

技术进展

质子交换膜燃料电池研究及应用现状

刘朝玮 王保国 何小荣

(清华大学化工系, 北京 100084)

摘要:介绍了国内外质子交换膜燃料电池(PEMFC)研究的整体现状及水平,分别讨论了 PEMFC 的 3 个关键部件:质子交换膜的材料要求,电化学反应催化剂的特点,膜电极的组成、制备工艺和最新进展,重点讨论了全氟磺酸型质子交换膜的类型、优缺点和当前的研究方向。在此基础上,追述了近年来国内外以 PEMFC 作为电动汽车动力源的实际应用情况,并指出应用 PEMFC 存在的问题。可以看到,PEMFC 具有广阔的应用前景,将会在电动汽车方面得到最早的商业化应用。

关键词:质子交换膜;燃料电池;膜电极

中图分类号:TM911.4;TQ028.8

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)09-0010-04

Review on proton exchange membrane fuel cell and its applications

LIU Chao-wei, WANG Bao-guo, HE Xiao-rong

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) is an electrochemical device with clean energy, low pollution and high efficiency. The PEMFC history and its present R&D status in the world are introduced. Especially the three key parts of the PEMFC system including proton exchange membranes, electro catalysts and membrane electrodes are discussed, referring to their general requirement and manufacture techniques. The merits and demerits of the recent developed perfluorosulfonic acid proton exchange membrane are also compared. Finally, PEMFC applications in novel automobiles are listed and its problems with it for the future study are pointed out. As a matter of fact, PEMFC is a promising technique and can be expected to be commercially applied in electric automobiles firstly.

Key words: proton exchange membrane; fuel cell; membrane electrode

燃料电池是一种将燃料和氧化剂之间的化学能通过电极反应直接转化成电能的装置。由于其具有效率高、污染小、建厂时间短、可靠性好及易于维护等优点,被誉为继水力发电、火力发电、核电之后的第 4 代发电技术^[1]。燃料电池有很多种类,其中质子交换膜燃料电池(PEMFC)以磺酸型质子交换膜为固体电解质,具有能量转换效率高、无噪声、无污染、无腐蚀、工作温度低、冷启动快、寿命长和比功率高等优点,具有十分广阔的应用前景,已经成为世界各国的研究热点之一。关于 PEMFC 的研究情况,已有文献^[2-4]进行了介绍。笔者主要针对 PEMFC 关键材料的研究和应用现状,综述国内外近年取得的成就和最新进展,以期对相关的研究工作提供一些有益的借鉴。

1 整体研究现状及水平

美国通用电气(GE)公司是最早研究 PEMFC 的机构。20 世纪 60 年代初,美国将 PEMFC 用于 Gemi-

ni 航天飞机辅助电源,但由于结构材料昂贵和铂黑用量大而阻碍了它的发展。所取得的重大突破发生在 20 世纪 70 年代,美国杜邦(Du Pont)公司研制出性能优良的全氟磺酸膜 Nafion 系列产品,具有更高的耐酸性和热稳定性。同时开始采用碳板或碳材料制作双极板,并发明了高效率的气体流道,在保持较高电导率的情况下,减小了腐蚀,延长了 PEMFC 的寿命。1983 年加拿大国防部出于军事目的资助巴拉德(Ballard)公司发展 PEMFC,并取得了突破性进展。

由于 PEMFC 具有高功率密度、快速启动能力、结构简单等优点,受到世界各发达国家和各大公司的高度重视,美国能源部(DOE)已选择将其作为主导技术进行发展^[5]。由美国三大汽车公司——福特(Ford)、通用(GE)和克莱斯勒(Chrysler)组成的新一代汽车合作计划(Partnership for a New Generation of Vehicle, PNGV)在美国能源部的资助下开展 PEMFC 的研究,其主要目标之一是研制中型客用电动汽车。德国柏林在 2000 年年底建成了欧洲首座 250 kW

收稿日期:2004-03-16;修回日期:2004-07-14

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20276033, 20276014);国家重点基础研究发展规划(973 计划)资助项目(2003CB615701)

作者简介:刘朝玮(1980-)男,硕士生;王保国(1965-)男,博士,副教授,主要研究高分子膜物理化学现象与膜分离技术应用,010-62788777,

hgwang@tsinghua.edu.cn。

PEMFC 电站,该电站由加拿大的 Ballard 公司与其合作者法国阿尔斯通 (Alstom) 公司提供,被认为是 PEMFC 技术在欧洲商业化的关键一步^[6]。

我国对 PEMFC 的研究工作始于 20 世纪 90 年代中期。近几年各研究单位在 PEMFC 研究方面取得了巨大的成就。哈尔滨工程大学、北京理工大学、中国科学院大连化学物理研究所等单位相继成功组装了 PEMFC 单体、电动车用 PEMFC 石墨电池堆和千瓦级质子交换膜燃料电池组,电池组的性能已达到国际先进水平,部分技术已达国际领先水平,具备了商业开发的条件^[7-9]。

2 关键材料及部件研究现状

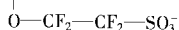
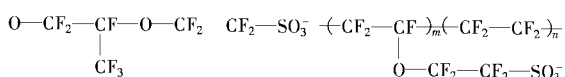
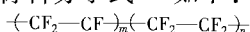
构成 PEMFC 的关键材料与部件是:质子交换膜、电化学反应催化剂、电极和双极板,它们决定着电池的性能和运行稳定性。当前 PEMFC 制备的技术已经成熟,限制其商业化的最大障碍是关键材料制作成本过高。

2.1 质子交换膜

质子交换膜是 PEMFC 的核心组件,它是一种选择透过性膜。质子交换膜在燃料电池中起着双重作用:作为电解质提供氢离子通道和作为隔膜隔离两极反应气体。

PEMFC 用质子交换膜应满足以下条件:①离子传导性好;②水分子在膜中的电渗作用小, H⁺ 在其间的迁移速度高;③水分子在平行于质子交换膜表面的方向上有足够大的扩散速度;④气体在膜中的渗透性尽可能小;⑤水合/脱水可逆性好,不易膨胀;⑥对氧化-还原和水解具有稳定性;⑦机械强度和结构强度足够高;⑧膜的表面性质适合于与催化剂结合;⑨适当的性能/价格比。

全氟磺酸型质子交换膜是已经商品化的燃料电池膜材料,主要有以下几种类型^[10]:美国 Du Pont 公司的 Nafion 系列膜,包括 Nafion117、Nafion115、Nafion112、Nafion1135、Nafion105 等,美国陶氏 (Dow) 化学公司的 XUS-B204 膜,日本旭化成 (Asahi Chemical) 公司的 Aciplex 膜,日本旭硝子 (Asahi Glass) 公司的 Flemion 膜,日本氯工程 (Chlorine Engineers) 公司的 C 膜,加拿大 Ballard 公司的 BAM 型膜,其中 Du Pont 公司的 Nafion 膜和 Dow 公司的 XUS-B204 膜材料分子式^[11]如下:



目前在国内外应用最广泛的是 Du Pont 公司研制的全氟磺酸质子交换膜。全氟磺酸质子交换膜的主体材料是全氟磺酸型离子交换树脂,是一种与聚四氟乙烯相似的固体磺酸化含氟聚合物水合薄片。其优点是:化学稳定性强,机械强度高,高湿度下电导率高,低温下电流密度大,质子传导电阻小。但是全氟磺酸质子交换膜也存在一些缺点,如:温度升高会引起电导率降低,高温时膜易发生化学降解;单体合成困难,成本高,废品难处理;价格高;用于甲醇燃料电池时易发生甲醇渗漏等^[2]。

针对全氟膜存在的问题,目前的研究主要集中在以下几方面:

(1) 低成本的全氟共混-复合膜

通过降低全氟树脂的含量,加入起增强作用的全氟非离子化微孔介质,使全氟离子交换材料在微孔中形成质子传递通道,可以既减少全氟离子交换材料的用量,又保持膜的质子传导性能。如聚四氟乙烯/全氟离子交换聚合物复合膜,加拿大 Ecole Polytechnique 公司生产的 NASTA、NASTHI、NASTAHTI 系列膜等。

(2) 非全氟化质子交换膜

非全氟化主要表现为使用取代的氟化物代替氟树脂,或者用氟化物与无机物或其他非氟化物共混。如早期聚三氟苯乙烯磺酸膜^[12]由于机械强度和化学稳定性不好,不能满足燃料电池长期使用的要求。加拿大 Ballard 公司对其进行改进后得到 BAM3G 膜^[13],其磺酸基含量低,工作效率高,单电池的寿命提高到 15 000 h,成本也较 Nafion 膜和 Dow 膜低得多,更易被人们接受。

(3) 新型无氟化质子交换膜

无氟化膜的一种是碳氢聚合物膜,它不仅成本低而且环境污染相对较小,是质子交换膜发展的一大趋势。如由美国 Dais 公司研制的磺化苯乙烯/乙烯-丁二烯/苯乙烯三嵌段共聚物膜,磺化度在 50% 以上时,其电导率与 Nafion 膜相似,在 60℃ 时电池寿命为 2 500 h,室温时为 4 000 h,它有希望用于低温燃料电池^[14]。

另外,磺酸化聚二(3-甲基苯氧基)磷氮烯 (SPOP) 膜现在也受到极大关注。其分子结构为相互交联的 $[-P=N-]$,该结构使它具有良好的机械稳定性和热稳定性,与此同时,交联结构限制了聚合物的溶胀,使甲醇分子的渗透率大大低于 Nafion 膜。此外,SPOP 膜表现出良好的质子传导特性^[15]。

2.2 电化学反应催化剂

PEMFC 的电极催化剂包括阳极催化剂和阴极催化剂,多采用铂作为原料,它对于 2 个电极反应均有催化活性,并且可长期工作。为了提高 PEMFC 中电催化剂活性,减少铂金属用量,降低成本,研究重点一方面是改进电极结构,提高催化剂的利用率;另一方面是寻找高效价廉的可替代贵金属催化剂。

目前多以化学还原法、电化学还原法或物理方法(如溅射法)将电催化剂铂载荷于细小的活性炭表面,由此制成碳载铂(Pt/C)催化剂。铂/碳催化剂颗粒大小、分散性对其性能有显著影响。颗粒越小,分散性越高,性能越好。目前已经报道的各种 PEMFC 催化剂的铂载量见表 1。

表 1 PEMFC 催化剂的铂载量

铂载量/ $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$	说 明
4	纯铂,加拿大 Ballard 公司 ^[16]
1	薄电极制备技术,中国 ^[17]
0.4	碳载铂,美国 E-TEK 公司 ^[18]
0.12	美国 Los Alamos 国家实验室 ^[19]
0.1	印度 CERR 报告 ^[20]
0.05	电镀法,英国 ^[21]
0.26(阳极)、1.46(阴极)	膜电极,美国 ^[22]
0.02	碳载铂,中国 ^[23]
0.013	高度多孔炭化聚丙烯腈泡沫,加拿大 ^[24]

PEMFC 对燃料气中的 CO 非常敏感,所用阳极催化剂应具有抗 CO 中毒能力。目前研究较多的抗 CO 毒化的电化学反应催化剂有 Pt-Ru、Pt-Sn、Pt-Mo 等二元合金和 Pt-Ru-Mo、Pt-Co-Mo 等三元合金,同时也包括含钨氧化物的铂基复合催化剂。非铂系催化剂研究大多集中在氧还原阴极电化学反应催化剂,其中较为引人注目的是热解或非热解的过渡金属大环化合物^[25]。

2.3 膜电极及其制备工艺

PEMFC 的电极是一种多孔气体扩散电极,一般由扩散层和催化层组成。传统的电极制备方法有涂膏法、浇铸法、溅射沉积法和滚压法等,上述工艺大都包括以下基本工序^[10]:制备碳载铂催化剂;制备催化剂薄层;质子交换膜的预处理和表面改性;导电网或气体扩散层的制备;催化剂层、扩散层与质子交换膜的结合。采用以上方法均能减少电极的铂载量,提高铂的利用率。

此外,中国科学院长春应用化学研究所研制成

一种新型薄电极制备技术用以制备低铂载电极^[17],铂载量为 $1.0\text{ mg}/\text{cm}^2$,电池性能明显提高。中国科学院大连化学物理研究所 1998 年采用薄层催化层电极结构,研制成功的电极铂载量降至 $0.08\text{ mg}/\text{cm}^2$ ^[26]。1999 年该课题组又提出了一种新的造孔剂加喷涂电极制备方法^[23],使 PEMFC 电极中的铂载量降到 $0.02\text{ mg}/\text{cm}^2$ 。韩国亚洲大学(Ajou University)采用等离子溅射技术在 Nafion 电解质的表面直接沉积铂来制备 PEMFC 电极^[27]。采用这种方法制备的电极铂载量仅为 $0.043\text{ mg}/\text{cm}^2$,比传统法制备电极降低了 10 倍。德国航空航天中心(DLR)也正在研制一种干法制备低成本膜电极技术,制备出的反应层厚度小于 $5\text{ }\mu\text{m}$ ^[28],将制备的超薄反应层用于 PEMFC 的膜电极,可减少贵金属用量,降低制备成本,适于商业化应用。

3 应用现状

PEMFC 具有广阔的应用前景,尤其适合用作电动汽车的动力源。近年来,世界各大汽车公司几乎都加入了开发燃料电池电动汽车的行列,纷纷投入巨资,试图尽快开发出 PEMFC 产品投放市场。表 2 和表 3 是各公司研究开发 PEMFC 汽车的情况。除此之外,美国能源部(DOE)和美国汽车工业协会也在 PNGV 计划的资助下进行 PEMFC 电动汽车的研究,计划在 2004 年将其燃料电池电动汽车推向市场^[29]。

表 2 世界燃料电池汽车研究开发情况

年份	事 件
1997	德国奔驰(Benz)公司推出世界上第一台使用甲醇重整制氢装置的 PEMFC 电动汽车
1997	日本丰田(Toyota)公司研制成功第一款商用混合动力汽车 Prius 投入市场
1999~2000	美国福特(Ford)公司生产出 2 辆 PEMFC 电动汽车样车:P2000 HFC 和 TH!NK FC5
2000	美国通用(GE)汽车公司“氢动一号”概念车作为悉尼奥运会男、女马拉松比赛的引导车
2002	日本本田(Honda)公司推出商用 FCX 型燃料电池动力汽车
2002~2003	日本丰田(Toyota)公司相继研究开发了 FCHV、FCHV-3、FCHV-4 等以燃料电池为动力源的汽车,并与日本日野(Hino)公司联合开发了燃料电池混合动力大巴车“FCHV-BUS2”
2000~2003	德国戴姆勒·克莱斯勒(DaimlerChrysler)公司开发出以甲醇为燃料的燃料电池汽车“NECAR5”和“Jeep Commander 2”,首次进行了量产型燃料电池公共汽车的行驶试验,准备进入批量生产阶段

表3 国内燃料电池汽车研究开发情况

时间	事 件
2000 年底	北京世纪富源公司和清华大学合作研制出我国第一辆小型燃料电池动力车
2001 年 1 月	我国首台 PEMFC 电动汽车在“车城”湖北十堰试车成功
2001 年初	湖北武汉东风电动车辆公司研制我国第一台 30 kW PEMFC 燃料电池客车并试车成功
2001 年底	上海交通大学和上海泛亚技术中心共同开发成功“凤凰”燃料电池汽车
2002 年	上海神力科技有限公司研制出 40 kW 燃料电池轿车和 80 kW 燃料电池大客车
2002 年 11 月	上海国际工业博览会上四轮电驱动燃料电池轿车概念车——“春晖一号”亮相
2002 年 12 月	我国第一台燃料电池轿车台架车顺利通过了科技部鉴定
2003 年初	我国首辆零排放燃料电池公交样车在清华大学城市客车科研基地亮相
2003 年 8 月	第一代燃料电池混合动力汽车样车“超越一号”在同济大学通过验收

此外,PEMFC 还可以用于小型摩托车、潜艇、便携式电源、固定式发电系统、城市洁净电站等方面,市场潜力十分巨大。

4 结语

PEMFC 作为新一代发电技术,以其特有的高效率和环保性引起了全世界的关注,具有广阔的应用前景。目前,在燃料电池技术上,国内外均取得了巨大突破,国外已走向商业应用的初期阶段。我国的 PEMFC 目前在电动汽车应用上已取得了成功,有望在此方面得到最早的商业化应用。燃料电池走向商业化的关键是降低燃料电池材料及部件的成本,还须在低铂载电催化剂开发、高效离子交换膜电极制备及双极板材料的选择方面进行研究,并开发新型的可替代材料。在国内外的共同努力下,PEMFC 的开发和应用定会取得更大进展。

参考文献

[1] 杨遇春.[J].稀有金属,1999,23(2):121-124.
 [2] 卢婷利,梁国正,辛文利,等.[J].化工新型材料,2002,30(4):9-12.

[3] 杜宇平,陈红雨,冯书雨,等.[J].电池工业,2002,7(5):266-271.
 [4] 王凤娥.[J].电源技术,2002,26(5):383-387.
 [5] Chalk S. 2000 Annual Progress Report for Fuels for Advanced CIDI Engines and Fuel Cells [R]. DOE/GO-102000-1150, NREL/SR-540-29189. Washington DC: US Department of Energy, 2000.
 [6] Pokojski M. [J]. Journal of Power Sources, 2000, 86(1-2): 140-144.
 [7] 丛文博,金丽华,刘志祥.[J].电源技术,2001,25(1):13-15.
 [8] 陈维民,黄文迎,庞志成.[J].电源技术,2000,24(3):128-130.
 [9] 衣宝廉,韩明,张恩浚,等.[J].电源技术,1999,23(2):120-125.
 [10] 黄倬,屠海令,张冀强,等.质子交换膜燃料电池的研究开发与应用[M].北京:冶金工业出版社,2000.
 [11] Savadogo O. [J]. Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 1998, 1(1):47-66.
 [12] Hodgdon R B Jr. [J]. Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry, 1968, 6(1):171-191.
 [13] Ballard Power Systems Inc. Trifluorostyrene and substituted trifluorostyrene copolymeric compositions and ion-exchange membrane formed therefrom [P]. US 5422411, 1995-06-06.
 [14] Dais Corporation. Fuel cell incorporation novel ion-conducting membrane [P]. US 5468574, 1995-11-21.
 [15] Guo Qunhui, Pintauro P N, Tang Hao, et al. [J]. Journal of Membrane Science, 1999, 154(2):175-181.
 [16] Prater K. [J]. Journal of Power Sources, 1990, 29(1-2):239-250.
 [17] 杨永胜,刘晶华,刘长鹏,等.[J].电化学,2000,6(1):108-111.
 [18] Ticianelli F A, Derouin C R, Srinivasan S. [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1988, 251(2):275-295.
 [19] Wilson M S, Gottesfeld S. [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1992, 22(1):1-7.
 [20] Sasi Kumar G, Raja M, Parthasarathy S. [J]. Electrochimica Acta, 1995, 40(3):285-290.
 [21] Taylor E J, Anderson E B, Vilambi N R K. [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1992, 139(5):145-146.
 [22] Sishla C, Koncar G, Platon R, et al. [J]. Journal of Power Sources, 1998, 71(1-2):249-255.
 [23] 邵志刚,衣宝廉,韩明,等.[J].电化学,2000,6(3):317-323.
 [24] Ye Siyu, Vijn A K, Dao L H. [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143(1):L7-L9.
 [25] 马紫峰,黄碧纯,石玉美.[J].电源技术,1999,23(2):149-153.
 [26] 邵志刚,衣宝廉,韩明,等.[J].电源技术,2000,24(1):42-44.
 [27] Cha S Y, Lee W M. [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1999, 146(11):4055-4060.
 [28] Gülzow E, Schulze M, Wagner N, et al. [J]. Journal of Power Sources, 2000, 86(1-2):352-362.
 [29] Chalk S G, Miller J F, Wagner W. [J]. Journal of Power Sources, 2000, 86(1-2):40-51. ■

欢迎订阅 2003 年《现代化工》合订本!