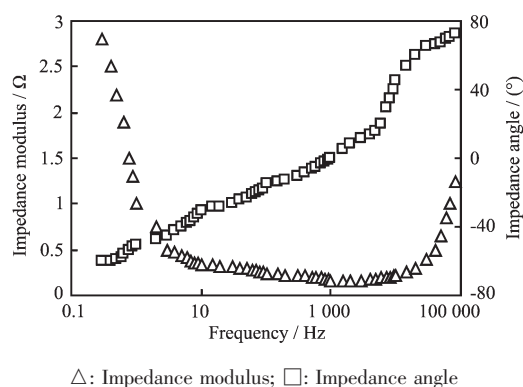


图 3 乙烷电池在 105 °C、0.4 MPa 的 Blade 图
Fig.3 Blade plot of C_2H_6 fuel cell at 105 °C and 0.4 MPa

的 MEA 离子导电性能良好,即电极催化剂与 Nafion 膜之间的接触性能良好,电池内阻很小,电池极化分析和电化学阻抗分析无需进行内阻补偿^[11]。

2.3 阴极产物分析

电池反应产物通过 GC 进行测量,阴极的产物不能提供乙烷氧化反应机理,但阴极产物分析可以作为判断电池是否存在泄漏依据。密封性能好的乙烷电池在放电或开路平衡时,GC 测量到阴极产物只含氧气和水,若电池泄露,GC 会检测到 CO_2 ,因为乙烷气体穿过膜到达阴极,与氧气发生了反应,此时电池开路电压 OCV 很低,需更换 MEA 再进行实验。

2.4 阳极氧化产物的确定

通过对电池阳极反应产物 GC 分析发现,不管电池的工作电压高低,采用 TCD 分析均检测到 CO 、 CO_2 、乙烯、乙烷和水;采用 FID 分析检测到 CO 、乙烯和乙烷。FID 与 TCD 分析结果是一致的,因为 CO_2 、水在 FID 分析时没有响应。根据 Faraday 定律,电流与电极上的化学反应速率成正比,因此,阳极产物中,与电流密度成正比者为阳极反应的主要产物。阳极产物的组成与电池电流密度关系如图 4。由图 4 可见,乙烯浓度随电流密度的升高而下降。通过对乙烷原料气体的 GC 分析发现,原料气含微量的乙烯(约 4×10^{-4} (V/V)),而未检测出 CO 和 CO_2 。图 4 阳极反应产物乙烯浓度明显小于原料气中乙烯的浓度,表明部分乙烯在阳极中被氧化,使浓度降低,故阳极检测到的乙烯不是来自阳极电化学反应产物,而是来自阳极的原料气。阳极检测到的反应产物含 CO 和 CO_2 则是乙烷在阳极氧化产生的。

由图 4 还可见, CO 的浓度几乎不随电流密度的增加而变化,不符合 Faraday 定律,表明 CO 虽然

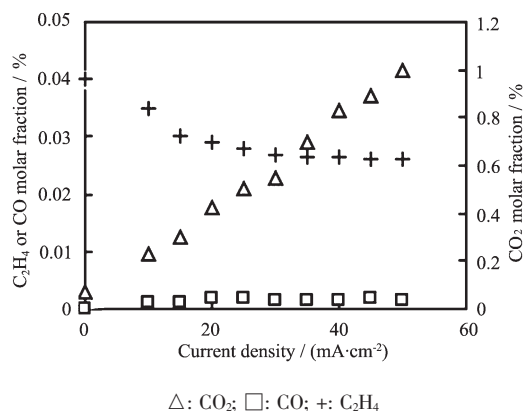
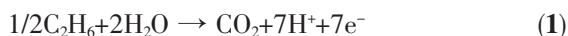


图 4 在 105 °C、0.4 MPa 时阳极气体组成与电池电流的关系

Fig.4 Relation of anode product composition and cell current at 105 °C and 0.4 MPa

是乙烷在阳极侧的反应产物,但只是反应副产物而不是主产物。图 4 结果表明,阳极流出气体中唯一与电流密度呈正相关性的是 CO_2 浓度,因此 CO_2 是阳极氧化反应唯一主产物,其生成速率与电池的电流密度关系服从 Faraday 定律,乙烷的阳极氧化反应可表示为:

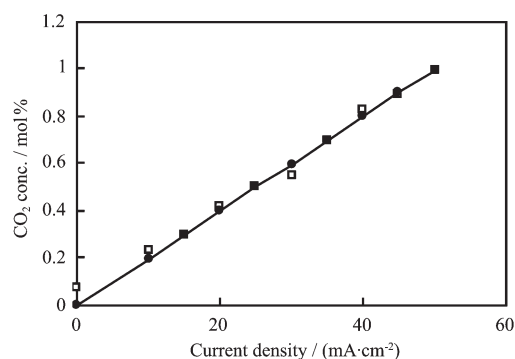


根据 Faraday 定律,阳极流出气体的 CO_2 物质的量分数可由下式计算:

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{q_{\text{CO}_2}}{\sum q_i} \approx \frac{q_{\text{CO}_2}}{q_0} = \frac{\frac{i \cdot A}{nF} \cdot V_0}{\frac{273.15}{273.15+t} \cdot q_0} = \frac{60V_0(273.15+t) \cdot i \cdot A}{273.15nFq_0} \quad (2)$$

式中 x_{CO_2} : 气体中 CO_2 的物质的量分数; q_0 : 乙烷气体流量 ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$); q_{CO_2} : CO_2 气体流量 ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$); t : 操作温度 ($^{\circ}\text{C}$); V_0 : 气体的标准物质的量体积 ($\text{mL} \cdot \text{mmol}^{-1}$); i : 电池的电流密度 ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$); A : 电极面积 (3.14 cm^2); F : Faraday 常数 ($\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$); n : 反应的电子转移数 ($n=7$)。计算中忽略乙烷氧化所引起阳极气体流量的变化。

由式(2)计算阳极气体 CO_2 物质的量分数理论值与测量值的对比如图 5。由图 5 可见, CO_2 物质的量分数的测量值与理论计算值非常吻合,表明阳极主要产物为 CO_2 ,唯一的差异仅是在开路时,阳极排出气体中仍能检测出微量的 CO_2 ,这些微量的 CO_2 不是电化学反应产物,而是乙烷在阳极催化剂作用下直接的化学氧化产物^[9,11],此时电极没有电流产生。



□: Experimental results; ●: Computed values

图 5 阳极气体 CO_2 的实验值与计算值对比

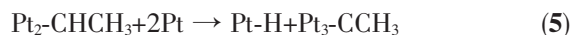
Fig.5 Comparison between experimental results and computed values

2.5 乙烷电池阳极反应机理探讨

阳极反应产物分析表明,乙烷在电极反应中被氧化为 CO_2 。电化学反应过程通常是经过一系列单电子转移的基元反应组合来实现多个电子转移的电化学反应^[13],电化学反应生成的 CO_2 分子,须经历 C-H 键断裂和 C-O 键取代过程,其中还包括 C-C 键的断裂,最后才能获得 CO_2 。Feng、Hafner 等学者对烷烃在 Pt 催化剂上的吸附机理进行了较深入的研究^[14-15],发现乙烷在 Pt 催化剂表面的吸附是很弱的,乙烷在 Pt 催化活性点主要发生化学吸附,其化学吸附反应如下:



接着进行析氢反应:



Pt-H 键能较大 ($270 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),氢原子靠近催化剂 Pt,氢原子 s 轨道与 Pt 的 d 轨道重叠范围较大,氢原子的电子容易进入 Pt 的空 d 轨道成为自由电子,当电子逃离 Pt-H 键时,Pt-H 键断裂并释放出 H^+ ,Pt-H 与电极中的 H⁺形成如下电极平衡^[16]:



总反应为:

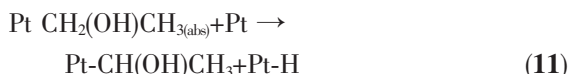


当电子在氧电极电位驱动下经外电路离开 Pt-C 键时会导致 Pt-C 键的破坏,生成吸附态的正碳离子。由于 Pt-C 键 ($120 \sim 145 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的键能较 Pt-H ($270 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 小,碳原子 sp^3 杂化轨道与金属 Pt 的 d 轨道重叠程度远不如氢原子,因此,碳原子电子进入 Pt 的空 d 轨道成为自由电子需克服较大的能垒。与

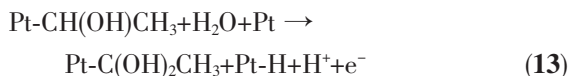
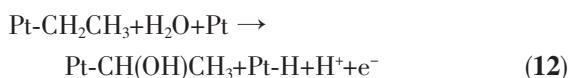
Pt-H 相比, Pt-C 键中的电子通过 Pt 的导电能带失去并形成正碳离子的能量较高, 因而需要更高的活化能, Pt-C 的失电子过程较为困难, 以乙基中间体系为例,



吸附态中间体 $\text{Pt-CH}_2(\text{OH})\text{CH}_3(\text{abs})$ 中的活泼氢迅速被解析^[14,17]:



在上面反应中, Pt-C 键失去电子反应的活化能较高^[9,14,16], 反应(9)速率很慢, 而后续两个反应速率较快, 可看作基本单元过程, Pt-C 键的电极反应为:



同一碳原子上若有 2 个羟基, 分子内脱水容易且速度快:



当碳原子 C-H 键被 C-O 键取代时^[13],



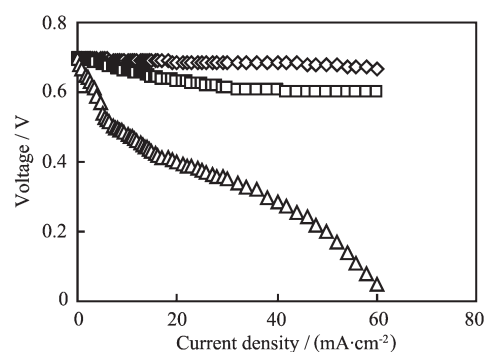
由于 -COOH 具有强的吸电子性, 削弱了 C-C 键, 使 C-C 键发生断裂反应, 最后生成 CO_2 , 反应如下:



由图 2 的阻抗谱图可见, 在高频率区出现了微小弧型代表了 H^+ 的阻抗, 说明在阳极表面进行的是乙烷氧化反应^[9,14], 即 $\text{Pt-H}/\text{H}^+$ 电极反应, 这与上面讨论的机理: $\text{Pt-H}/\text{H}^+$ 电极反应式(6)~(8)相符。

2.6 电池的极化分析

将 Pt 丝嵌入 Nafion 膜作为参比电极可测得乙烷电池的电极极化如图 6。从图 6 可见, 电池的内阻极化很小, 表明电池的内阻很小; 阴极在开始阶段(活化控制区^[9])极化较明显, 随后趋于稳定, 在较大电流密度区, 阴极极化曲线与电池内阻极化曲线几乎平行, 即对于阴极而言, 主要处于欧姆极化区, 阴极的极化随电流变化基本维持不变; 阳极的极化则不同, 在活化控制区, 阳极极化呈指数型增长, 且阳极未出现欧姆极化区, 其极化一直随电流增加而增加, 这是因为阳极极化受反应过程控制^[6-9]。根据乙烷



◇: Cell resistance polarization; □: Cathode polarization; △: Anode polarization

图 6 在 105 °C 和 0.4 MPa 时乙烷电池极化

Fig.6 Polarization of C_2H_6 cell at 105 °C and 0.4 MPa

阳极反应机理, 从乙烷及中间氧化物解析出氢原子较易, 而 C-C 键断裂是乙烷电极反应速率的控制步骤, 故阳极的极化随电流增加而增加, 当 C-C 断裂反应速率达到最大, 阳极的极化将迅速增加, 出现了类似于氢电池的浓差极化区^[9]。从图 6 还可见, 乙烷电池的极化主要在阳极侧。

3 结 论

研究了乙烷 Nafion 质子传导膜燃料电池的制备及电化学性能, 从实验与理论两方面探讨了电池及电极的极化过程。电池内阻极化很小, 阴极的极化主要为欧姆极化过程控制, 阳极的极化为活化和浓差过程控制, 与阴极极化相比, 阳极的极化很显著, 故电池的极化主要在阳极。研究了电池与电极反应机理, 根据 Faraday 定律及对电池反应产物分析, 确定了电池的最终产物为 CO_2 和水, 实验结果与理论分析相吻合。

参考文献:

- [1] Sishitla C, Koncar G, Platon R, et al. *J. Power Sources*, **1998**, *71*(3):249-255
- [2] Yamanaka I, Hasegawa S, Otsuka K. *Catal. Commun.*, **2001**, *2*:151-154
- [3] Zhong L, Qi M, Wei G L et al. *Chin. J. Chem. Eng.*, **2006**, *14*(1):51-55
- [4] Kronemayer H, Barzan D, Horiuchi M. *J. Power Sources*, **2007**, *166*(1):120-126
- [5] Shi Z, Luo J L, Wang S, et al. *J. Power Sources*, **2008**, *176*(1):122-127
- [6] Li W S, Lu D S, Luo J L et al. *J. Power Sources*, **2005**, *145*

- (2):376-382
- [7] Wang S Y, Luo J L, Sanger A R, et al. *J. Phys. Chem.*, **2007**,**111**(13):5069-5074
- [8] Feng Y, Luo J L, Chuang K T. *Fuel*, **2007**,**86**(1/2):123-128
- [9] CHEN Jian-Jun(陈建军). *Thesis for the Doctorate of South China University of Technology*(华南理工大学博士论文). **2004**.
- [10] Arumainayagam L, Robert C. *J. Phys. Chem.*, **1991**,**95**(3): 1041-1047
- [11] CHEN Jian-Jun(陈建军), Luo Jing-Li(罗京莉), Chuang Karl, et al. *J. Chem. Eng. Chin. Univ. (Gaoxiao Huaxue Gongcheng Xuebao)*, **2009**,**23**(4):696-700
- [12] CHEN Jian-Jun(陈建军), ZHONG Li(钟理), Chuang Karl. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(1): 132-137
- [13] YI Bao-Lian (衣宝廉). *Fuel Cell: Principle, Technology, Application* (燃料电池—原理·技术·应用). Beijing: Chemical Industry Press, **2003**.
- [14] Feng Y, Luo J L, Chuang K T. *J. Power Sources*, **2007**,**167**(2):486-490
- [15] Hirsch R, Eichler A, Hafner J. *J. Catal.*, **2004**,**226**:273-282
- [16] Cheng C K, Luo J L, Chuang K, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**(26):13036-13042
- [17] Fu X Z, Luo J L, Sanger A R. et al. *Electrochim. Acta*, **2010**,**55**(3):1145-1149