

研究论文

AB-PBI 分子量对高温膜燃料电池 膜电极性能的影响

李微微^{1,2}, 尚玉明², 王树博², 谢晓峰², 吕亚非¹

(¹ 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029; ² 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

摘要: 聚合物分子量是表征聚合物特征的基本参数之一, 分子量不同, 聚合物的性能差异很大, 其对高温质子交换膜燃料电池膜电极的输出性能亦起着至关重要的作用。聚(2,5-苯并咪唑) (ABPBI) 的结构简单, 合成方便, 可由单一单体聚合而成, 而且其每一个苯并咪唑重复单元上的—N 基团都可与酸以氢键的方式结合, 因而呈现较好的质子电导率。合成了 4 种不同分子量的 ABPBI, 采用自制 ABPBI 膜作为电解质, Pt/C 为催化剂, 研究了不同分子量 ABPBI 配制的浆料组装的氢氧高温燃料电池的性能, 通过极化曲线测试可以看出聚合物分子量越小膜电极 (MEA) 性能越好。进一步对膜电极交流阻抗性质进行了研究, 经 Zsimpwin 软件拟合得出, 分子量越大电荷转移电阻越大, 与极化曲线测试结果相符, 并且随着电流密度的增大, 各部分电阻均成下降趋势。

关键词: 聚(2,5-苯并咪唑); 分子量; 高温质子交换膜燃料电池; 膜电极; 交流阻抗

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2011.z2.022

中图分类号: TQ 152

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2011) S2-131-04

Effect of polymer molecular weight of ABPBI on membrane electrode assembly of high temperature proton exchange membrane fuel cells

LI Weiwei¹, SHANG Yuming², WANG Shubo², XIE Xiaofeng², LÜ Yafei¹

(¹ College of Materials Science & Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

² Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Molecular weight is one of the essential parameters which can characterize the polymer features. It plays an important role in the performances of membrane electrode assembly (MEA). Poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) is the simplest type of the benzimidazole polymer. It can be prepared easily by a single monomer, and the —N groups combining with acid by the hydrogen bond. It possesses high proton conductivity. In this work, different molecular weight ABPBIs were synthesized, and the ABPBIs were used to fabricate MEAs. The performances of the MEAs were studied by polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results showed when ABPBI was the least molecular weight, MEA had the best performance. Moreover, the resistances of MEA were decreased as the current density was increased.

Key words: poly(2,5-benzimidazole); molecular weight; high temperature proton exchange membrane fuel cell; membrane electrode assembly; electrochemical impedance spectroscopy

2011-11-08 收到初稿, 2011-12-09 收到修改稿。

联系人: 王树博, 吕亚非。第一作者: 李微微 (1986—), 女, 硕士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51003053)。

Received date: 2011-11-08.

Corresponding author: WANG Shubo, wangshubo@tsinghua.edu.cn; LÜ Yafei, luyf@mail.buct.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (51003053).

引 言

高温质子交换膜燃料电池（HT-PEMFC）由于可以改善传统燃料电池中的 CO 中毒问题，简化水热管理系统，同时使电极动力学加快而受到广泛重视^[1-4]。聚苯并咪唑类聚合物具有优异的化学稳定性、热稳定性、机械强度，掺杂磷酸后，聚苯并咪唑具有良好的质子电导率，可以在高达 200℃ 的条件下工作，是高温燃料电池最具前景的质子交换膜之一^[5-7]。聚（2,5-苯并咪唑）（ABPBI）的结构简单，合成方便，可由单一单体聚合而成，而且其每一个苯并咪唑重复单元上的一N 基团都可与酸以氢键的方式结合，因而呈现较好的质子电导率^[8-9]。为保证质子在催化层中顺利的传导，同时降低催化剂用量，需在催化层中加入与膜同种材料的物质。然而，有关聚合物分子量对膜电极性能的影响的研究报道较少见。本文通过控制聚合时间制备了不同分子量的 ABPBI，研究了分子量对电池性能影响的变化规律。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

日本 KFM2150 FC IMPENDANCE METER 系列电化学工作站（KIKUSUI），Pt/C（60%，Johnson Matthey Corp）电催化剂，三氟乙酸（上海睿腾化工有限公司），甲烷磺酸（国药集团化学试剂有限公司），磁力加热搅拌器，JXD-03 型超声仪，碳纸（Toray-90 碳纸）。

1.2 实验过程

1.2.1 气体扩散电极的制备 称取所需量的催化剂分散于三氟乙酸中，滴加所需量的 ABPBI 溶液，其中阴极聚合物比例为 10%；阳极聚合物比例为 5%，经搅拌-超声分散均匀后，均匀喷涂到碳纸上，催化剂担载量为 1 mg · cm⁻²。喷涂后的电极放入烘箱中 180℃ 烘干 3 h，除去三氟乙酸和甲烷磺酸，之后经磷酸浸泡 2 h 后组装电池。

1.2.2 电池的组装 将 MEA 固定在两侧刻有蛇形流道的高强度石墨板之间组装成单电池。其中石墨板作为双极板，极板外侧为表面镀金的不锈钢集流板，最外侧为固定电池的金属夹具，金属夹具内部安装有加热电阻及温度传感器以控制电池的温度。

1.2.3 不同分子量 ABPBI 的合成及溶液的配制 在

N₂ 中将 DABA 与多聚磷酸的混合物加热到 200℃ 分别反应 1、2、3、4 h，反应完成后将反应物倒入水中，用 NaHCO₃ 中和，将所得产物用开水洗涤去除 NaHCO₃，然后在 120℃ 下干燥 24 h。干燥后用甲烷磺酸溶解，配制成固含量为 3% 的 ABPBI 溶液。

1.2.4 黏度的测定 采用乌氏黏度计测定聚合物的特性黏度（ η ），溶剂为 96% 的浓硫酸，温度为（30 ± 0.1）℃，聚合物的黏均分子量（ M_η ）由 Mark-Houwink 方程式求得

$$\eta = 1.94 \times 10^{-4} M_\eta^{0.791}$$

1.2.5 电化学测试 采用日本菊水公司生产的 KFM2150 FC IMPENDANCE METER 系列电化学工作站（KIKUSUI）进行极化曲线测试和交流阻抗测试。

2 结果与讨论

2.1 分子量测试

根据不同的聚合时间，得到表 1 中不同分子量的聚合物。从表中可以看出，随着聚合时间的延长，合成的 ABPBI 的黏度和分子量同时增加。

表 1 不同聚合时间所得聚合物黏度与分子量
Table 1 Viscosity and molecular weight of ABPBI with different synthesize time

Synthesize time/h	Viscosity/ dl · g ⁻¹	Molecular weight × 10 ⁻⁵
1	3.38	2.31
2	3.51	2.42
3	3.69	2.58
4	3.82	2.69

2.2 极化曲线测试

调节氢气流量为 80 ml · min⁻¹，氧气流量为 50 ml · min⁻¹，温度为 150℃，在该条件下进行极化曲线测试，测试结果如图 1 所示。由图可以看出，随着聚合物分子量的增加电池性能在下降，其中分子量最小的电池性能最好，电池功率密度达到 567 mW · cm⁻²，比分子量最大的电池性能高出约 100 mW · cm⁻²。从各个电池中间段的欧姆阻抗区可以看出，随着分子量的增加，欧姆电阻也在逐渐增大，因为每个电池的质子交换膜都是相同的，不同的是电极与膜的接触电阻，故该部分变化可能与接触电阻有关，下边实验会进一步验证。

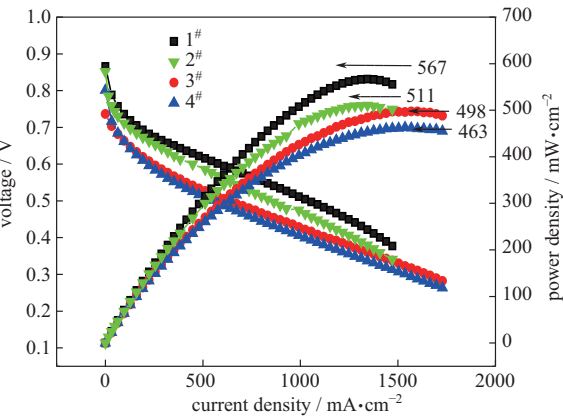


图 1 电池极化曲线

Fig. 1 Polarization curves of different fuel cells

2.3 交流阻抗测试

调节 H_2 流量为 $40\text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ， O_2 流量为 $25\text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ，频率扫描范围为 $20\text{ kHz} \sim 10\text{ mHz}$ ，交流干扰信号振幅为 5% ，在该条件下进行交流阻抗测试。

首先研究同一电池（选用 1#）、不同电流密度对各部分电阻的影响，测试结果如图 2 所示。

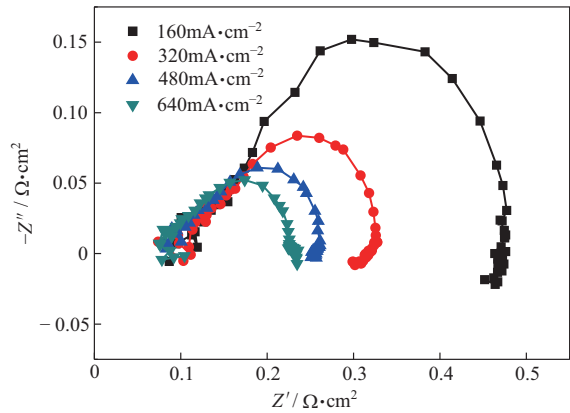


图 2 不同电流密度时 1# 电池交流阻抗谱

Fig. 2 Impedance spectra of 1# cell at different current densities

为了研究各部分的电阻变化及其影响因素，利用 Zsimpwin 软件，采用不同的电化学元件组成不同的电路进行拟合，并结合电池内部可能的反应过程，得到如图 3 所示的 $R_m(QR_{ct})(Q(WR_{gt}))^{[6]}$ 等效电路图，该等效电路被分为 3 个部分，分别为欧姆阻抗区、电荷转移电阻区和气体扩散电阻区。其中， R_m 主要由膜电阻引起，包括接触电阻和各组件内阻； R_{ct} 为电荷转移电阻，主要由电池反应过程中电荷在催化层中传导产生的阻抗引起； R_{gt} 为

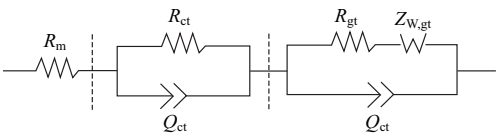


图 3 电池的等效电路

Fig. 3 Equivalent circuits of fuel cells

气体扩散电阻，主要由电池反应过程中气体在气体扩散层中的传导引起； $Z_{W,gt}$ 代表 Warburg 电阻； Q_{ct} 代表恒相位角元件。

拟合后各部分电阻值见表 2。

表 2 拟合后各部分电阻

Table 2 Resistance of each part after fitting			
Current density / $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	$R_m / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_{ct} / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_{gt} / \Omega \cdot \text{cm}^2$
160	0.0897	0.2966	0.0477
320	0.0886	0.1605	0.0534
480	0.0871	0.1121	0.0674
640	0.0846	0.1116	0.0758

利用拟合结果对各部分电阻影响进行说明。随着电流密度的增大，出现 3 种现象：高频弧左移；中频弧变小；低频弧逐渐出现微小弧段。高频弧左移说明电极的整体电阻下降，可能是膜内质子传导加快。中频弧变小说明电荷转移电阻变小，电流密度大时单位面积上电子的传导加快，从而电荷转移电阻减小。低频弧出现微小弧段说明气体供应不足，电流密度大时需要的质子增多，从而需要更多的气体参与反应。

聚合物分子量的影响应该主要体现在电荷转移电阻上，也就是交流阻抗图中频弧段，通过对图 4 中 $640\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时电荷传递电阻对比得出拟合数据见表 3。

从表 3 中可以看出，随着浆料中聚合物分子量

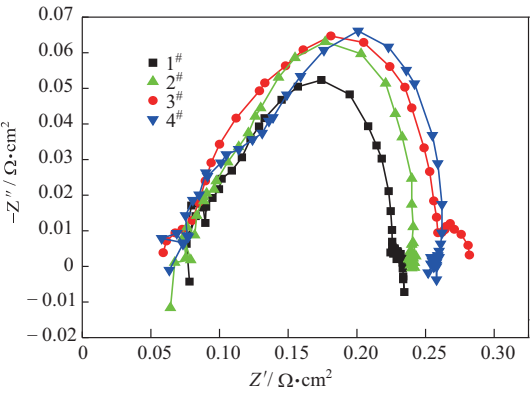


图 4 电池交流阻抗谱

Fig. 4 Impedance spectra of different fuel cells

表 3 各电池电荷转移电阻

Table 3 Charge transfer resistance of different fuel cells

No.	$R_{ct}/\Omega \cdot \text{cm}^2$
1	0.025
2	0.07
3	0.115
4	0.156

的逐渐增加，电荷转移电阻增大，测试数据与预测符合较好，证明分子量的大小确实对电池性能产生了影响。

3 结 论

(1) 通过对单一电池交流阻抗测试可以得出，随着电流密度的增大，膜电阻减小，电荷转移电阻减小，气体扩散电阻增大。

(2) 通过极化曲线及交流阻抗测试可以得出不同特性黏度的聚合物确实会对电池性能产生影响。黏度越小，分子量越小，聚合物在催化层散乱分布，与催化剂活性位充分接触，保证质子传导的连续性；分子量大时，聚合物呈线团缠绕，与催化剂接触不充分，质子在传导过程中容易发生中断，电流密度越大，要求产生的质子越多，此时的质子数已不满足要求，电池性能下降。以上结论均由电化学测试得出，对于在电池反应过程中聚合物与催化剂状态的变化，是否分子量越大就越容易使催化剂团聚还需进一步通过实验验证。

References

[1] Chen Jinhua, Matsuura Toyoaki, Hori Michio. Novel gas

diffusion layer with water management function for PEMFC [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, **131** (1/2): 155-161

[2] Hogarth W H J, Diniz da Costa J C, Lu G Q. Solid acid membranes for high temperature (140℃) proton exchange membrane fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2005, **142** (1/2): 223-237

[3] Kwak Sang Hee, Yang Tae Hyun, Kim Chang Soo, Ki Hyun Yoon. Polymer composite membrane incorporated with a hygroscopic material for high-temperature PEMFC [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, **50** (2/3): 653-657

[4] Kim You Mee, Choi Seong Ho, Lee Heung Chan, Ming Zi Hong, Keon Kim, Ho-In Lee. Organic-inorganic composite membranes as addition of SiO₂ for high temperature-operation in polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, **49** (26): 4787-4796

[5] Wannek C, Lehnert W, Mergel J. Membrane electrode assemblies for high-temperature polymer electrolyte fuel cells based on poly (2, 5-benzimidazole) membranes with phosphoric acid impregnation via the catalyst layers [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, **192** (2): 258-266

[6] Jespersen Jesper Lebak, Schaltz Erik, Kær Søren Knudsen. Electrochemical characterization of a polybenzimidazole-based high temperature proton exchange membrane unit cell [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, **191** (2): 289-296

[7] Zhang Jianlu, Tang Yanghua, Song Chaojie, Zhang Jiujun. Polybenzimidazole-membrane-based PEM fuel cell in the temperature range of 120—200℃ [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, **172** (1): 163-171

[8] Liliana A Diaz, Graciela C Abuin, Horacio R Corti. Water and phosphoric acid uptake of poly [2, 5-benzimidazole] (ABPBI) membranes prepared by low and high temperature casting [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, **188** (1): 45-50

[9] Asensio J A, Borrós S, Gómez-Romero P. Proton-conducting polymers based on benzimidazoles and sulfonated benzimidazoles [J]. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2002, **40** (21): 3703-3710