

基于无机固体酸的燃料电池 用质子交换膜的研究进展

朴金花, 廖世军

(华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510640)

摘要:概述了基于无机固体酸的燃料电池用质子交换膜的发展背景以及研究现状,较详细地介绍了这类电解质膜的导电机理及其在机理方面的研究,展望了其发展前景,也提出了固体酸电解质膜应用中必须解决的问题。

关键词:燃料电池;固体酸;质子交换膜;电解质;质子电导率

中图分类号:TM911.4

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)03-0018-04

Progress in solid acid based proton exchange membrane for fuel cells

PIAO Jin-hua, LIAO Shi-jun

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

Abstract: In this paper, the development background and current research status of solid acid based proton exchange membrane are summarized, the proton conductive mechanism of solid acid electrolytic membrane, as well as relative researches, are introduced in detail. The key problems which exist in the application process of solid acid electrolytic membrane are suggested and the possible solutions are proposed.

Key words: fuel cells; solid acid; proton exchange membrane; electrolyte; proton conductivity

燃料电池由于具有高效、环保、应用灵活以及燃料适用范围广等特点得到了广泛的关注,根据电解质种类不同可将燃料电池分为碱性燃料电池(AFC)、磷酸盐燃料电池(PAFC)、质子交换膜燃料电池(PEMFC)和固体氧化物燃料电池(SOFC)等^[1]。其中以固体电解质作为燃料电池电解质具有可以避免电解质腐蚀和电解液泄露,使燃料范围从氢气和CO扩展到天然气、煤气以及其他碳氢化合物等优点,目前使用的固体电解质包括在高温使用的固体氧化物电解质,工作温度高于600℃(如钇稳定二氧化锆,YSZ),另一种是在低于90℃工作的质子交换膜电解质(聚合物电解质,如Nafion膜),分别与其对应的是固体氧化物燃料电池(SOFCs)和质子交换膜燃料电池(PEMFCs)。

PEMFC和直接醇燃料电池(DAFC)由于具有可以快速启动、高效率、燃料来源广泛、可靠性高、容易维护等优点而受到广泛的关注^[1],但PEMFC也存在一些缺点,目前广泛应用于PEMFC的电解质为全氟磺酸型离子交换树脂膜(Nafion),全氟磺酸膜的价格非常高,电导率严重依赖于水,在工作温度超过100℃时,由于膜内水分蒸发造成质子传导性能急剧

下降,它的甲醇渗透也很高,并且全氟磺酸膜在温度超过140℃时易发生降解,这些都严重影响了电池的性能^[2-3],因此,目前PEMFC的工作温度大多在70~90℃,在这个温度下工作,存在2个严重的问题,一是以醇类为燃料的质子交换膜燃料电池中,因为醇类比氢气要难以氧化得多,因此导致催化剂用量大,电流密度低;二是醇类氧化的中间体对于催化剂具有毒化作用;对于使用重整氢气为燃料的质子交换膜燃料电池,也存在CO对催化剂的毒化问题。有研究显示,当电池在高温工作时,可以显著改善醇类氧化的动力学,使得催化剂活性大幅度提高,同时也可以使醇类氧化的中间体以及CO很容易氧化成为二氧化碳,减小了CO以及醇类氧化中间体对催化剂的毒化作用;这就要求提高质子交换膜的工作温度,而通常的有机电解质在高温下容易分解,不能达到这个要求。因此开发新的、能在100~300℃应用的新型的价格低廉、高质子电导率、低甲醇渗透的质子交换膜是目前研究的热点。无机固体酸电解质膜的研究似乎填补了这方面的空白,是目前固体电解质膜研究中的一个前沿领域,它使把直接醇燃料电池的工作温度提高到100~300℃成为可能,对提

收稿日期:2008-11-28;修回日期:2009-02-09

基金项目:国家自然科学基金项目(20476034,20876062);中国博士后科学基金资助项目(20080430826);中国博士后特别资助项目(200801250)

作者简介:朴金花(1970-),女,博士后;廖世军(1958-),男,博士,教授,主要从事燃料电池、催化方面的研究,通讯联系人,chsjliao@scut.edu.cn。

高质子交换膜的性能具有重要意义^[4]。

1 固体酸电解质膜的研究概况

固体酸由于具有高的质子电导率和高温相变行为而得到广泛的研究,但是,一直以来,由于大部分固体酸具有水溶性和高温延展性而没有被考虑作为燃料电池的电解质膜。首先把固体酸(CsHSO_4)应用于燃料电池的是美国加州理工学院(California Institute of Technology)的Haile和他的同事^[5],2001年,他们用 CsHSO_4 作为电解质膜(大约1.5 mm厚)组装了 H_2/O_2 燃料电池,电池的工作温度在150~160℃,开路电压达到1.11 V,短路电流密度为44 mA/cm²,并且因为电池的工作温度高于100℃,固体酸电解质的性能不会受到工作环境湿度的影响,从而证明了固体酸作为燃料电池电解质材料的可能性。2004年,Boysen等^[6]又制备了以 CsH_2PO_4 为电解质的燃料电池,电解质厚度为260 μm,当以 H_2 为燃料时,电池的工作温度为235℃,开路电压达到1.003 V,功率密度为48.9 mW/cm²,短路电流密度为301 mA/cm²,该电池的电流密度是以 CsHSO_4 作为电解质电池时的5倍多;当以甲醇为燃料时,电池的工作温度为243℃,开路电压0.897 V,功率密度达到37.2 mW/cm²,开路电压要高于以聚合物为电解质的DMFCs(约0.8 V),分析原因是因为这里甲醇含量比较高,同时电解质膜具有低的甲醇渗透。Haile团队^[7-8]在随后的研究中制备的以薄膜 CsH_2PO_4 为电解质的燃料电池,以甲醇和乙醇为燃料时,功率密度可达305 mW/cm²;以 H_2 为燃料时,功率密度可达415 mW/cm²。Matsuo等^[9]制备了以 $\text{Tl}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 为电解质的 H_2/O_2 燃料电池,由于 $\text{Tl}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 的超质子导电相的温度在-34~155℃,所以它在室温下就具有超质子导电的性质,可以作为室温工作的燃料电池的电解质,由于它的质子导电性质不依赖水含量,可以在工作温度为100℃以上时替代Nafion膜。从结果上发现,该电池的电压迅速下降,电流密度也非常低,这是由于该电池的阴极和阳极的活化过电位引起的,可以通过提高电极的性能来改进。Ponomareva等^[10]对 CsH_2PO_4 和 $\text{CsH}_2\text{PO}_4\text{-SiO}_2$ 复合电解质的性能进行了研究,结果发现,通过掺杂不同类型的 SiO_2 可以使 CsH_2PO_4 的电导率在130~250℃时增加到 $10^{-3}\sim 10^{-2}$ S/cm²。Otomo等^[11]研究了 $\text{CsHSO}_4/\text{SiO}_2$ 复合膜的电导性能,通过将 CsHSO_4 溶液浸渍到微孔 SiO_2 膜中,可以使 $\text{CsHSO}_4/\text{SiO}_2$ 复合膜的质子电导率在低于超质子导体相变温度(60~140℃)时,

比纯 CsHSO_4 增加2个数量级。随着固体酸作为燃料电池电解质研究的展开,越来越多的研究团体对固体酸作为电解质的应用产生了兴趣。

2 固体酸的结构特征及其超质子导电机理

2.1 结构特征

通常用作燃料电池电解质膜的固体酸为碱金属(包括铵)的酸式盐,其化学表达式一般为 $\text{M}_x\text{H}_y(\text{AO}_4)_z$ ($\text{M}=\text{Cs}, \text{K}, \text{Na}, \text{Li}, \text{NH}_4, \text{Rb}$; $\text{A}=\text{S}, \text{Se}, \text{As}, \text{P}$),它由带有氢键的四面体的氧负离子(如 SO_4 和 SeO_4)通过阳离子基质晶格负载平衡组成,含氧负离子间通过 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键连接在一起^[12]。固体酸通常在室温下具有有序排列的氢键,随着温度的升高,氢键的排列变得无序,当温度升高到一定程度,固体酸会发生超质子相转变^[6],相变温度一般在50~150℃,高温相的质子转移活化能为0.30~0.45 eV。随着相变,材料变得很有延展性,这种材料最关键的特点是质子传输过程与聚合物体系不同,它不要求湿润的环境。以典型的固体酸 CsHSO_4 ^[13-14]为例,当温度升高到141℃时,发生了由单斜结构到四方结构的转变,伴随结构转变,质子电导率增加了2~3个数量级,达到 $10^{-3}\sim 10^{-2}$ S/cm²。由于固体酸具有超离子导电性,所以近20多年,对 CsHSO_4 、 CsH_2PO_4 、 $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 以及 $\text{CsHSO}_4\text{-CsH}_2\text{PO}_4$ 等系列固体酸的特性进行了深入的研究。

2.2 超质子导电机理

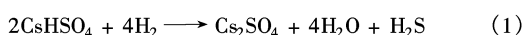
固体酸的质子传递遵循Grotthuss机理^[15-17],即质子传导不需要水作载体,固体酸中质子传导包括两部分,一部分是 XO_4 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$)四面体的重定位,另一部分是质子传输扩散,也就是质子沿着氢键的方向从一个四面体到相邻的四面体的转移。以 CsHSO_4 为例, SO_4 四面体重定位过程中伴随着氢键的破裂。Mizuno^[18-19]等通过¹H-NMR数据证明 SO_4 四面体的重定位是质子传导过程的控制步骤,当 SO_4 重定位发生时,在四面体间的质子传导是随之发生的。

3 固体酸作为电解质膜存在的问题及性能改性

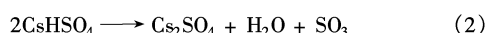
3.1 存在的问题

固体酸虽然具有高的无水质子导电性,但是作为燃料电池电解质,它还存在着一些问题。首先,固体酸具有水溶性、很大的延展性和脆性,并且,它的超质子电导范围比较窄,化学稳定性也较差。Haile

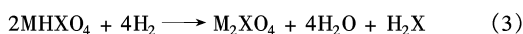
等^[5]在制备以 CsHSO₄ 为电解质的 H₂/O₂ 燃料电池时发现,该电池在 150~160℃ 工作,水是以气体的状态存在,所以水溶性并不影响它的性能,但是在测试电池稳定性时发现,CsHSO₄ 在 H₂ 存在的还原气氛下会发生反应,生成 H₂S 气体,H₂S 气体对 Pt 催化剂有毒化作用,反应按方程(1)进行:



Merle 等^[20]对固体酸的稳定性进行了深入的研究,发现燃料电池 Pt 催化剂对 CsHSO₄ 也有催化作用,使之发生脱水反应:



同时,Pt 对无机固体酸膜的这种催化作用在其他的固体酸膜中也会发生,对于 MHXO₄ 和 M₃H(XO₄)₂ (M = 碱金属或铵离子, X = S, Se) 固体酸,发生如下反应:



对于固体酸的稳定性问题,Merle 等^[20]提出通过增加水分压使脱水反应反方向进行。Boysen 等^[6]研究表明,在保持水分压为 30 kPa 时可以保证 CsH₂PO₄ 不分解。在甲醇燃料电池中,保持高水含量可以预防 H₂S 的生成,但是必须使甲醇以气态的形式加入到电池中,预防电解质溶于水。解决稳定性问题最理想的方案是开发具有不同含氧负离子(XO₄⁻)的固体酸,特别是含有 PO₄³⁻ 的固体酸,分解产生 H₃P 比产生 H₂S 更难,可以抑制固体酸分解。

3.2 性能改进

为了进一步提高固体酸电解质的电导率及稳定性,很多研究团体对之进行了性能改进。

3.2.1 不同阳离子对固体酸电解质性能影响

固体酸中阳离子的半径大小对其导电性能及稳定性有很大影响,随着从 K-Cs 的顺序或者用 SeO₄ 替换 SO₄,可以使超质子导电相的稳定性增加,尤其用 P 替换 SeO₄ 和 SO₄ 后,由于分解生成 H₃P 比生成 H₂S 和 H₂Se 难,稳定性明显增加;用立方的 NH₄⁺ 替换球形的 M⁺ 离子,使固体酸的稳定性增加的效果更加明显。Baranov 等^[21]用 NH₄⁺ 替换 CsH₂PO₄ 中的 Cs⁺,增加的弱的 N—H…O 键对酸的质子传导机制有重要作用,电导率的活化熵随着 NH₄⁺ 含量的增加而降低,同时 CsH₂PO₄ 的超导电相的化学稳定性也随着 Cs⁺→NH₄⁺ 的替换而增加。

3.2.2 掺杂氧化物对固体酸电解质性能影响

在固体酸中掺杂氧化物有助于提高固体酸电解

质的热稳定性和机械性能,也能提高其质子电导率。Ponomareva 等^[22-23]研究了 CsHSO₄ 中掺杂 SiO₂ 和 TiO₂ 对 CsHSO₄(CHS) 电导性能的影响,结果发现,在 (1-x)CHS-xSiO₂ 和 (1-x)CHS-xTiO₂ 体系中,当 x > 0.5 时,复合电解质的电导率在低温范围内比纯 CHS 电解质高 2~3 个数量级。Wang 等^[24]研究发现,无定形 CsHSO₄ 相的存在对 CHS-SiO₂ 复合电解质质子电导率起到了重要作用。Ponomareva 等^[25]发现掺杂不同氧化物对提高固体酸电解质的电导能力的作用不同,对于 MHSO₄ 型固体酸, SiO₂ > TiO₂ > Al₂O₃。同时,氧化物的粒径对电导率也有很大影响,当 SiO₂ 的粒径为 3.5~10.0 nm 时,混合体系的电导率最高,稳定性也显著提高。

3.2.3 掺杂聚合物对固体酸电解质性能影响

固体酸燃料电池的一个缺点是脆性大,不容易制备薄的电解质膜,通过添加具有热塑性的聚合物可以提高它的化学稳定性和机械性能。Boysen 等^[26]通过将 CsHSO₄ 和热塑性聚合物 PVDF 制备复合膜,结果显示在 100℃ 时 PVDF 体积分数为 20% 时可得到最高电导率。Yang 等^[27]也制备了 CsHSO₄/PVDF 复合膜,结果显示该复合膜电导率适合用于燃料电池,但是它的稳定性不好,如果用 PO₄³⁻ 替换 SO₄²⁻,可以提高复合膜的稳定性。Kim 等^[28]研究了离子液体掺杂 CsHSO₄ 复合膜的性能,结果显示 CsHSO₄/离子液体复合膜在 80~180℃ 具有高的电导率,达到 (1~2) × 10⁻³ S/cm。在这种复合膜中,质子导电机制发生重大变化,在中温范围内,固态电解质中的离子传递机理与在液体中的传递机理相似。

4 固体酸电解质的展望

固体酸作为燃料电池电解质膜具有质子电导率高、醇不容易渗透、质子传导过程不受水含量限制、工作温度高等优点,不仅使燃料电池具有更高的耐 CO 及甲醇氧化中间体中毒的性能,而且也使燃料电池的水热管理变得相对容易。这些优点使得固体酸电解质膜的研究正越来越受到各研究团体的关注。但是固体酸作为电解质膜还有很多问题需要解决,包括提高固体酸的质子电导率,提高其耐水性、化学稳定性和机械强度,以及改进制备无机固体酸电解质膜的技术等。相信随着这些问题的解决,固体酸电解质膜将会在燃料电池中,特别是高温直接醇燃料电池中得到很好的应用。

参考文献

- [1] 衣宝廉. 燃料电池:原理·技术·应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2004:7-8.
- [2] 庄铭军, 何国荣, 王晓琳. 新型质子交换膜材料及其改性方法的研究进展[J]. 膜科学与技术, 2004, 24(6):44-50.
- [3] 王诚, 毛宗强, 陈荣华, 等. 小型燃料电池的研究现状与应用前景分析[J]. 化学进展, 2006, 18(1):30-35.
- [4] Fitzgerald R. Solid acids show potential for fuel cell electrolytes[J]. Physics Today, 2001(7):22-24.
- [5] Haile S M, Boysen D A, Chisholm C R I, et al. Solid acids as fuel cell electrolytes[J]. Nature, 2001, 410:910-912.
- [6] Boysen D A, Uda T, Chisholm C R I, et al. High-performance solid acid fuel cells through humidity stabilization[J]. Science, 2004, 303:68-70.
- [7] Uda T, Boysen D A, Chisholm C R I, et al. Alcohol fuel cells at optimal temperatures[J]. Electrochem Solid-State Lett, 2006, 9:261-264.
- [8] Uda T, Haile S M. Thin-membrane solid-acid fuel cell[J]. Electrochem Solid-State Lett, 2005, 8:245-246.
- [9] Matsuo Y, Saito K, Kawashima H, et al. Novel solid acid fuel cell based on a superprotonic conductor $Tl_3H(SO_4)_2$ [J]. Solid State Commun, 2004, 130:411-414.
- [10] Ponomareva V G, Shutova E S. High-temperature behavior of CsH_2PO_4 and $CsH_2PO_4-SiO_2$ composites[J]. Solid State Ionics, 2007, 178:729-734.
- [11] Otomo J, Wang S, Takahashi H, et al. Microstructure development of mesoporous silica thin films with pore channels aligned perpendicularly to electrode surfaces and application to proton conducting composite electrolyte membranes[J]. J Membr Sci, 2006, 279:256-265.
- [12] Fajdiga-Bulat A M, Lahajnar G, Dolinsek J, et al. NMR study of the fast protonic conductor $Cs_5H_3(SO_4)_2H_2O$ [J]. Solid State Ionics, 1995, 77:101-104.
- [13] Belushkin A V, Ibberson R M, Shuvalov L A. Neutron powder diffraction studies of some superprotonic and mixed crystals with disordered hydrogen bond[J]. J Mol Struct, 1996, 374:161-169.
- [14] Chisholm R I C, Haile S M. X-ray structure refinement of $CsHSO_4$ in phase II[J]. Mater Res Bull, 2000, 35:999-1005.
- [15] Belushkin A V. Application of neutron scattering methods for the study of superprotonic conductors[J]. Solid State Ionics, 1999, 125:61-67.
- [16] Stasyuk I, Vorobyov O, Hilczler B. Influence of inter-chain correlations on proton ordering in $MeHXO_4$ protonic conductors[J]. Solid State Ionics, 2001, 145:211-216.
- [17] Yamawaki H, Fujihisa H, Sakashita M, et al. Infrared study of proton-deuteron mutual diffusion in a $CsHSO_4/CsDSO_4$ solid under high pressure[J]. Physica B, 2008, 403:2643-2648.
- [18] Mizuno M, Hayashi S. Proton dynamics in phase II of $CsHSO_4$ studied by 1H NMR[J]. Solid State Ionics, 2004, 167:317-323.
- [19] Belushkin A V, Adams M A, Hull S, et al. P-T phase diagram of $CsHSO_4$ Neutron scattering study of structure and dynamics[J]. Solid State Ionics, 1995, 77:91-96.
- [20] Merle R B, Chisholm C R I, Boyen D A, et al. Instability of sulfate and selenate solid acids in fuel cell environments[J]. Energy & Fuels, 2003, 17:210-215.
- [21] Baranov A I, Grebenev V V, Khodan A N. Optimization of superprotonic acid salts for fuel cell applications[J]. Solid State Ionics, 2005, 176:2871-2874.
- [22] Ponomareva V G, Uvarov N F, Lavrova G V, et al. Composite protonic solid electrolytes in the $CsHSO_4-SiO_2$ system[J]. Solid State Ionics, 1996, 90:161-166.
- [23] Ponomareva V G, Lavrova G V. Influence of dispersed TiO_2 on protonic conductivity of $CsHSO_4$ [J]. Solid State Ionics, 1998, 106:137-141.
- [24] Wang S, Otomo J, Ogura M, et al. Preparation and characterization of proton-conducting $CsHSO_4-SiO_2$ nanocomposite electrolyte membranes[J]. Solid State Ionics, 2005, 176:755-760.
- [25] Ponomareva V G, Lavrova G V. The investigation of disordered phases in nanocomposite proton electrolytes based on $MeHSO_4$ (Me = Rb, Cs, K)[J]. Solid State Ionics, 2001, 145:197-204.
- [26] Boysen D A, Chisholm C R I, Haile S M, et al. Polymer solid acid composite membranes for fuel-cell application[J]. J Electrochem Soc, 2000, 147:3610-3613.
- [27] Yang B, Kannan A M, Manthiram A. Stability of the dry proton conductor $CsHSO_4$ in hydrogen atmosphere[J]. Mater Res Bull, 2003, 38:691-698.
- [28] Kim J D, Mori T, Kudo T, et al. Ionogel electrolytes at medium temperatures by composite of ionic liquids with proton conducting cesium hydrogen sulfate[J]. Solid State Ionics, 2008, 179:1178-1181. ■

NOVACEL 公司建立强有力的国际网络

法国诺凡赛尔(NOVACEL)公司开发、生产和销售表面不干胶临时保护膜,已应用于电子、家用电器、汽车、房屋建设等领域。该公司现在有 60 家子公司。除了这些子公司之外,该公司最近又在捷克设立了一家销售机构。

NOVACEL 公司的保护膜用于各种材料的表面防护,比如不锈钢,预先设有防护涂层的金属、铝、塑料材料、型材、积层材料等。在加工的各个阶段(折弯,冲压,成型,等等),在搬运、运输和安装的各个阶段,保护膜可以对材料起到防护的作用,避免对表面产生划痕和脏污。NOVACEL 获得了 ISO 9001 和 ISO 14001 认证。

在扩大增长和接近客户的战略指导之下,NOVACEL 公

司在布拉格建立了一家贸易公司,从 2008 年已经开始运营。

NOVACEL 公司通过在全世界建立的国际销售网络销售公司下属各个工厂的产品。销售网络以客户中心为基础,以对产品的销售进行本地技术跟踪管理,并有效地处理客户的订单。

NOVACEL 公司在德国、西班牙、意大利、英国、中国和美国有分公司。在拉丁美洲(阿根廷、巴西、墨西哥)、加拿大、欧洲(奥地利、丹麦、芬兰、波兰、挪威、瑞典和瑞士)、俄国、印度、印度尼西亚、马来西亚、泰国、新加坡、中国台湾和日本,以及埃及和阿拉伯半岛建立有客户服务中心和销售网络。(邹晓文)