

质子交换膜燃料电池用氢气分析技术改进

宁方敏

(滨化集团股份有限公司, 山东滨州256600)

摘要：质子交换膜燃料电池用氢气因其生产工艺会引入杂质，杂质对燃料电池的耐久性产生重要作用。分析燃料氢中的杂质含量极其重要，文章简述了质子交换膜燃料电池氢的生产工艺，并对其中的杂质O₂、氨和甲酸的分析进行了优化，并做了概述。

燃料电池是把燃料中的化学能通过电化学反应直接转化为电能的发电装置。具有能量转化效率高、无环境污染物排放、可低温快速启动、振动和噪声等级低等特点。燃料电池根据分类方法的不同分为相应的种类，按其电解质不同，常用的燃料电池包括质子交换膜燃料电池、熔融碳酸盐燃料电池、碱性燃料电池、磷酸燃料电池和固体氧化物燃料电池等。

质子交换膜燃料电池以纯氢气为燃料，

反应产物仅为水，从根本上消除了NO_x、SO_x

、粉尘等大气污染物的排放，同时由于该反应是放热反应，在工作中还会产生大量蒸汽、热水，可以用来供电，供暖，而且具有清洁、能移动、稳定长等优点。

1制氢路线

质子交换膜燃料电池主要是以氢为原料，目前的制氢方法主要有氯碱工业副产氢、电解水制氢、化工原料制氢（甲醇裂解、乙醇裂解、液氨裂解等）、石化资源制氢（石油裂解、水煤气法等）和新型制氢方法（生物质、光化学等）。相比之下，由于技术不成熟以及成本较高等诸多原因，氯碱工业副产氢由于具有污染小、成本低、环保、氢气纯度高等特点，是氢能电池技术继续规模化发展的主要原料。

本公司质子交换膜燃料电池氢气的生产以食盐水为原料，副产工业氢经过压缩、脱氧、脱氨和脱硫等工艺后，生产的氢气中含有的O₂、CO、CO₂和总硫含量低、氢气纯度高等特点，是燃料电池氢源的较优选择。

2燃料电池氢中杂质分析方法的优化

质子交换膜燃料电池氢气来源于工业副产氢时，其中会含有从原料中带进的杂质以及一些副产物，如硫化氢、氨、甲酸、O₂、总卤化物、CO、CO₂

等，杂质的存在对氢燃料电池的寿命起着关键作用[2]，若含量过高会导致氢燃料电池催化剂中毒严重损害燃料电池的耐久性[3]，同时对质子交换膜燃料电池的稳定运行造成影响，因此需要对质子交换膜燃料电池氢气产品中的杂质含量加以控制，同时检测质子交换膜燃料电池氢中杂质含量具有重要的意义。

氢气纯度中气体的检测方法一般为气相色谱法[4]，我国在2018年发布了GB/T37244-2018《质子交换膜燃料电池汽车用燃料氢气》，规定了燃料电池氢中各组分检测方法。组分中有些分析方法虽是国标推荐，但有些检验方法多年未经评审，部分已不完全适合现在的分析要求，经过查询大量资料和咨询，对部分分析方法进行了优化：

(1)燃料电池氢中氧含量分析推荐使用国标—《气体中微量氧的测定电化学法》，该标准中氧含量为1-3(ppm)时，相对偏差在10%、<1ppm时相对偏差在20%，误差偏大，不适合低浓度氧分析。从考虑分析精度、经济成本等方面选择了氨离子化检测器气相色谱仪，分

析氧的精密度能达到0.1ppm，同时还能将O₂、Ar有效分离(如图1)、同时分析N₂、CH₄、CO、CO₂含量，实现多组分同时分析，满足氢气组分中含量分析需求。

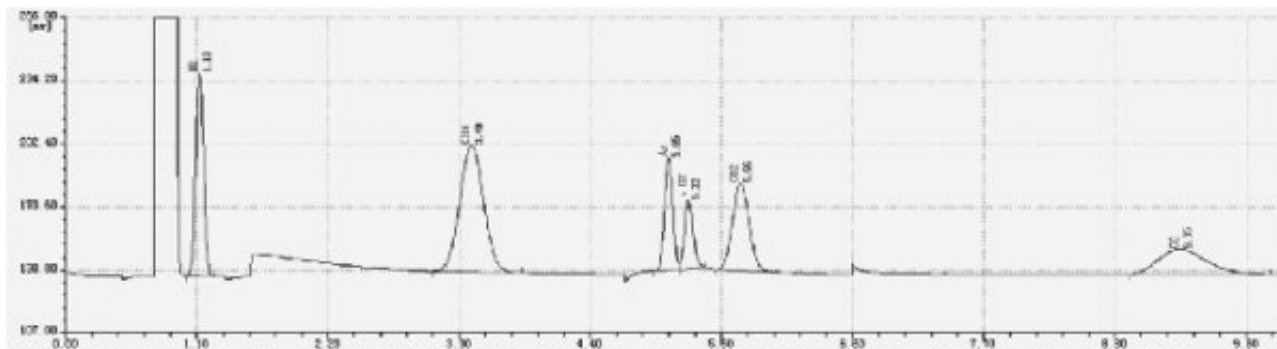


图1. 氧、氮有效分离谱图

(2)燃料电池氢中氨的测定推荐使用国标：《空气质量氨离子选择性电极法》，购买了上海雷磁的氨氮测定仪，氨气敏电极为复合电极。在调试过程中发现：离子电极测低浓度的氨不稳定，测定时间长，重复性差，误差在10%~20%，受温度影响较大，无法满足氢气分析需求。

通过咨询多个检测单位，空气分析标准均采用《环境空气和废气氨的测定纳氏试剂分光光度法》，该标准中氨检出限为0.01mg/m³，氨测定范围0.04~0.88mg/m³

，该方法符合燃料电池氢气的分析指标要求，经过反复测试和对比实验，低浓度氨标线性关系可到达0.9999（如表1），线性关系良好。测试过程中发现按国标配制的纳氏试剂显色不太敏感，测低浓度氨时吸光度较小，专门购买了氨专用试剂，提高了显色灵敏度和分析精度，满足燃料电池氢中氨的分析要求。

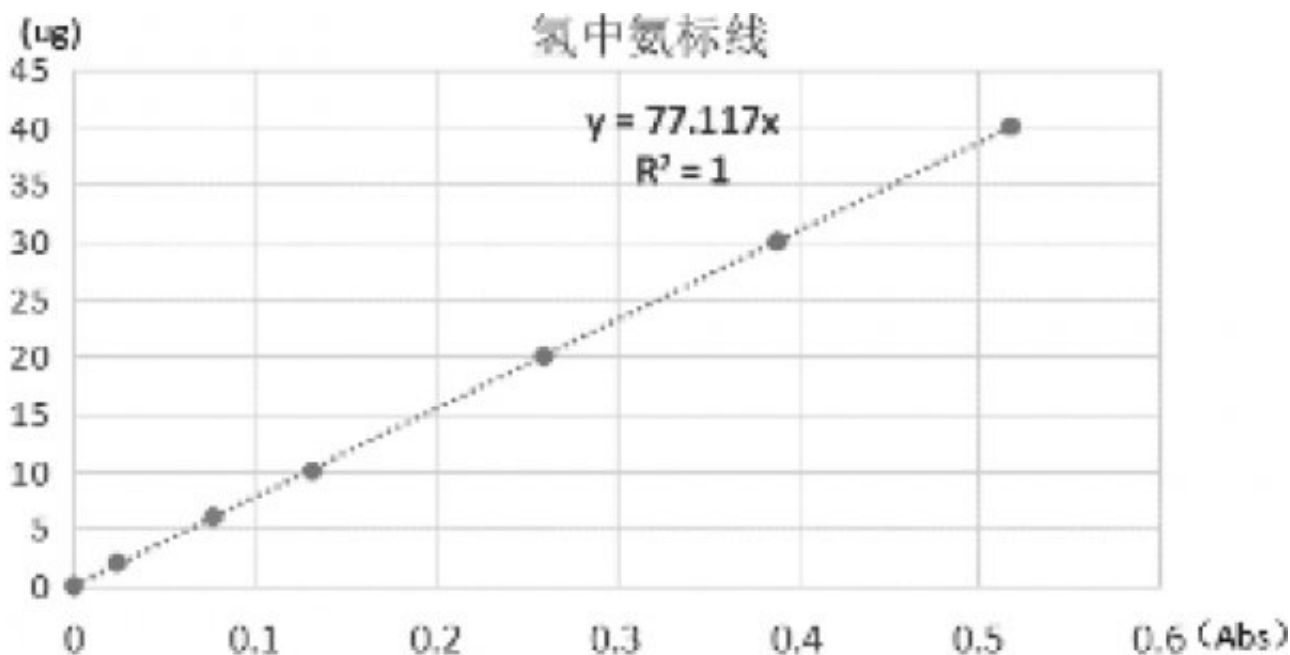


表1 氨氮标准曲线

(3)国际标准ISO14687-2:2012(E)对燃料电池氢气中甲酸分析推荐采用离子色谱分析法，我国标推荐采用标准D7653-18：傅里叶红外分析法。谢朝辉等人采用气相色谱法对氢燃料电池用氢气中的甲酸进行测定，该方法需要在样品和标样制备过程中控制反应温度[5]。在经过查阅文献资料和分析精度对比考虑，最终采用离子色谱法。离子色谱仪能同时满足总卤化物和甲酸分析，采用外标法进行定量，标线线性关系达到0.999（如图2所示）经过对不同浓度含量的标样进行反复实验，仪器分析甲酸的最低检出限达到0.005ppm，分析精度满足燃料电池氢分析需求。

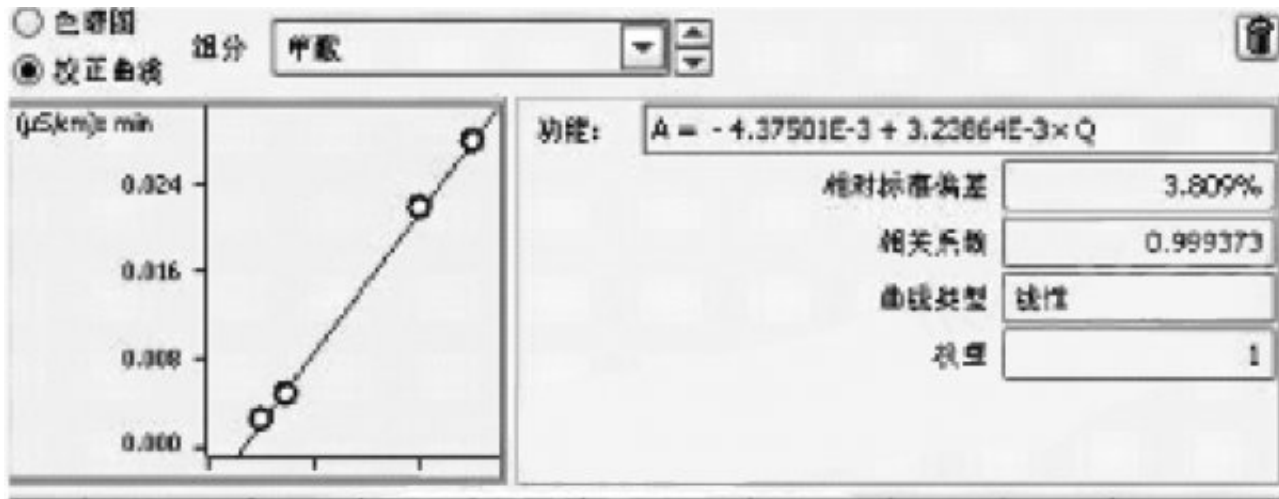


图2.甲酸标准曲线线性关系

3结语

文章介绍了目前燃料电池氢的主要生产工艺，重点对质子交换膜燃料电池氢中部分杂质含量的分析方法进行了优化，得出以下结论：

- (1) 氦离子检测器气相色谱分析能将氧和氩实现有效分离，并相对标准偏差控制在5%以下。
- (2) 质子交换膜燃料电池氢中氨分析采用纳氏试剂分光法测定灵敏度高、成本低、易于实现。
- (3) 甲酸测定采用离子化色谱分析能实现快速准确分析，并同时分析总卤化物分析。

参考文献：

- [1] 氯碱企业副产氢气用于氢燃料电池现状及前景分析.中国氯碱.第8期2019年8月.
- [2] 徐自亮, 余英, 李力. 氢燃料电池应用进展[J]. 中国基础科学, 2018, 20 (02) : 7-17.
- [3] 罗志平, 李静, 华周发. 阳极气体杂质对PEM燃料电池性能的影响[J]. 电池工业, 2009, 14(01):48-52.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/167112.html>