

质子交换膜燃料电池研究现状

聂明, 张连营, 李庆, 何璧

(西南大学 材料科学与工程学院, 重庆 400715)

[摘要] 质子交换膜燃料电池在结构和关键技术方面已取得很大突破,但是在降低制造成本以及提高催化剂抗中毒能力等方面还存在一定问题。简要介绍了质子交换膜燃料电池的原理,概述了面临的困难以及最新的解决办法,并对质子交换膜燃料电池的发展前景进行了展望。

[关键词] 燃料电池; 质子交换膜; 催化剂

[中图分类号] TM911.4

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)03-0109-03

Research Status of Proton Exchange Membrane Fuel Cells

NIE Ming, ZHANG Lian-ying, LI Qing, HE Bi

(School of Materials Science and Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China)

[Abstract] Although the structure and key technology of proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) have made great breakthroughs, some problems such as reducing manufacture cost and increasing anti-poisoned ability of the catalysts still exist. The principle of PEMFC, the difficulty and the latest solutions were introduced in brief. The prospect of PEMFC was viewed.

[Key words] fuel cells; proton exchange membrane; catalyst

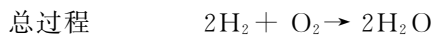
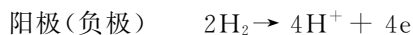
随着世界经济的大发展,特别是像中国经济近 20 年来平均每年以 7%~8% 的速度增长,大大增加了能源的需求量。20 世纪 70 年代的“能源危机”促使各国认真审视自己的能源结构,并寻找新的能源,太阳能、风能、水力、潮汐能、地热能、生物能、核能等均得到了很大的发展,这在一定程度上降低了人类对石油、天然气和煤等化石燃料的依赖。然而,“车载能源的潜在危机”并没有得到有效解除,也就是说,当石油、煤和天然气用完后,人类用什么来驱动汽车的问题依然存在。能源短缺已是世界性问题,预计到 21 世纪中叶,主要能源——石油将枯竭。

作为新能源之一的燃料电池被美国《时代周刊》列为 21 世纪的高科技之列^[1-2]。燃料电池是一种将储存在燃料和氧化剂中的化学能直接转化为电能的装置,当源源不断地从外部向燃料电池供给燃料和氧化剂时,它可以连续发电。常见的燃料电池主要有质子交换膜燃料电池和直接甲醇燃料电池。文中针对燃料

电池的基本原理,对质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)所面临的困难及解决办法进行介绍,并对其发展进行展望。

1 基本原理

质子交换膜燃料电池是由氢阳极、氧阴极和质子交换膜构成,其原理相当于电解水的“逆”过程,即:



氢阳极是氢气发生氧化反应而产生质子的场所,氧阴极是氧气发生还原反应并生成水的场所。质子交换膜的作用是使阳极产生的质子通过该膜到达阴极,与阴极的氧反应生成水,并释放一定的能量。

由于该过程不经过燃烧,因此不受卡诺循环的限制,能量转化效率比较高(汽车内燃机效率仅为 14%)

[收稿日期] 2012-04-15; **[修回日期]** 2012-05-03

[基金项目] 教育部基本科研业务费项目(XDJK2011C055);西南大学科技基金项目(10423020710903)

[作者简介] 聂明(1976—),男,重庆人,博士,副教授,主要研究方向为材料物理与化学、无机功能材料。

~18%),可以达到 40%~50%。PEMFC 的工作温度为 60~100 °C,室温下的额定功率为 80%^[3],其本质上是氢和氧通过氧化还原反应生成水,没有任何污染物产生,属于环保型新能源,面对日益严重的环境污染,非常有必要推广使用,被认为是 21 世纪最为重要的能源动力之一。燃料电池的反应系统实际上是电池堆^[4]。

2 面临的困难及解决办法

目前,限制 PEMFC 推广应用的关键,一是在于制造成本,二是在于储氢困难。

2.1 电化学催化材料

催化材料是决定燃料电池反应速度的关键,PEMFC 所使用的催化材料以碳载铂基催化剂和非铂催化剂为主。

铂基电催化剂是传统的催化剂,由于它耐酸、耐碱且性能稳定,还可以回收利用,是目前使用最广的催化剂;但是其催化效果并不理想,原因是它有着较高的过电位(一般大于 0.3 V)。铂的使用量已经从早期的 4 mg/cm² 有了很大降低,达到 0.02 mg/cm²^[4],虽然 Pt/C 催化剂活性高且性能稳定,但是铂金属十分昂贵,特别是我国铂族金属资源非常短缺,因而很有必要降低铂金属担载量,进而降低制造成本。Smirnova A 等人^[6]以凝胶碳作载体,利用丝网印刷技术成功制备了 Pt/CA 催化剂,Pt 载量为 0.06~0.6 mg/cm²;Ysmael Verde-Gomez 等人^[7]研究发现,加热分解 Pt(NH₄)₂Cl₆,可以得到分布均匀的 Pt 催化剂。目前,制备催化剂的主要技术有浸渍法、胶体法、醇还原法、间歇微波加热法、离子交换法等。

醇是液体燃料,储存、保管、充加、携带都很方便,可以利用现有的汽油的储存、保管、充加网络。其中甲醇还可以利用地方性的小型甲醇生产体系来供应,甲醇比氢气的比能量更高,而且甲醇充加速度快,不需要特殊的安全装置,只要燃料箱有足够的容量,燃料电池电动车(FCEV)的行驶里程就可以大大延长^[8-10]。这种氢源储存方便,来源广泛,适合大规模应用。但是对于 PEMFC 来说,此种氢源含有的 C 经过反应可能会生成 CO,使铂催化剂中毒,大大减弱铂的催化效果,这又从一定程度上阻碍了 PEMFC 的发展。对于阳极催化剂而言,研究抗 CO 中毒的铂基催化剂成为当务之急^[11]。

目前,有一种解决办法是通过引入其它金属元素,从而研发出新型、高效、稳定的多元催化剂。WO₃ 是抗 CO 中毒性能良好的材料^[12-14],在催化剂中加入

WO₃,对 H₂/CO 的催化活性有明显提高。Pt-Ru/C 合金催化剂是目前 PEMFC 中最具代表性,同时也是较为成熟的抗 CO 中毒阳极催化剂,它通过 Pt 和 Ru 的协同作用,降低 CO 的氧化过电势,使电池在 CO 存在时的抗中毒性能明显提高。二元催化剂中,研究较多的有 Pt-Ru, Pt-Sn, Pt-Cr, Pt-Co 和 Pt-Ni 等,三元合金则有 Pt-Ru-Mo, Pt-W-Co, Pt-Ru-W 及 Pt-Ru-Nb 等。另一种解决的办法是研究 CO 使 Pt 催化剂中毒的机理,从而在根本上解决 CO 中毒问题。

非铂催化剂主要有金属氧化物催化剂和一些螯合物催化剂。

2.2 质子交换膜

质子交换膜是 PEMFC 的关键技术,目前主要使用 Nafion 膜。燃料电池对 Nafion 膜的厚度有严格限制,如果 Nafion 膜被覆过厚,将妨碍反应气体向 Pt 扩散;如果 Nafion 膜被覆过薄,又将降低催化层的质子导电率。

有研究者用易吸湿的不溶固态磷酸锆与 Nafion 复合,得到复合膜^[14],在电流密度为 1.5 A/cm² 时,输出电压可达 0.45 V(130 °C);向 Nafion 膜中渗透 85% 的 H₃PO₄ 也有报道^[15]。对现有的质子交换膜进行改进,或者寻找更为优越的质子交换膜显得尤为重要。目前研究的全氟磺酸膜替代膜主要有聚苯并咪唑(PBI)、聚醚砜、聚苯醚酮、聚磷腈、全蒸发膜、磺化聚醚酮、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)接枝复合膜^[16]等。磺化聚苯醚酮(SPPBP)是很重要的一类聚芳基膜,它具有价格低廉和热稳定性较好的特点,且具有一定的阻醇性能。聚苯醚酮(PPBP)也具有一系列的优点,其在室温下的电导率可达到 10⁻² S/cm,并且受温度的影响不大^[17]。

2.3 纯氢的存储与携带

使用纯氢作为还原剂,在燃料电池中经过氧化还原反应,产物为水,没有任何污染物的产生。目前,储氢材料主要分成两大类:一类是储氢合金,另一类是纳米储氢材料。

近几年,德国奔驰公司和日本松下公司还开发出 Ti_{0.9}Zr_{0.1}CrMn 和 Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.2} 等 AB₂ 型合金,储氢容量为 1.8%~2.0%。中科院大连化物所复合氢化物材料化学研究组目前在储氢材料的研究方面取得了新进展,认为氨硼烷化合物(NH₃BH₃,简称 AB)以其含氢量高、性能稳定,是最具有潜力的储氢材料之一。他们首次采用共沉淀法将钴、镍催化剂纳米颗粒分散到 AB 中,从而实现了 AB 在低于 PEMFC 操作温度的环境下分解放氢,同时减弱了 AB 放氢过程中产物的膨胀现象,并抑制了副产物的生成。中科院杨身园发

现, Ca 在 C₆₀ 表面的吸附很强, 并且倾向于形成单层覆盖, 这种强吸附归因于这类金属元素未占据的 d 轨道参与的一种独特的电荷转移机制。由于电荷的重新分布, 在金属覆盖的富勒烯表面附近产生强电场, 使得金属-富勒烯复合物成为理想的氢分子吸附中心。Ca₃₂C₆₀ 复合物的理论储氢质量分数达到 8.4%, 因此, 在富勒烯+金属体系的储氢介质中, Ca 优于目前提出的所有其它覆盖富勒烯的金属元素^[18]。

最近的研究表明, 纳米管的最大氢化度依赖于其直径, 直径约为 2.0 nm 的单壁碳纳米管-氢复合物具有几乎 100% 的氢化度, 及通过可逆 C—H 键的形成而达 7% 以上的重量比储氢容量, 并且它在室温下是稳定的^[19]。纳米碳管储氢量大, 一般可达到 10%~60% (质量分数, 后同) 以上^[20], 并且它的密度小, 质量较轻, 便于携带。Darkrim 等^[21] 通过计算机模拟, 认为碳纳米管孔径为 1.957 nm 时, 其储氢性能最佳, 储氢量为 11.24%, 体积密度为 60 kg/m³, 并发现碳纳米管间的排列对材料整体吸附有较大影响。添加碳纳米管到镁基等储氢材料中, 材料的储氢性能可得到有效提高, 不失为一种新的研究方向。

3 展望

质子交换膜燃料电池的研究必将成为 21 世纪最有发展前途的研究方向之一。PEMFC 具有高效、稳定、方便、环境友好等突出优点, 随着大规模的开发投入, 制约燃料电池应用的最大障碍——成本, 将随着产业化和商业化的发展而大幅降低。今后 10 年将是燃料电池在技术和成本上取得突破, 从特殊应用和示范运行转向商业化、产业化阶段的重要时期。燃料电池的大规模应用已不再遥远。

[参 考 文 献]

- [1] 沈培康. 加快燃料电池产业化进程的建议[J]. 电池, 2002, 32(3): 183—186.
- [2] 郭公毅. 燃料电池[M]. 北京: 能源出版社, 1984: 73—95.
- [3] 任学佑. 质子交换膜燃料电池开发现状[J]. 有色金属, 2004, 56(2): 56—60.
- [4] 聂明. WC 增强燃料电池贵金属催化剂催化性能的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2007.
- [5] 张华民, 明平文, 刑丹敏. 质子交换膜燃料电池的发展现状[J]. 当代化工, 2001, 30(1): 7—11.
- [6] SMIRNOVA A, DONG X, HARA H, et al. Novel Carbon Aerogel Supported Catalysts for PEM Fuel Cell Application[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2005 (30): 149—158.
- [7] YSMAEL V, GABRIEL A N, FRANCISCO C, et al. Aqueous Solution Reaction to Synthesize Ammonium Hexachloroplatinate and Its Crystallographic and Thermogravimetric Characterization[J]. Materials Letters, 2003 (57): 46—67.
- [8] 张菊香, 史鹏飞, 张新荣, 等. 燃料电池甲醇重整制氢研究进展[J]. 电池, 2004, 34(5): 359—361.
- [9] 孙杰, 吴锋, 邱新平, 等. 燃料电池的氢源技术——乙醇重整制氢研究进展[J]. 电源技术, 2004, 28(7): 452—457.
- [10] CHOI Y, STENGER H G. Kinetics, Simulation and Optimization of Methanol Steam Reformer for Fuel Cell Applications [J]. J Power Sources, 2005(142): 81—91.
- [11] 刘明义, 何源清, 毛宗强, 等. 质子交换膜燃料电池阳极电催化剂 CO 中毒机理[J]. 电源技术, 2002, 26(51): 247—249.
- [12] SHEN P K, CHEN K Y, TESUNG A C. CO Oxidation on Pt-Ru/WO₃ [J]. J Electrochem Soc, 1995(142): 85—86.
- [13] CHEN K Y, SHEN P K, TSEUNG A C C. Anodic Oxidation of Impure H₂ on Teflon-bonded PtRu/WO₃/C Electrodes[J]. J Electrochem Soc, 1995(142): L185—L186.
- [14] KERRESJ A. Development of Ionomer Membranes for Fuel Cells [J]. Member Sci, 2001, 185(1): 3—27.
- [15] SAVINELL R, YEAGER E. Polymer Electrolyte for Operation at Temperatures up to 200 °C [J]. Electrochem Soc, 1994(147): L41—L46.
- [16] ZAIDI S, MIKHAILENKO S. Proton Conducting Composite Membranes from Polyether Ether Ketone and Heteropolyacids for Fuel Cell Applications[J]. Member Sci, 2000(173): 17—34.
- [17] 周浩然, 王洪波, 石伟, 等. 直接甲醇燃料电池质子交换膜的发展现状[J]. 化学与黏合, 2005, 27(3): 160—164.
- [18] 杨身园. 钙覆盖的富勒烯作为高存储容量的储氢材料[J]. 研究快讯, 2009, 38(3): 181—184.
- [19] 王孝恩, 孙玉泉. 单壁碳纳米管与新型储氢材料[J]. 天津化工, 2009, 23(1): 34—37.
- [20] 孙海梅, 闫红. 新型储氢材料——碳纳米管[J]. 晋东南师范专科学校学报, 2003, 20(2): 25—26.
- [21] DARKRIM F, LEVESQUE D. High Adsorptive Property of Opened Carbon Nanotubes at 77 K [J]. J Phys Chem B, 2000(104): 677—679.