

质子交换膜燃料电池的研究现状

胡长娥，刘琼，周敏

(中国矿业大学化工学院，江苏 徐州 221116)

摘要：高效环保型的质子交换膜燃料电池，具有广阔应用前景，在实现其商业化并提高其应用性能的过程中，人们对它已经做出了大量的研究。本文从质子交换膜燃料电池工作原理出发，在对其发展历程了解的基础上，对质子交换膜燃料电池的催化剂、电极、气体扩散层、质子交换膜和双极板的研究现状进行了综述。为了使其得到更好的发展，对质子交换膜燃料电池今后的发展方向进行了展望。

0引言

由于世界性的能源危机，加之传统能源对环境造成的污染加剧，燃料电池(Fuel Cell)作为一种新的高能量密度、高能量转化率、环保型的电源装置

而受到全世界的广泛关注燃料电池的种类很多，目前，燃料电池主要被分为六类^[1]。碱性燃料电池(AFC，Alkaline Fuel Cell)、磷酸盐燃料电池(PAFC，Phosphorous Acid Fuel)、熔融碳酸盐燃料电池(MCFC，Molten Carbonate Fuel Cell)、固体氧化物燃料电池(SOFC，Solid Oxide Fuel Cell)、质子交换膜燃料电池(PEMFC，Proton Exchange Membrane Fuel Cell)和直接甲醇燃料电池(DMFC，Direct Methanol Fuel Cell)。

采用聚物质子交换膜作电解质的PEMFC，与其它几种类型燃料电池相比，具有工作温度低、启动速度快、模块式安装和操作方便等优点，被认为是电动车、潜艇、各种可移动电源、供电电网和固定电源等的最佳替代电源。

1工作原理

PEMFC的结构组成如图2-1所示。PEMFC由膜电极(membrane-electrode assembly，MEA)和带气体流动通道的双极板组成。其核心部件膜电极是采用一片聚合物电解质膜和位于其两侧的两片电极热压而成，中间的固体电解质膜起到了离子传递和分割燃料和氧化剂的双重作用，而两侧的电极是燃料和氧化剂进行电化学反应的场所。

PEMFC的工作原理如图2.2所示。PEMFC通常以全氟磺酸型质子交换膜为电解质，Pt/C或PtRu/C为电催化剂，氢或净化重整气为燃料，空气和纯氧为氧化剂，带有气体流动通道的石墨或表面改性金属板为双极板。PEMFC工作时，燃料气和氧化剂气体通过双极板上的导气通道分别到达电池的阳极和阴极，反应气体通过电极上的扩散层到达电极催化

层的

反应活性

中心，氢气在阳极

的催化剂作用下解离为氢离子(质子)

和带负电的电子，氢离子以水合质子 $H^+(nH_2O)$

的形式在质子交换膜中从一个磺酸基($-SO_3H$)

迁移到另一个磺酸基，最后到达阴极，实现质子导电。质子的这种迁移导致阳极出现带负电的电子积累，从而变成一个带负电的端子(负极)。与此同时，阴极的氧分子在催化剂作用下与电子反应变成氧离子，使得阴极变成带正电的端子(正极)，在阳极的负电终端和阴极的正电终端之间产生了一个电压。如果此时通过外部电路将两端相连，电子就会通过回路从阳极流向阴极，从而产生电流。同时，氢离子和氧与电子反应生成水。电极反应如下：

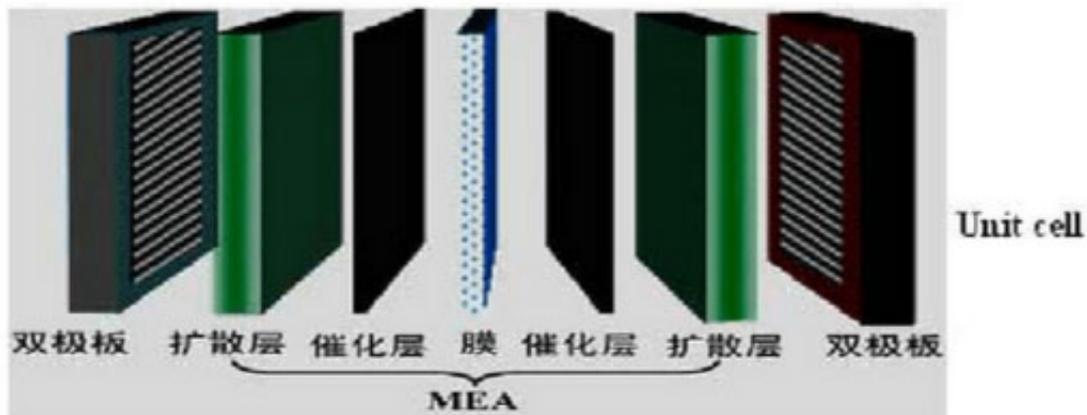
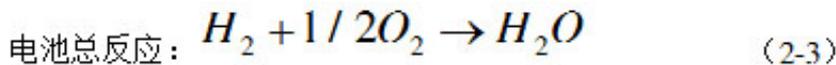
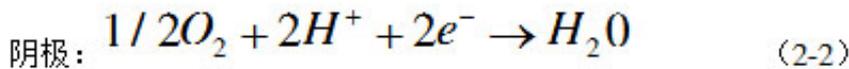
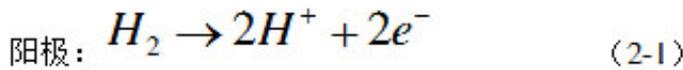


图 2.1 PEMFC 的结构^[4]

Figure 2.1 Schematic diagram of PEMFC structure

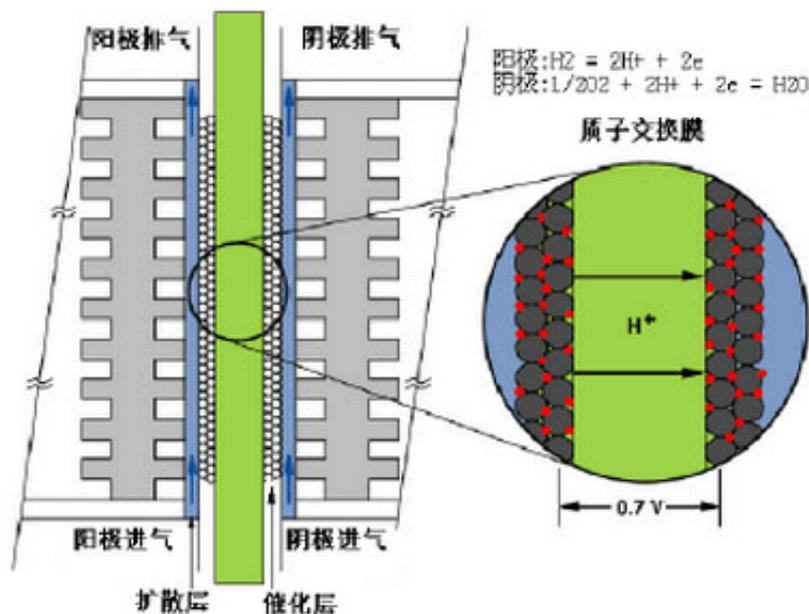


图 2-2 PEMFC 的工作原理^[5]

Figure 2.2 Schematic diagram of working principle of PEMFC

当燃料电池运行并对外输出电能时，由于受到动力学等因素影响，电极电势出现偏离平衡电势的现象，被称为“极化”。常见的极化源有^[5]

：1) 反应界面上反应气体传质不足以提供电极反应造成浓度差；2) 电池电极、膜和集流体内进行电子、质子传到时产生欧姆电阻；3) 反应物较慢的电化学还原动力学以及较低的催化活性形成的活化电阻；4) 氢气渗漏（氢气透过膜到达阴极）；5) 催化剂的氧化腐蚀；6) 电池内部的短路等。一个电池总的极化是阳极极化、阴极极化和欧姆极化三部分的总和。PEMFC的阳极反应在Pt催化剂表面是一个可逆过程，阳极反应的交换电流密度比阴极高5~6个数量级，阳极反应的极化电势通常可忽略不计。因此PEMFC中的极化主要是由阴极反应过程和欧姆极化决定。

2研究现状

20世纪60年代,美国通用电气公司首先将PEMFC用作双子座宇宙飞船的电源[4]。当时电池采用的是聚苯乙烯磺酸膜,由于这种膜在电池工作过程中易于降解,导致电池寿命缩短,而且污染了电池反应生成的水,使宇航员无法饮用,而使对PEMFC的研究在很长一段时间内处于低谷。杜邦公司生产的全氟磺酸型质子交换膜在PEMFC中的应用,使燃料电池的寿命超过了57000h,使其寿命提高了三倍^[5]。

。尽管燃料电池的性能随材料性能的提升而提升,但由于昂贵的结构材料和高铂黑用量,阻碍了PEMFC的进一步发展[6],此后的载人航天飞行电源选定了碱性燃料电池。1983年加拿大国防部注意到PEMFC可以满足特殊的军事要求并具有良好的商业前景,开始资助Ballard公司发展PEMFC,随后许多国家都陆续开展PEMFC的基础理论和应用研究工作,至今在催化剂(非贵金属催化剂、阴极催化剂寿命以及催化剂改性方面)、电极(膜电极的测量方法及新型制备方法)和电堆电极均一性等方面、质子交换膜寿命和膜的改性和双极板等方面已取得了突破性进展。

2.1 催化剂

金属Pt是最常用的氧还原反应(ORR)催化剂,但其资源短缺价格昂贵,因此,催化剂的研究集中在寻找廉价非贵金属催化剂(NPMC)来替代金属Pt,同时提高

催化剂的稳定性,降低Pt的担载量。1964年Jasinski^[7]第一次发现含Co的酞菁染料在碱性环境中具有催化性,1976年Jahnke^[8]等对惰性环境中

进行热处理的炭基金属螯合物的稳定性和催化活性的提高进行了报道。1989年Gupta^[9]等制备了非贵金属催化剂。

阳极催化剂CO中毒问题解决的最有效方法之一就是研究抗CO的电催化剂,目前常见的抗CO催化剂有PtRu催化剂、PtSn催化剂、PtMo催化剂和Pt/WO₃催化剂等。梁永民^[10]

对PEMFC抗CO电催化剂的研究表明多壁碳纳米管(MWCNTs)是一种很有应用前景的PEMFC电催化剂载体,利用微波辅助乙醇还原并热处理的合成方法

制备的PtRu/C催化剂具有很高的抗CO氢氧化活性。张建鲁^[11]

在PEMFC电催化剂和阴极电极结构研究中采用初湿法制备了PtRu/C催化剂,提高了其抗CO中毒的性能,同时制备了PtAu-Fe₂O₃/C催化剂,并直接将其作为阳极抗CO催化剂应用于5cm²的PEMFC,取得了较好的抗CO性能。

Branko N.Popov^[12]

等人在非贵金属和Pt合金催化剂的稳定性研究中发现,将便宜的过渡金属、含氮螯合物和碳基前驱物经过混合热解、过滤和再热解的处理,可以制得稳定性高的廉价非贵金属催化剂。Sasithorn Lertviriyapaisan^[13]

等人研究了Pt金属催化剂电沉积亚层PEMFC性能的影响,结果表明PTEF与碳黑在电沉积亚层的质量比为30:70时,催化剂表现出最好的性能。

等人研究了Pt金属催化剂电沉积亚层PEMFC性能的影响,结果表明PTEF与碳黑在电沉积亚层的质量比为30:70时,催化剂表现出最好的性能。

Branko

N.Popov^[12]

等人在非贵金属和Pt合金催化剂的稳定性研究中发现,将便宜的过渡金属、含氮螯合物和碳基前驱物经过混合热解、过滤和再热解的处理,可以制得稳定性高的廉价非贵金属催化剂。Sasithorn

Lertviriyapaisan^[13]

等人研究了Pt金属催化剂电沉积亚层PEMFC性能的影响,结果表明PTEF与碳黑在电沉积亚层的质量比为30:70时,催化剂表现出最好的性能。

2.2 电极

PEMFC所有的电化学反应都在电极中进行,催化层是电化学反应的核心,其中进行着大量、多组分参与的非均相催化反应,并伴随有复杂的传质、传热过程。催化层不仅要有高活性的电催化剂,还要具备快速的电子和质子传导功能,高效的气体扩散能力及良好的排水功能,因此,PEMFC的性能不仅与催化剂的活性有关,还与催化层的结构密切相关。

2.2.1 电极结构

非均匀结构电极

1975年Budevski^[14]

提出带有催化剂浓度梯度的电极可以提高电极的性能和催化剂的利用率,有人将催化剂分为五层涂在催化层中,在多孔气体扩散电极中从外到内催化剂的浓度依次增大,靠近质子交换膜的一侧具有最大的催化剂浓度,这时电极性能最

好, 催化剂得到了最充分的利用。Frost^[15]

等人认为, 沿气体流动方向, 反应气浓度、温度、反应速率、电流密度都有一个梯度, 催化层中催化剂的浓度应相应的改变, 他们制备了不均匀的电极催化层, 从反应气入口到反应气出口, 催化剂的担载量依次降低, 并将其与传统的均匀电极进行了比较, 实验证明, 该电极比传统电极的性能好, 提高了催化剂的利用率降低了催化剂担量。董明全等人^[16]

制备了梯度结构气体扩散电极, 通过伏安曲线、扫描电镜(SEM)和循环伏安(CV)等方法研究了电极结构对PEMF性能的影响, 结果表明该梯度结构电极具有电子传导速度快、质子传递通道多的特点, 催化剂Pt的利用率比亲水电极提高了32%, 且能扩大催化反应的三相界面, 提高PEMF性能。

超薄催化层电极

Hirano等人提出了一种真空溅射沉积催化层的方法。采用真空溅射沉积技术在E-TEK电极扩散层表面沉积一层厚度为 $1\ \mu\text{m}$ 的Pt层($0.1\text{mg}/\text{cm}^2$)。其电极性能与 $0.4\text{mg}/\text{cm}^2$ Pt的E-TEK电极相近。Dearnaley等

人采

用等离子

电子束蒸汽沉积(B-

PVD)技术将Pt催化剂的蒸汽涂在ELAT

碳布上, 制成电极, Pt担量小于 $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$, 其性能优于 $4\text{mg}/\text{cm}^2$ Pt的E-TEK电极性能。Young-Gab Chun^[17]等人也做了相关方面的研究。

其它结构的电极

目前其它的电极结构还有厚层憎水电极, 薄层亲水电极, 厚层亲水电极, Uchida型电极和催化膜电极等。

2.2.2阳极

电迁移过程中阳极侧的暂时水现象可能使质子传导受阻从而影响电池性能, 因此需对电池体系中增加增湿体系, 对进入燃料电池的反应气进行增湿

处理, 以保证质子交换膜中质子的有效传导。郝立星^[18]

等人在PEMF阳极加入保水剂后(纳米二氧化硅)对其性能的影响研究结果表明: 质子交换膜阳极加入纳米 SiO_2 能对燃料电池进行异位保水, 磺化纳米 SiO_2

的引入能够有效地提高燃料电池的保水能力, 并且保证质子在催化层内的有效传递从而确保电池的性能; 加入了一定量磺化纳米 SiO_2 的电池在中度湿度(47%)以上条件下, 能维持较好的性能和稳定性, 对相应材料的EIS测试结果也证实了这一结果; 对4种含量的磺化纳米 SiO_2

催化层CCM进行的接触测试结果也表明保水剂的加入能够使催化层的亲水得到改善, 从而提高了其保水能力。

针对阳极CO中毒的问题, 目前常用的处理方法有: 阳极注氧、重整气预处理、采用抗CO的电催化剂和提高电池的操作温度。在燃料中掺入少量的氧化剂如 O_2 、 H_2O_2

等, 可以在催化剂的作用下除去燃料中少许的CO, 从而提高燃料电池的利用率, Akira

Taniguchi^[19]等人的研究表明, 缺氧条件对PEMF催化剂产生不可恢复的破坏, 并能加速这种破坏的进行。Mathias Gerard^[20]

等人的研究也表明在缺氧条件下, 电流循环装置中膜电极受到很大的破坏, 而这种恶化主要在阳极区域。采用抗CO阳极是目前最行之有效的办法, 它包括抗CO电催化剂的研究和抗CO电极结构的研究。

2.2.3阴极

PEMF通常采用Pt作氧化剂电极的催化剂。Pt对氧气的催化能力直接决定了电极反应的速度, 张学伟^[21]研究发现, 在通过相同Pt载量下, 双催化层阴极和憎水、亲水阴极进行极化性能的比较, 双催化层电极的性能更好, 提高内催化层的Nafion含量, 质子传递阻力降低; 在内外催化层中制作再铸膜, 影响气体传质, 从而影响阴极极化性能。除了催化活性的影响, 氧电极的排水也是影响膜

电极反应速度的关键, 才英华^[22]

在质子交换膜燃料电池水传递现行的研究中发现: 电池的输出性能对阴极进气相对湿度的变化更为敏感, 阴极相对湿度的设置应该考虑到阴极排出水量与尾气中最大蒸汽排水量的比值, 该比值应该在1.5~1.8之间, 对于自制的MEA, 阴极相对湿度设定值在0.75左右可以获得最佳的性能。

王晓丽^[3]

研究发现阴极催化层的结构设计对于拓展电化学反应的“三相界面”，提高产催化剂的利用率和电池的性能具有重要意义，实验条件下最合适的Nafion热解型电极的制备条件为电极前躯体中Nafion的含量为15~20wt.%，热处理温度为310℃，焙烧1小时，然后再在表面喷洒0.08mg/cm²的Nafion。D.T.Santa Rosa^[23]等人研究表明在缺氢条件下，阴极开放型的PEMFC仍表现出较好的性能。

2.3 气体扩散层

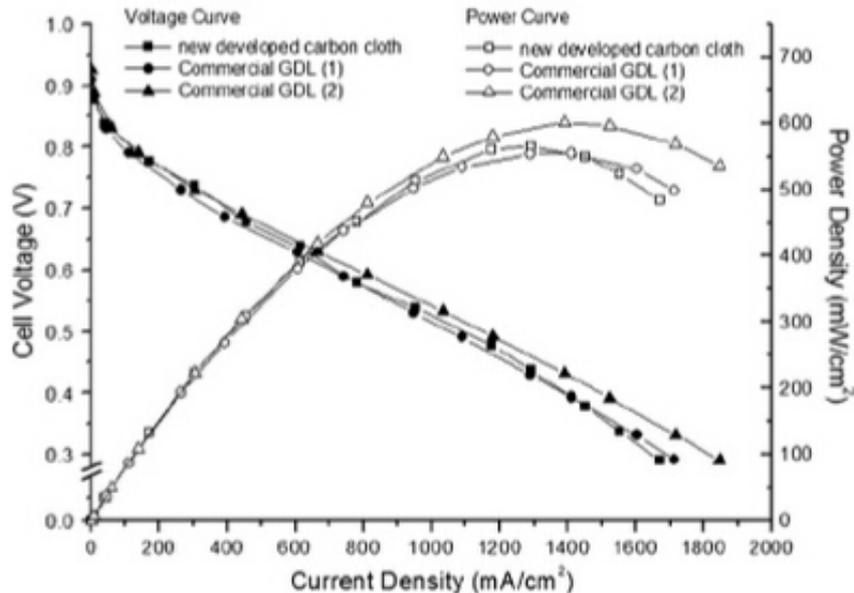


图3-1 不同MPL气体扩散层的PEMFC的极化曲线

Figure 3-1 Polarization curves of PEMFC cells with different MPL coated GDLs

气体扩散层(Gas diffusion Layer, GDL)作为连接催化层和流动区域的桥梁，应具备以下的特征：多孔性，导电性，疏水性，化学稳定性和可靠性。气体扩散层的结构和工作原理复杂，为了生产可靠的长寿命的气体扩散层，适用于工业生产的研究是必要的。常用的支撑材料有碳纤维和聚四氟乙烯/碳膜组成的微孔层，这种材料的功能是提高对水的处理能力，这种平衡作用随碳纤维组分选择的不同而有所差异。

碳纤维材料，由于其优良的化学特性和热稳定性以及低电阻性，已经成为PEMFC最高效的基片。Hsiharng Yang^[24]

等人对聚丙烯腈(PAN)基碳纤维布在PEMFC中的应用进行了研究，通过相同标准的实验测试装置，发现气体扩散层中碳纤维布有与碳纸有等同的已经测试出的表现：机械性能测试显示作为支撑基底，碳纤维布凭借其较高的可压缩性、高弹力和韧性，更适用于连续制造和集装，因此比碳纸具有更好的应用性；尽管碳纸比碳纤维布更好的结构适应性和柔韧性，但是它们负载MPL的极化曲线(如图3-1所示)在0.6V处显示出相近的电流密度，这表明碳纤维布附着MPL的发展可以达到气体扩散层的要求并且可以作为除去碳纸外的另一个选择。

2.4 质子交换膜

PEMFC的电解质为固态的高分子聚合物膜，即质子交换膜，这种膜的特点为离子电导率高而电子绝缘化学稳定性好，热稳定性好，反应气体透过率低，价格低廉。常用的质子交换膜是全氟磺酸型质子交换膜。随着优质膜性能需求的趋势，大量的精力被投入到新型膜材料

的理论研究和工业发展中。未来的膜材料^[25]应为无氟化物的聚氨酯离聚体，新型的聚合物如硅酮和聚磷酸盐等(图3-2)。较低的机械强度和膜吸水引起的残余压力是质子交换膜的主要缺点之一，因此，具有多孔结构并具有好的强度的防水膜膨胀的聚四氟乙烯PTFE(如图3-3所示)和UHDPE等可以作为很好的选择。

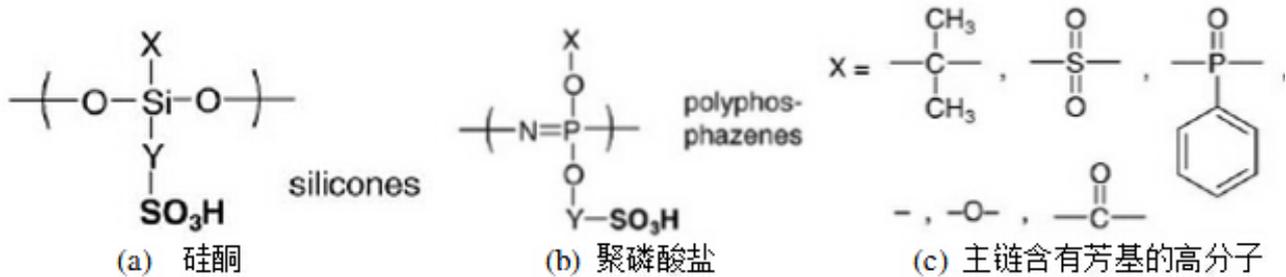


图 3-2 燃料电池质子交换膜的聚合材料

Figure 3-2 Polymeric materials used to form proton exchange membranes for fuel cells

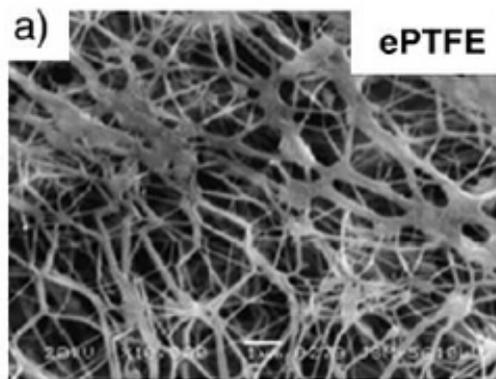


图 3-3 用作膜基片的膨化聚四氟乙烯的结构

Figure 3-3 Structure of expanded PTFE (porosity 85%) used as substrate for composite membranes

2.5 双极板

PEMFC双极板的作用主要是分割氧化剂和还原剂和收集电流，其特点应为具有阻气功能并具有良好的导热性和抗腐蚀能力。金属板作为双极板的突出问题是不能保证电池长时间的稳定操作，而传统的碳材料制备的双极板成型工艺复杂生产周期长价格昂贵。近年来新兴的中间相碳微球^[26]

(MCMB)成为制备高性能碳石墨材料的首选原料。此外树脂基复合材料和新型碳/碳复合材料等的研发制备工艺的改进也能提高双极板的性能^[27]

。S.R.Dhakate^[28]等研究了在以碳纤维作为增强相，以煤焦油沥青作为基体的碳/碳复合材料中，添加1%~5%氧化铁后进行烧结后的

相组成,发现少量的(1%)氧化

铁的添加可以显著提高碳/碳复合材料的石墨化程度；Zha

ng^[29]

等研究了几种粉体，如硅、碳化硼和钛的掺杂对碳材料石墨化程度的影响，发现这些粉体的掺杂，也可显著提高碳材料的石墨化程度,同时也显著改善了碳材料的抗弯强度、电阻率和热导率等力学和物理性能。

3 结语

作为高效环保的能源转换装置，PEMFC经过四十多年的发展研究已成为适用性最广的燃料电池类型。为了解决商业化应用中的稳定性、持久性的瓶颈问题，需在目前研究的基础上进行如下几个方面的研究：1) 研究新型材料，适应质子交换膜、电极和气体扩散层等结构的膜材料需求；2) 研制新型催化剂，提高燃料电池的性能；3) 设计合理的电池结构，使各组件充分发挥各自的作用；4) 进行过程机理的研究，建立PEMFC各因素对其性能制约的模型。

[参考文献](References)

[1]Kamaruzzaman.Sopian , Wan Ramli Wan Daud.Challenges and Future Developments in Proton Exchange Membrane Fuel Cells [J].Renewable.Energy.2006 , 31(5):719~727

[2]王晓丽.质子交换膜燃料电池膜电极结构研究[D].中国科学院研究生院，2006，12

- [3]衣宝廉.燃料电池 - 原理 · 技术 · 应用.北京：化学工业出版社，2003
- [4]S.Litster , G.McLean.PEM Fuel Cell Electrodes [J].Power Sources.2004 , 130(1-2):61~76
- [5]M.V.Williams , H.R.Kunz , J.M.Fenton.Analysis of polarization curves to evaluated polarization sources in hydrogen/air PEM fuel cells [J].Journal of The Electrochemical Society , 2005 , 152(3):A635-A644
- [6]E.A.Ticianelli , C.R.Derouin , A.Redondo et al.Methods to Advance Technology of Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J].Electrochem.Soc.1988 , 135(9):2209~2214
- [7]Jasinski R.A new fuel cell cathode catalyst [J].Nature 1964 , 201 , 1212 – 3
- [8]Jahnke H , Scho " nbron M , Zimmermann G.Organic dyestuffs as catalysts for fuel cells[J].Top Curr Chem 1976 , 61 , 133 – 81.
- [9]Gupta SL , Tryk D , Bae I , Aldred W , Yeager EB.Heat-treated polyacrylonitrile-based catalysts for oxygen electro reduction [J].Apply Electrochemical 1989 , 19:19 – 27.
- [10]梁永民.质子交换膜燃料电池抗CO电催化剂的研究[D].中国科学院研究生院，2006年5月
- [11]张 建 鲁.质子交换膜燃料电池电催化剂和阴极电极结构研究[D].中国科学院研究生院，2005年5月
- [12]Branko N.Popov* , Xuguang Li , Gang Liu , Jong-Won Lee , Power source research at USC: Development of advanced electro catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells[J].International Journal of Hydrogen Energy xxx (2010) 1 – 9
- [13]Sasithorn Lertviriyapaisan , Nisit Tantavichet* .Sublayers for Pt catalyst electrodeposition electrodes in PEMFC [J].International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 10464-10471
- [14]E.B.Budevski , I.D.Iliev , S.S.Gamburtzev , A.R.Kaisheva.Gas-diffusion electrode.GB 1 , 392 , 353 , 1975
- [15]P.W.David , B.P.Keith , M.G.John , et al.Manufacture of electrodes.U.S.Patent , 5 , 871 , 860 , 1999
- [16]董明全 , 张华民 , 马海鹏 , 邱艳玲.质子交换膜燃料电池用梯度结构气体扩散电极[J].电池 , 2010年8月
- [17]Young-Gab Chun* , Chang-Soo Kim , Dong-Hyun Peck , Dong-Ryul Shin , Performance of a polymer electrolyte membrane fuel cell with thin film catalyst electrodes[J].Journal of Power Sources 71 (1998) 174 – 178
- [18]郝立星 , 俞红梅 , 宋微 , 缪智力 , 邵志刚 , 衣宝廉.阳极掺杂纳米二氧化硅对PEMFC性能的影响研究[J].电源技术-研究与设计 , 2010年9月
- [19]Akira Taniguchi , Tomoki Akita , Kazuaki Yasuda , Yoshinori Miyazaki , Analysis of degradation in PEMFC caused by cell reversal during air starvation[J].International Journal of Hydrogen energy 33 , 2008 , 2323-2329 [20]Mathias Gerard * , Jean-Philippe Poirot-Crouvezier , Daniel Hissel , Marie-Ce ´ cile Pera.Oxygen starvation analysis during air feeding faults in PEMFC , International Journal of Hydrogen energy35 , 2010 , 1229-12307
- [21]张学伟.质子交换膜燃料电池膜电极的研究[D].工学博士学位论文，2006年7月
- [22]才英华.质子交换膜燃料电池水传递现象的研究[D].中国科学院研究生院博士学位论文，2006年12月
- [23]D.T.Santa Rosa , D.G.Pinto , V.S.Silva * , R.A.Silva , C.M.Rangel.High performance PEMFC stack with open-cathode at ambient Pressure and temperature conditions [J].International Journal of Hydrogen Energy , 32 (2007) 4350 – 4357
- [24]Hsiharn Yang * , H.-C.Tu , I.-L.Chiang.Carbon cloth based on PAN carbon fiber practicability for PEMFC applications[J].International Journal of Hydrogen Energy , 35 (2010) 2791-2795
- [25]Lorenz Gubler* , G ü nther G.Scherer.Trends for fuel cell membrane development [J].Desalination , 250 (2010)

1034 – 1037

[26]HOFFMANNW R , HUTTINGER K J.Sintering of pow-ders of polyaromatic mesophase to high-strength isotropic carbons [J].Carbon , 1994 , 32(6): 1087-1103.

[27]倪红军,汪兴兴,黄明宇,李飞.质子交换膜燃料电池及其双极板的研究 [J].材料科学与工艺,2008,4,250~254

[28]DHAKATE S R , MATHUR R B , BAHIO P.Catalytic effect of iron oxide on carbon/carbon composites during graphitization[J].Carbon , 1997 , 35 (12): 1753 -1756.

[29]ZHANG G J , GUO QG , LIU Z J.Effects of dopants on properties and microstructure of doped graphite [J].J Nuclear Mater , 2002 , 301: 187-192.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/97388.html>