

质子交换膜冻结温度的理论与实验研究

罗 琴¹ 王 俊¹ 涂正凯¹ 潘 牧¹ 万忠民^{2,3} 刘志春³ 刘 伟³

1. 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070;
2. 湖南理工学院电信系, 湖南 岳阳 414006;
3. 华中科技大学能源与动力工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要 本文理论推导出全氟磺酸膜中水的冻结温度与摩尔含水量 λ 之间的关系式, 并采用示差扫描量热法通过实验测试不同水含量下 Nafion211 膜的冻结温度。结果表明: Nafion211 膜的冻结温度随水含量的增大而升高。当膜中水总含量 $\lambda < 7$ 时, 膜中水的冻结温度下降到 -15°C 以下; 而当 $\lambda < 20$ 时, 膜中水的冻结温度低于 -20°C 。理论计算与实验测试数据十分吻合。

关键词 质子交换膜; 含水量; 冻结温度; 低温启动

中图分类号: TK124 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-231X(2014)04-0743-04

Theoretical and Experimental Investigation in Freezing Temperature of Proton Exchange Membrane

LUO Qin¹ WANG Jun¹ TU Zheng-Kai¹ PAN Mu¹ WAN Zhong-Min^{2,3} LIU Zhi-Chun³ LIU Wei³

1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;
2. School of Physics and Electronic Engineering, Hunan Institute of Science and Technology, Yueyang 414006, China;
3. School of Energy and Power Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract The relations between freezing temperature and the water content(λ) of the perfluorinated membrane are deduced theoretically, and the freezing temperatures of Nafion 211 membrane with different water contents have been tested experimentally by using Differential Scanning Calorimeter (DSC). The results show that, the freezing temperature of Nafion 211 membrane increases with the increase of water content. While λ is less than 27, the freezing temperature falls below -15°C , whereas the freezing temperature falls below -20°C when λ is less than 20. The experimental data agree well with the theoretical analysis.

Key words proton exchange membrane; water content; freezing temperature; cold startup

0 引 言

质子交换膜燃料电池 (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC) 因其高效、无污染、低噪音、启动快等特点, 被认为是未来电动汽车、潜艇以及可移动电源的主要动力源^[1]。低温环境适应性与启动特性是制约质子交换膜燃料电池商业化的主要障碍之一, 特别是对应用于汽车和野外基地的燃料电池而言, 实现电池冰点下快速启动是一个急需解决的问题。目前, 世界顶级燃料电池制造商巴拉德动力系统公司已现了 Mark1100 燃料电池模型的 -15°C 冷启动^[2]。美国能源部 (Department of Energy, DOE)2010 年制定的目标是实现 -20°C 冷启动, 且 30 s 内达到额定功率的 90%^[2]。确定质子交

换膜的冻结温度是制定燃料电池低温储存与启动策略的先决条件。

本文通过改进电解质溶液中冰点计算模型, 对 Nafion[®] 211 全氟磺酸膜中水冻结温度进行了推算, 并通过差式扫描量热分析仪 (Differential Scanning Calorimeter, DSC) 进行测试, 用理论与实验相结合的方法研究不同水含量下质子交换膜中水的冻结温度。

1 PEMFC 质子交换膜冻结温度计算

1.1 全氟磺酸膜中水冻结温度的理论模型

1.1.1 Nafion 膜中水凝固点推导 当溶液在固液平衡态 (冰点) 时, 溶剂在液相和溶剂在固相的化学

收稿日期: 2013-12-27; 修订日期: 2014-03-17

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No.51376058); 国家 973 项目 (No.2013CB228302); 国家 863 项目 (No.2012AA1106016)

作者简介: 罗 琴 (1992-), 女, 硕士研究生, 主要从事薄膜方面的研究。

势相等:

$$\mu_{\text{liq}}(T, p) = \mu_{\text{sol}}(T, p) \quad (1)$$

$\mu_{\text{liq}}(T, p)$ 及 $\mu_{\text{sol}}(T, p)$ 各自表示的是相同温度和压力下液相溶剂的化学势及相应的固相溶剂的化学势, T 是用溶液凝固点. 此外, 液相及固相溶剂的化学势还可以写成如下的表达式:

$$\mu_{\text{liq}}(T, p) = \mu_{\text{liq}}^0(T, p) + RT \ln a_{\text{liq}}(T, p, m) \quad (2)$$

$$\mu_{\text{sol}}(T, p) = \mu_{\text{sol}}^0(T, p) + RT \ln a_{\text{sol}}(T, p) \quad (3)$$

$\mu_{\text{liq}}^0(T, p)$ 和 $\mu_{\text{sol}}^0(T, p)$ 分别是溶液在相同温度和压力下的液相及固相的化学势, 气体常数 $R = 8.314472 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; a_{liq} 是指电解质溶液中溶质的活度, 固相溶剂的活度值为 a_{sol} . 相同温度下纯液体和固态溶剂的化学势差值可以用融化过程的吉布斯自由能来计算 ΔG_{fus}^0 . 结合公式 (1)、(2) 得到如下表达式:

$$\Delta G_{\text{fus}}^0 = \mu_{\text{liq}}^0 - \mu_{\text{sol}}^0 = -RT \ln a_{\text{liq}} \quad (4)$$

根据吉布斯-亥姆霍兹方程^[3]

$$d\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\frac{\Delta H}{T^2}dT \quad (5)$$

将式 (4)、式 (5) 结合得到

$$\frac{d \ln a_{\text{liq}}}{dT} = \frac{\Delta H_T^{\text{fus}}}{RT^2} \quad (6)$$

方程 (6) 可整合为

$$\int_1^{a_{\text{liq}}} \frac{d \ln a_{\text{liq}}}{dT} = \ln a_{\text{liq}} = \int_{T_F}^T \frac{\Delta H_T^{\text{fus}}}{RT^2} \quad (7)$$

从纯溶剂 ($a_{\text{liq}} = 1, T = T_F$, 正常的凝固点) 推算得到溶液 (a_{liq}, T , 降低后的凝固点). 这里 ΔH_T^{fus} 是降低后的凝固点 T 时的焓变值. 它可以表示为一个温度的函数:

$$\Delta H_T^{\text{fus}} = \Delta H_{0, T_F}^{\text{fus}} + \int_{T_F}^T \Delta C_p^{\text{fus}} dT \quad (8)$$

式中, $\Delta H_{0, T_F}^{\text{fus}}$ 是纯溶剂在 T_F 熔化时的焓变, ΔC_p^{fus} 表示在正常凝固点下液相溶剂和固相溶剂的热容差值, $\Delta C_p^{\text{fus}} = C_p^{\text{liq}} - C_p^{\text{sol}}$ 是一个常数, 式 (8) 可以改写为:

$$\Delta H_T^{\text{fus}} = \Delta H_{0, T_F}^{\text{fus}} + \Delta C_p^{\text{fus}}(T - T_F) \quad (9)$$

将式 (7) 和式 (9) 合并可以得到:

$$R \ln a_{\text{liq}} = \Delta H_{0, T_F}^{\text{fus}} \left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_F - \Delta T} \right) + \Delta C_p^{\text{fus}} \left[\ln \left(\frac{T_F - \Delta T}{T_F} \right) + \frac{\Delta T}{T_F - \Delta T} \right] \quad (10)$$

因此, 如果溶液中溶剂的活度是已知的, 那么电解质溶液的凝固点下降值 (FPD) 就可以用式 (10) 从理论上推导了. 在二元溶液中, 溶剂的活度和渗透系数 ϕ 有关.

$$\ln a_i = -\frac{\gamma m M_s \phi}{1000} \quad (11)$$

其中, $\gamma = \gamma_+ + \gamma_-$, γ_+ 和 γ_- 是阳离子及阴离子的化学计量电离系数, m 是质量摩尔浓度 ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$), M_s 是溶剂的分子量 ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). 在这个修正过的三个特征参数相关模型中^[3], 渗透系数的计算方式如下:

$$\phi = 1 - |z_+ z_-| A_\phi \left(\frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} \right) + \frac{S}{T(\gamma_+ + \gamma_-)} \left(\frac{2n}{2n-1} \right) I^{2n} \quad (12)$$

$$A_\phi = \frac{(2\pi L d_s)^{1/2}}{3} \left(\frac{e^2}{DkT} \right)^{1/2} \quad (13)$$

在上面的公式中, z_+ 和 z_- 是阳离子和阴离子各自的电荷数; A_ϕ 是渗透系数的德拜参数; L 是阿伏伽德罗常量 ($6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), e 是单位电荷 ($1.6021 \times 10^{-19} \text{ C}$), k 是玻尔兹曼常量 ($1.3805 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$), d_s 和 d 是溶剂的密度和介电常数, 他们和温度有关, 离子强度 $I = 1/2 \sum_I m_i z_i^2$. b 、 S 、 n 是三个特征参数. b 是一个表示离子间最近距离的参数, S 是一个描述离子和溶剂分子间作用包括溶剂化效应和离子间的关联效应的溶解参数, n 是描述离子和溶剂分子间距离的参数^[4,5].

1.1.2 Nafion 膜中水冻结温度计算 为了计算溶剂的活度, 首先需要对其渗透系数进行估算, 通过计算知 A_ϕ 是一个数量级和 1 相比可以忽略的很小的数值, 故可将公式 (12) 简化如下.

$$\phi = 1 + \frac{S}{T(\gamma_+ + \gamma_-)} \left(\frac{2n}{2n-1} \right) I^{2n} \quad (14)$$

全氟磺酸质子交换膜中离子团簇表面磺酸根 (HSO_3^-) 构成固定电荷点, 水合氢离子 (H_3O^+) 成为反离子, 故 $\gamma_+ + \gamma_- = 2$, $M_s = 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. 水含量用 λ 表示, 它表示每个带电基团磺酸根离子周围的水分子个数. 我们假定一个和膜材料有关的参数 θ , 它表示磺酸根结合水量和整个质子交换膜中水含量之比 ($0 < \theta < 1$), 那么 I , M_s 和 m 可以如下式进行运算.

$$m = \frac{1000\theta}{82 + 18\lambda} \quad (15)$$

$$I = 1/2 \sum_I m_i z_i^2 = 1/2(m_1 + m_2) = m = \frac{1000\theta}{82 + 18\lambda} \quad (16)$$

Nafion 膜中溶剂活度可以表示为:

$$\ln a_i = -\frac{18\theta}{82+18\lambda} \left[1 + \frac{S}{T} \left(\frac{n}{2n-1} \right) \left(\frac{1000\theta}{82+18\lambda} \right)^{2n} \right] \quad (17)$$

式 (10) 最终可以表示如下, 其中各项参数值见表 1。

$$\frac{18\theta}{82+18\lambda} \left[1 + \frac{S}{T_F - \Delta T} \left(\frac{n}{2n-1} \right) \left(\frac{1000\theta}{82+18\lambda} \right)^{2n} \right] = \Delta H_{0,T_F}^{\text{fus}} \left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_F - \Delta T} \right) + \Delta C_p^{\text{fus}} \left[\ln \left(\frac{T_F - \Delta T}{T_F} \right) + \frac{\Delta T}{T_F - \Delta T} \right] \quad (18)$$

因此对于某一种特定的质子交换膜材料, 只需要测定任一水含量情况下膜的冻结温度就可以利用公式 (18) 计算得出该膜中其他水含量情况下的膜中水冻结温度。

表 1 纯水的热力学参数及各项参数 (0.1 MPa)

Table 1 Thermodynamic parameters of water

参数	数值
纯水凝固点 T_F	273.15 K
固相水比热容 C_p^s ($T=273.15$ K)	2.11 J·g ⁻¹ ·K ⁻¹
液相水比热容 C_p^l ($T=273.15$ K)	4.2176 J·g ⁻¹ ·K ⁻¹
固液相水比热容差值 $\Delta C_p^{\text{fus}} = C_p^l - C_p^s$	2.1076 J·g ⁻¹ ·K ⁻¹
熔化焓 $\Delta H_{0,T_F}^{\text{fus}}$ ($T=273.15$ K)	J·g ⁻¹

2 PEMFC 质子交换膜冻结温度测定

2.1 仪器和设备

Nafion 211 膜, 去离子水 (DZG-303A 型艾柯超纯水机, 台湾艾柯成都康宁实验专用纯水设备厂), 温度计, 差示扫描量热分析仪 (Perkin Elmer Diamond DSC7 Differential Scanning Calorimeter), 干燥皿, 磁力搅拌器, 真空干燥箱, 铝坩埚, 烧杯, 滤纸, 镊子, 数显恒温水浴锅, 所用玻璃仪器用王水, 酒精和去离子水顺序洗净并烘干。

表 2 Nafion 膜加湿时间, 含水量及冻结温度的关系

Table 2 The relationship of humidifying time, water content and freezing temperature

t/min	10	20	30	40	50	60	70	80	90	110	120	150	170	210
λ	15.42	16.79	17.49	17.78	18.22	18.46	19.02	19.75	20.67	20.75	21.12	25.67	26.85	33.11
$T_f/(\text{°C})$	-25.75	-24.24	-23.58	-23.2	-22.74	-22.53	-21.9	-21.06	-20.12	-20.05	-19.66	-16.05	-15.28	-12.51

表 3 Nafion 膜含水量及冻结温度的理论计算值

Table 3 The water content and the theoretical value of freezing temperature

λ_1	15.42	16.79	17.49	17.78	18.22	18.46	19.02	19.75	20.67	20.75	21.12	25.67	26.85	33.11
T_1	-25.29	-23.66	-22.9	-22.61	-22.17	-21.94	-21.41	-20.77	-20.01	-19.95	-19.66	-16.69	-16.06	-13.38

2.2 实验方法及步骤

将全新的 Nafion 211 膜裁剪成大小合适的若干碎片, 依次堆叠放入预先称重好的坩埚中, 坩埚重量用 M_i 表示。于真空干燥箱中, 110°C 下真空干燥 12 h, 取出置于 20°C 室温条件下冷却后再电子天平上称量, 得到坩埚和干膜的总重 G_i , 故干膜的质量为 $G_i - M_i$ 。取洁净烧杯, 并注入适量去离子水, 放在水浴锅中, 控制温度 80°C, 杯口以保鲜膜封盖, 按一定的保湿时间依次取出, 用滤纸吸干表面水分, 并辅以热风吹扫, 以除去膜表面吸附的水, 最后用坩埚盖密封起来, 及时称取坩埚和膜的总重为 H_i , 故湿膜的质量为 $H_i - G_i$ 。

质量含水量 ω 的计算:

$$\omega = (H_i - G_i)/(G_i - M_i) \times 100\% \quad (19)$$

根据文献 [6] 所提公式计算膜的摩尔含水量 λ 值:

$$\lambda = (H_i - G_i) \times E_w / 18(G_i - M_i) \quad (20)$$

E_w 为每摩尔质子交换膜离子交换基团所含的干树脂质量。

加湿过的质子交换膜于铝锅中快速密封和称量后, 随即转入差热分析仪中进行测试。本实验采用 10°C/min 的标定速率, 实验选取测试范围 -70°C~30°C。高纯氮气 (纯度 99.999%) 工作压力为 68.95 kPa, 液氮罐加注气体压力 0.1~0.2 MPa, 高纯氮气 (纯度 99.999%), 采用转子流量计 (6~60 mL/min 规格) 控制流量 50 mL/min。

2.3 实验结果及数据分析

Nafion211 质子交换膜加湿时间 $t(\text{min})$, 膜含水量 λ 及冻结温度 T 的关系列于表 2 中, 膜含水量与冻结温度的展示于图 1 中。

用测得的实验数据总含水量 $\lambda = 21.12$ 时凝固点下降 $\Delta T = 19.66^\circ\text{C}$ 用 Matlab 软件计算可得相关参数 $\theta = 0.26075$, 利用公式 (18) 得到不同含水量 λ 时的凝固点下降值, 如表 3, 并在图 2 中与现有的研

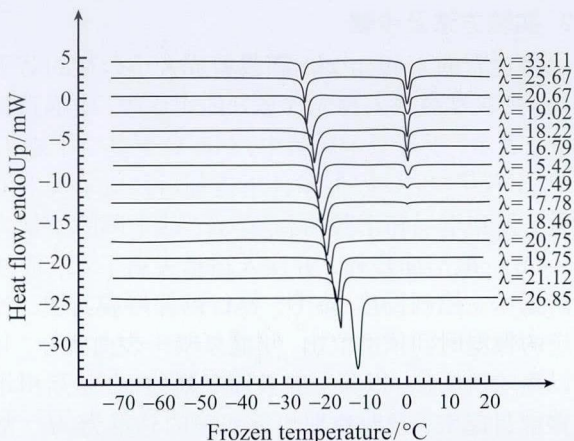


图1 Nafion膜含水量与冻结温度的关系测试图

Fig. 1 The testing of relationship between Nafion membrane water content and freezing temperature

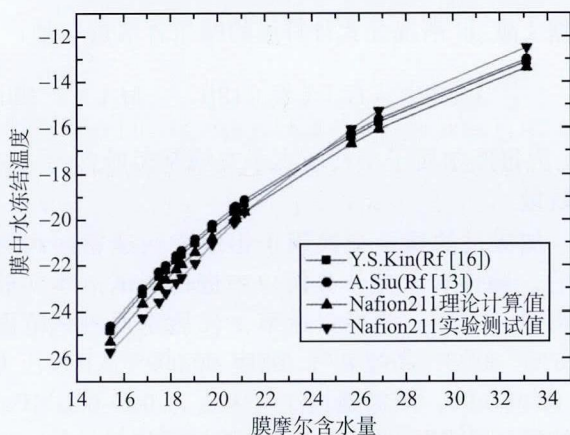


图2 Nafion膜含水量与冻结温度的关系

Fig. 2 The relationship between water content and freezing temperature

究结果进行比较。

可以看出,随着加湿时间的增长,膜中水含量上升,同时膜中水的冻结温度呈现向高温漂移的趋势。可见膜含水量是影响膜中水冻结温度的最主要因素。当膜中水总含量 $\lambda < 27$ 时,膜中水的冻结温度下降到 -15°C 以下,进一步当膜中水总含量 $\lambda < 20$,膜中水的冻结温度低于 -20°C ,但是下降相同温度时水含量值相对稍高,可能原因是膜外的水未完全清除掉及膜的种类不同导致,用公式进一步计算得出 $\lambda = 6$ 时,膜中水的凝固温度可以下降到 -40°C 以下。值得说明的是由于部分实验中膜外水没有得到完全清除,故 0°C 附近出现了膜外水的吸热峰,但对实验结果没有影响。为了使膜中水的吸热峰更加明显,后期对膜外表面的水进行了吹扫,清除完全后, 0°C 附近的吸热峰几乎消失了。因而,电池中催化层与膜表面残留的液态水,在低温环境中更容易

结冰,并对膜的结构造成破坏。

燃料电池在低温下运行时膜中水含量需要保持在一个适当的范围内以保证电池的正常运行。通过本研究的理论计算和测试结果得出 Nafion211 膜中水的含量在 $\lambda < 15$ 时能够避免膜中水在低温环境中 (低于 -25°C) 冻结,同时含水量也不应过少而导致导电性下降。Wang 等 [7] 在 -40°C 至 -30°C 温度范围内测量了 Nafion 膜中水的状态和电导率,发现了在 0°C 以下环境中,为了使其导电性达到最佳,膜中水的含量应保持在 $7 < \lambda < 12$ 的范围内。根据公式 (18),其冻结温度在 -45°C 到 -30°C 之间,此时,膜内仍未结冰,电池具备了安全、高电导率冷启动条件。

3 结 论

对比现有的实验研究可以发现,在低于 0°C 的运行环境下,膜中水的含量并不是像常温下越多越好。文章结合实验结果确定了 Nafion211 膜中水的含量 $\lambda < 15$ 时可以避免较低环境温度下 (-25°C) 膜中水的冻结破坏。不同种类 (厚度) 的 Nafion 质子交换膜中水冻结温度随膜含水量的变化趋势几乎相近,随着含水量的增大,膜中水的冻结温度升高,膜中水的冻结温度与膜的水含量很可能存在某种确定的依赖关系。本文虽然是对 Nafion 系列质子交换膜中水冻结温度进行推导与论证,对于其他类型高分子膜的膜中水冻结温度计算也具有指导意义。

参 考 文 献

- [1] J Larminie, A Dicks. Fuel Cell Systems Explained [M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 2000
- [2] K Jiao, X G Li. Three-Dimensional Multiphase Modeling of Cold Start Processes in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells [J]. ElectrochimicaActa, 2009, 54: 6876-6891
- [3] W C Li. Physical Chemistry of Metallurgy and Materials [M]. Beijing: Metallurgy Press, 2001
- [4] X L Ge, X D Wang, M Zhang, et al. Correlation and Prediction of Activity and Osmotic Coefficients of Aqueous Electrolytes at 298.15 K by the Modified TCPC Model [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2007, 52: 538-547
- [5] X L Ge, M Zhang, M Guo, et al. Correlation and Prediction of Thermodynamic Properties of Some Complex Aqueous Electrolytes by the Modified Three-Characteristic-Parameter Correlation Model [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2008, 53: 950-958
- [6] W C Li. Physical Chemistry of Metallurgy and Materials [M]. Beijing: Metallurgy Press, 2001
- [7] Y Wang, P P Mukherjee, J Mishler, et al. Cold Start of Polymer Electrolyte Fuel Cells: Three Stage Startup Characterization [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55: 2636-2644