

质子交换膜燃料电池的研究进展

任学佑

(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

[摘要] 论述了质子交换膜燃料电池的开发现状 & 国内外研究进展; 同时介绍了趋于成熟的贮氢技术, 包括质子交换膜、双极板、膜电极和电催化剂在内的关键技术、应用以及未来展望。

[关键词] 燃料电池; 质子交换膜; 双极板; 膜电极; 电催化剂; 开发现状

[中图分类号] TM911.4 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2004)12-0086-09

1 质子交换膜燃料电池发展现状

质子交换膜燃料电池——PEMFC (proton exchange membrane fuel cell) 的发展已有约 50 年的历史。1962 年美国通用电力公司开发出 PEMFC 技术, PEMFC 成功用于双子星座和 Apollo 登月飞行。后来因为其他燃料电池 (如 PAFC) 在美国和日本试验成功, 而放慢了对 PEMFC 的研究。直到 1983 年才重新开始对 PEMFC 的研究。1993 年第一个以 PEMFC 为动力电源的电动客车出现在加拿大。国外 PEMFC 研究开发领域的权威机构是加拿大的 Ballard 能源系统公司。1989 年, 该公司在加拿大国防部资助下, 从美国国防部购买了电池技术。经过十多年的研究开发, 成功地研制出了多种系列的 PEMFC。1994 年以来, Ballard 公司先后与奔驰、大众、通用、福特、丰田、日产等著名汽车公司合作, 开发出多种 PEMFC 汽车。2003 年把各种 PEMFC 电动车正式推向市场。

加拿大国防部花巨资支持 Ballard 公司研究这类电池, 使 Ballard 公司成为当今世界 PEMFC 研发的先驱, 其 PEMFC 产品代表了当今的研究方向和最高水平。加拿大计划将 PEMFC 发展成国家的支柱产业, 其 PEMFC 技术已发展到实用阶段。美国将 PEMFC 技术列为涉及国家安全的技术之一。

日本政府认为 PEMFC 技术是 21 世纪能源环境领域的核心^[1,2]。

美国电动汽车市场分析专家对市场进行了预测, 认为 PEMFC 的发展趋势是, 世界各国将把小功率 PEMFC 的应用扩大到汽车市场上, 主要用于载人客车, 以解决环保问题。预计 2010 年美国市场上以燃料电池为动力的汽车将达到 60 多万辆 (占美国汽车市场 4% 的份额), 其中采用 PEMFC 的车将占 80%^[2]。

1.1 PEMFC 技术状态

PEMFC 目前是以“全氟磺酸膜”为电解质, 以“H⁺”为导电离子, 工作温度为室温~100℃, 燃料为氢气和重整氢, 氧化剂为空气; 技术发展方向是降低成本^[2,3]。

1.2 PEMFC 工作原理

PEMFC 是将氢气与空气中的氧化合成纯净水并释放出电能的技术。其工作原理是氢气通过管道或导气板到达阳极, 在阳极催化剂作用下, 氢分子解离为带正电的氢离子并释放出带负电的电子; 氢离子穿过电解质 (质子交换膜) 到达阴极。电子则通过外电路到达阴极。电子在外电路形成电流, 通过适当连接可向负载输出电能; 在电池另一端, 氧气 (或空气) 通过管道或导气板到达阴极。氧气与氢离子及电子在阴极发生反应生成水, 生成的水不

稀释电解质，而是通过电极随反应尾气排出。其特点是工作温度低，启动速度快，特别适于用作动力电池^[3,4]。

1.3 PEMFC 优越性

PEMFC 与同功率的另外几种燃料电池相比的主要优点是能量转化效率高，通过氢氧化合作用，直接将化学能转化为电能；可实现零排放，唯一的排放物是纯净水（或水蒸气），属环保型能源；工作噪声低，可靠性高；PEMFC 内部构造简单，电池模块呈堆垒式层叠结构，使得电池组组装和维护很方便。

1.4 PEMFC 技术指标

单体电池开路电压为 1.0~1.1 V；电流密度为 0.2~0.3 A/cm²（电池电压为 0.7 V）；200~300 W 电池堆的电池电压为 24~48 V；氢气源为纯氢气或储氢罐盛的氢气；氧化剂为纯氧气或空气^[2,6]。

1.5 PEMFC 应用市场

该电池应用广泛，凡是需要能源的地方都可以应用。小功率 PEMFC 用作便携电源、小型移动电源、备用电源和不间断电源等，以满足野外供电、应急供电、高可靠性或高稳定性供电的需要。瓦级 PEMFC 用于手机，其连续待机时间可达 1 000 h，填充一次燃料，通话时间可达 100 h（摩托罗拉）。便携计算机等便携电子设备用 PEMFC 的功率范围约为数十瓦至数百瓦（东芝）。军用背负式通讯电源用 PEMFC 的功率约为数百瓦。美国 Plug-Power 和 H-Power 公司生产的使用天然气的功率为 5kW 的 PEMFC 小型电站已经用作家庭电站、应急电源和不间断电源。卫星通讯车车载 PEMFC 电源的功率一般为数千瓦^[2,7]。

2 PEMFC 关键技术

PEM、电极、铂电催化剂、双极板和贮氢技术都属关键技术。专家们一致认为，PEM 和电催化剂是最重要的关键技术，因其成本高，故研究工作要围绕减少铂用量和取代铂的新材料来开展。

国内致力于 PEMFC 关键材料与部件研发的单位是中国科学院上海有机化学研究所 PEM 事业部，它专门研究 PEM、膜电极和流场板等的关键材料和部件；嘉兴市神力科技有限公司研制 PEMFC 石墨电极，产能为 150 块/日；上海中科同力化工材料有限公司亦投入了 PEMFC 的关键材

料与部件的研制；上海神力科技有限公司为适应市场的需要在全面开发包括笔记本电脑用 SL 系列 PEMFC 堆在内各种功率的电池堆。

2.1 PEMFC 质子交换膜

PEM 是 PEMFC 的核心部件，PEM 与一般化学电源中使用的隔膜有区别。它不只是一种隔膜材料，还是电解质和电极活性物质（电催化剂）的基底。用作 PEM 的材料应该具备如下条件：具有良好的离子导电性，可降低电池内阻，提高电流密度；材料的分子量要充分大，即材料的互聚和交联程度高，以减弱高聚物的水解作用；水分子在膜中的电渗作用小，H⁺ 在其间的迁移速度快，防止膜中的浓度梯度过大；水分子在平行离子交换膜表面的方向上具有足够大的扩散速度，避免电池局部缺液；要求氢气或氧气在膜中的渗透性尽可能小，以免氢气和氧气在电极表面发生反应，造成电极局部过热，影响电池的电流效率；要求膜的水合/脱水的可逆性好，不易膨胀，否则电极的变形将引起 PEM 局部应力增大和变形；膜对氧化、还原和水解具有稳定性，能够阻止聚合链在活性物质氧化/还原和酸性作用下降解；具有足够高的机械强度，可以将 PEM 在张力下的变形减至最小；要求膜的表面性质适合于与催化剂结合。经过研究认为，全氟磺酸型膜是 PEMFC 目前最适用的电解质，其制备技术也属于关键技术之一^[2,8]。

2.2 PEMFC 双极板

在 PEMFC 中，膜、催化剂和双极板材料费用占了整个电池的绝大部分。PEMFC 中双极板的结构是呈多个叠层结构，电池堆依次由有肋双极板、阳极、电解质基质和阴极构成。双极板的作用是连接上一个单电池的阳极与下一个单电池的阴极，保证反应气体在电极的整个表面上均匀分布，从前一个阴极收集电流传给下一个阳极，即双极板不但形成提供反应物和产物的流场，同时要传导电流。双极板本体的电阻及接触电阻将影响电池内部的压降。双极板材料的选择和结构设计对于电池寿命、比能量、电池小型化、轻量化有重要的影响。具体而言，双极板的功能及与材料相关的要求是能够分隔氧化剂和还原剂，双极板必须有阻气功能，不能用多孔透气材料；能够起到收集电流的作用，必须采用电的良导体；双极板要同时处于氧化介质和还原介质环境中，电解质具有强烈的酸性或碱性，因此双极板材料抗腐蚀能力要强；双极板两侧要加工

出或设置有使反应气体均匀分布的通道,即流场,以确保反应气体在整个电极均匀分布,故双极板材料必须具有良好的可加工性;极板必须是热的良导体,以保证电池组的温度均匀分布和散热良好。

各国正在开发的极板有表面改性的金属板、膨胀石墨板和复合型双极板。石墨板导电性好、不变形、耐腐蚀,但比较脆,机械强度和单价较高(机加工石墨板成本为800美元/kW)。开发的新型双极板材料接近石墨双极板的工作性能,用注塑法制碳黑——高聚物双极板的成本为3美元/kW^[5,9]。

华南理工大学粉体工程试验室在石墨材料的改性制备新型双极板方面,通过提高石墨改性及纤维复合镶嵌力的途径,优化了石墨制品的热、电性质,造出有效活性面积达780 cm²的高强石墨双极板,价格只有目前双极板的1/10。石墨吸附材料属于环保材料,吸附石墨的结构包括开放孔及封闭孔,孔容积占约98%,孔径分布范围1~103 nm,孔径峰值约103 nm^[9,10]。

2.3 PEMFC 电极组合件

电极组合件的研究始终是围绕以降低铂用量为中心而开展的。20世纪80年代后期,美国洛斯阿拉莫斯国家实验室用Nafion质子交换聚合物溶液浸渍铂/炭多孔气体扩散电极,然后再热压到PEM上形成膜电极。该法使膜电极的铂载量降低到原来的1/10(0.4 mg/cm²),而性能仍保持高铂载量(4 mg/cm²)膜电极的性能。1993年初实验室对该法作了改进,使膜电极的铂载量进一步降低到0.3 mg/cm²;1996年初印度电化学能量研究中心采用喷涂浸渍法制得了催化层更薄、铂分布更均匀的膜电极,其铂载量为0.1 mg/cm²,性能与0.4 mg/cm²铂载量的膜电极相似;大连化物所提出了一种新的电极制备方法,用乙醇水溶液作为溶剂,在电极制备过程中加入人造孔剂(为反应气体和水提供通道),采用喷枪喷涂的方法制备催化层,制成的电极铂载量可以降到0.02 mg/cm²^[6,10]。

2.4 PEMFC 电催化剂

电催化剂对于阳极氢的氧化和阴极氧的还原要有高的活性。作为电催化剂,它必须具备的条件是:高性能的阴极催化剂必须能够通过降低阴极的过高电位来加快氧的还原速度,阳极电催化剂必须能够催化氢的氧化进程;由于CO、CO₂和重整气中的一些污物会引起催化剂中毒,因此要求电催化

剂能够抗催化剂中毒;目前质子交换膜燃料电池主要使用Pt系催化剂,而Pt是贵金属,资源有限,价格昂贵,所以降低电催化剂成本的主要研究方向是提高铂的利用率,降低单位面积电极的铂载量,研制低铂电催化剂以及取代铂的非铂催化剂^[10,11]。

2.4.1 降低铂用量 改进膜电极的结构是减少贵金属催化剂用量和提高电极电催化性能的有效途径。因为电催化层是膜电极的一部分,若电极上铂的利用率低,不仅造成铂的浪费,也限制了电极性能的进一步提高。最初的膜电极是将铂和起粘接作用的Teflon微粒混合后热压到质子交换膜上制得,催化剂铂载量达到10 mg/cm²。为了降低电极铂含量,电极均不用纯铂,改用以高比表面炭为载体制备高分散的铂/炭催化剂,来增加铂的表面积,提高铂的利用率。然因电极反应中的H⁺必须通过质子交换膜的及时传导才能使电极反应得以连续进行,所以在最初的膜电极中只有与PEM直接接触的铂微粒才有可能成为催化电极反应的活性中心,因此即使使用铂/炭催化剂,膜电极的铂利用率仍非常低。

在80年代中期,电极铂载量仍高达4 mg/cm²。后来考虑到电极反应仅在催化剂/反应气体/PEM三相界面上进行,为了增加有效的催化剂表面积,以降低铂载量,减小接触电阻,往催化剂中加入一定量(<1%)的离子交换树脂,采用热压方法将电极与膜压合,使电极与膜中的树脂互相结合,形成网络,可使电化学反应在电极内进行,这一工艺是提高PEM电池性能,减少铂用量的关键技术^[10,12]。

2.4.2 提高铂的利用率 在提高铂的利用率和降低电极单位面积铂载量关键技术方面,E. J. Taylor等科研人员采用电化学沉积法把铂定域在离子和电子的接触区域,使铂载量降低到0.5 mg/cm²;Siyu Ye等人采用NaBH₄化学技术把炭化的聚丙烯腈泡沫橡胶浸到H₂PtCl₆溶液中,把Pt⁴⁺离子还原成Pt,这种方法可把铂载量降低到0.013 mg/cm²;S. Y. Cha等人采用等离子体散射技术在Nafion电解质膜两侧表面直接沉积一层超薄铂层,使铂和电解质膜紧密相溶,铂载量达到0.043 mg/cm²,扩大了气体的反应面积,离子导电率也增大了,铂催化剂的利用率提高了近10倍^[12,13]。现在单位面积铂催化剂载量降低了,利用率从以前的10%提高为现在的20%左右,然而相对于100%的

催化剂利用率而言, 铂的利用率还可进一步提高。经过研究认为, 催化剂铂利用率不高乃铂粒太大以及电极中反应物不易达到铂表面所致^[6,10]。

2.4.3 取代铂的新材料 目前研制出了二元合金铂-镍、铂-钴和铂-铬。经过研究发现它们在与PEM接触的表面上显示出氧还原的电催化现象, 发现在电池工作条件下这些二元合金的催化活性提高了2~3倍。后来 Joongpyo Shim 等人研究了在电池中阴极区氧还原过程中铂与过渡金属合金作催化剂时铂电催化活性的提高情况。同时制备出了Pt-Fe-Co、Pt-Fe-Mn、Pt-Fe-Cr、Pt-Fe-Ni和Pt-Fe-Cu三元合金, 采用循环伏安法研究了这些三元合金的电催化活性与它们晶体结构之间的关系。与纯铂催化剂电池相比, 含铂的三元合金作催化剂的电池显示出了更高的电池性能^[6,13]。

2.4.4 中毒情况下仍保持活性 为了让催化剂能够抗因CO、CO₂和重整气中的一些污物导致的中毒, 以免失去活性, 研究人员以铂为基材, 掺入其他物质, 以此降低氧化CO的电势。研究最为广泛的是抗CO的Pt-Ru二元合金催化剂。通过Pt和Ru的协同作用来降低CO的氧化电势, 使电池在CO存在的情况下的性能明显提高。国内外曾经研制过的抗CO的合金有: Pt-Sn, Pt-Mo, Pt-WO₃, Pt-Co-W, Pt-Co-Mo, Pt-Ni-W, Pt-Mn-W, Pt-Ru-Nb和Pt-Ru-Sn-W^[6,10]。

2.5 贮氢技术

贮氢材料在吸放氢循环过程中发生粉化, 在气流驱动下粉末会逐渐堆积形成堆垛区, 这既增加了氢气流动阻力也导致了容器变形或破坏; 此种氢化物粉末导热性很差, 使反应器内部热量传输缓慢, 降低材料的吸放氢速率, 所以改善和提高氢化物粉末的传热和传质性能便成了氢化物工程技术研究的重要内容。改善传热传质的研究工作主要集中在制备复合贮氢材料及容器(热交换器)优化设计方面^[2,11]。

2.5.1 金属氢化物贮氢装置 贮氢材料所涉及的应用领域包括氢的贮存与输送, 氢的提纯, 氢的分离与回收, 氢的压缩, 氢及其同位素的吸收与分离, 电化学, 化工催化, 能量转换以及燃氢汽车等许多领域。由于氢的贮存与输送是氢能利用系统中的重要环节, 故贮氢装置是一种关键技术^[11,14]。

2.5.2 贮氢合金及合金材料 贮氢合金须具有选择性吸氢特性, 能够以原子态方式贮存的高密度贮氢, 具有吸氢放热与放氢吸热的热效应, 具有在碱液中的电化学吸放氢及电催化活性。已被工业采用的一些贮氢合金, 实际有效贮氢容量(质量百分数)也就在1.4%~1.8%左右, 贮能密度还是偏低。因此, 开发新型更高容量贮氢合金仍是氢化物工程应用发展的关键^[11,15]。

贮氢合金加工中, 合金粉末压制是关键技术。科研人员最初研究了贮氢合金粉直接与不吸氢的粉(Al, Cu, Ni, Pd或焊料等粉末)混装或压制成块状复合材料, 贮氢效果不理想, 原因是压块中没有足够的孔隙^[6,16]。浙江大学提出和试验了添加造孔剂, 以造就孔隙的新方法。由合金粉、导热粉和造孔剂按一定配比混合、压制成块, 再经烘烤和烧结除去造孔剂, 制成的压块体积孔隙率达到30%~40%, 压片能经受1000次循环而不产生任何裂纹^[7,17]。该方法被称为真空烧结方法, 即真空烧结多孔贮氢复合材料。

3 PEMFC 研究进展

全球从事PEMFC研究和开发的有加拿大、德国、日本、瑞典、英国、美国和中国等10余个国家的80余家单位。主要分布在美国、加拿大、日本和西欧。主要开发公司有美国国际燃料电池公司、美国Onsi公司、美国联信公司、美国Plug Power公司、美国能源研究公司、美国西屋公司、美国Analytic Power公司、加拿大Ballard公司、荷兰ECN公司、德国西门子公司、德国MTU公司、日本东芝公司、日本电机公司、松下公司、三菱公司和三洋公司等^[2,18]。

3.1 国外研究进展

在PEM方面, 开发出的性能良好的膜有美国Du Pont公司研制的Nafion系列膜(包括Nafion117、Nafion115、Nafion1135和Nafion105), 美国Dow化学公司研制的XUS-B204膜, 日本Asahi公司研制的Aciplex系列膜, 日本Asahi公司研制的Flemion膜, 日本氯工程公司(Chlorine Engineers)的C膜以及加拿大Ballard公司新研制成功的BAM型膜。他们在PEM方面取得了不小进展^[2,19]。

在电催化剂方面, PtRu/C是PEMFC中常用的抗CO催化剂, 其制备方法有共沉积还原法, 胶

体浸渍法以及胶体先驱体法。采用共沉积还原法和胶体浸渍法制备出了 PtRu/C 电催化剂,使新制备出的 PtRu/C 电催化剂性能有了改善。改进膜电极的结构是减少贵金属催化剂用量和提高电极电催化性能的有效途径。为了降低电极铂含量,电极均不用纯铂,改用以高比表面炭为载体制备高分散的铂/炭催化剂来增加铂的表面积和提高铂的利用率。E. J. Taylor 等用电化学沉积把铂定域在离子和电子的接触区域,使铂载量降低到 0.5 mg/cm^2 ^[2,6]; Siyu Ye 等用 NaBH_4 化学技术把炭化的聚丙烯腈泡沫橡胶浸到 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{Cl}_2$ 溶液中,把 Pt^{4+} 离子还原成 Pt,该方法可把铂载量降低到 0.013 mg/cm^2 ^[2,7]; S. Y. Cha 等用等离子体散射技术在 Nafion 电解质膜两侧表面直接沉积一层超薄铂层,使铂和电解质膜紧密相溶,铂载量达到 0.043 mg/cm^2 ,扩大了气体反应面积,离子导电率也增大,铂催化剂利用率提高了近 10 倍^[2,8]。这是研究的新进展^[6,11]。

在电极方面,通常将 PEMFC 的电极称为膜电极 (MEA, membrane electrode assembly),由 5 个部分组成 (阴阳极催化剂层、阴阳极扩散层和 PEM)。通常用溅射方法制备 PEMFC 电极,电池的核心部件为膜电极三合一:由 2 片电极 (阴极与阳极) 及其中间的电解质膜构成。采用涂覆与喷涂方法制备电极具有许多缺点,后来采用真空溅射技术电极性能获得很大改善,这算是表面处理技术取得了新进展^[4,6]。

在实现有效散热方面,普遍的方法是空冷和水冷。空冷对于在小功率电池可取得较为满意的效果,大功率电池因与周围环境的温差小就必须采用水冷^[7]。

在纯氢和甲醇应用方面,考虑到 PEMFC 不同的使用对象和要求,应该因应用场所不同而采取不同的方式。美国 PEM 制氢机在设计上有很大改进,取得一些进展,其特点是高纯度氢 (99.999%),利用最新固体 PEM 技术,不需压缩机,便可达到 $13 \times 10^5 \text{ Pa}$ 产氢,具有安全性高、无腐蚀性电解液、无石棉、全自动控制、体积小以及设计紧凑的特点^[2,12]。

3.2 国内研究进展

国内研制 PEMFC 的单位有中科院大连化物所、大连新源动力公司、长春应化所、上海有机所、上海交大、复旦大学、上海大学、上海神力科

技公司、上海中科同力化工材料公司、上海空间电源研究院、山西煤化所、清华大学、北京石油大学、北京理工大学、天津大学、天津电源研究所、厦门大学、华中理工大学和成都电子科技大学等。

清华大学研制成低压一体化 200 W 的 PEMFC 系统^[2,20];上海神力公司在技术上有一定优势,其电池组的功率密度高,燃料使用效率高,实用性、安全性、可靠性都非常好 (使用氢气和空气,而不使用氧气);大连化学物理研究所的研究也取得了很大进展,研制成功 1~5 kW 的 PEMFC 电池堆,其 PEMFC 技术已经走上了产业化的道路^[2,21];在相关技术和材料的研究方面,中科院上海有机所正在进行 PEMFC 用电解质膜的研制。一种电解质膜是和杜邦公司 Nafion 相似的全氟磺酸离子膜,另一种是非氟膜。目前,后一种膜已经初步试验,显示出良好的性能^[2,20]。

3.2.1 大连化物所 大连化物所开展了电池材料与电池系统的全面研究,取得了很大进展,相继组装了多台 100 W, 1~2 kW, 5 kW 电池组与电池系统。5 kW 电池组 (包括内增湿部分) 重量比功率为 100 W/kg , 体积比功率为 300 W/L 。现在已经开发出 200 W 电动自行车用燃料电池系统。百瓦级可移动动力源和 5 kW 可移动通讯基站动力源也已开发成功。千瓦级电池动力源系统,已成功地进行了应用试验^[2,22]。

该所还成功地开发出薄金属双极板,额定功率为 5 kW 的电池组,其质量为 50 kg, 体积为 22.8 L, 采用纯氧为氧化剂时实测输出功率达到 7.3 kW。电池组的质量比功率分别达到 100 和 164 W/kg 公斤, 体积比功率分别为 220 和 320 W/L , 能量转化效率 40%~50%。单节电池连续稳定运行时间达 1 000 h。研制的厚层憎水电极铂载量为 $0.2 \sim 0.4 \text{ mg/cm}^2$, 组装每千瓦电池组铂用量为 $1.5 \sim 2 \text{ g}$ ^[2,23]。其 PEM 的进展列于表 1^[2]。

3.2.2 上海神力科技有限公司 自 1998 年以来,一直从事 PEMFC 及相关材料的研究、开发和生产,拥有全套的 PEMFC 及系统集成制造技术,工艺装备和各种专用设备,已经发展成为一个拥有许多世界级创新水平的自主知识产权的科研、生产企业。上海神力科技有限公司 PEMFC 的进展以及性能参数列于表 2^[2,24]。

3.2.3 清华大学核研院 清华大学核研院研制成功一套 PEMFC 堆。其参数与美国同类产品的比较

列于表 3^[2]。从表 3 可看出，如能提高 PEMFC 电堆的电流密度，减薄端版厚度，则其性能可与美国 H-Power 公司相当。目前清华大学核研院小型 PEMFC 的特点是使用自行研制的电催化剂，大幅度地降低了成本；使用自行研制的薄金属双极板，大大减轻了电堆重量。清华大学还在研制 Pt/C 及抗 CO 多元催化剂，已研制出 Pt/C 催化剂，在常用的电压范围 (0.6~0.8 V) 内，其性能已经超过美国 E-Tech 公司同类产品^[2]。

3.2.4 上海中科同力化工材料有限公司 取得的进展是开发出了 2 种新型 PEM，即单一膜（由树脂溶液直接流延制得）和复合膜（由聚四氟乙烯多

表 1 中国大连化学物理研究所 PEM 制备技术进展

Table 1 progress in preparation technique of PEM in dalian physicochemistry institute

年份	Pt 负载	膜板	性能
1995	4~8 mg/cm ²	Nafion117	400 mA/cm ² , 0.7 V
1996	1~4 mg/cm ²	Nafion117	400 mA/cm ² , 0.7 V
1997	0.5~1 mg/cm ²	Nafion117, Nafion115	400 mA/cm ² , 0.7 V; 500 mA/cm ² , 0.7V
1998	0.1~0.4 mg/cm ²	Nafion115	500 mA/cm ² , 0.7 V
1999	0.02~0.4 mg/cm ²	Nafion1135, Nafion112	600 mA/cm ² , 0.7V; 1 A/cm ² , 0.7 V
2000	0.2mg/cm ²	Nafion101	1 300 mA/cm ² , 0.7 V

表 2 SL2, SL3, SL4 和 SL5 系列 PEMFC 电池组性能参数^[2]

Table 2 Performance parameters of SL2、SL3、SL4 and SL5 series PEMFC battery

电池组	功率/W	外形尺寸/(H×W×L) mm	质量/g	工作电压/V	工作电流/A	工作条件
SL2-30	30 000	205×405×500	≤55 000	70	430	氢气/空气, 202 650 Pa, 70~80 ℃
SL2-50	50 000	205×405×700	≤68 000	120	430	同上
SL3-1000	1 000	100×150×280	5 000	24~30	40~50	氢气/空气, 10 132.5~506 62.5 Pa, 70 ℃
SL3-500	500	100×150×160	2 200	12~16	40~50	同上
SL3-100	100	90×95×100	1 000	12~15	8~10	同上
SL4-100	100	90×92×96	≤1	12	10	氢气/空气, 自然气压, 40 ℃
SL4-50	50	30×92×96	≤500	12	5	同上
SL4-10	10	12×55×120	≤200	7.2	1.5	同上
SL5-10	10	12×55×120	≤200	7.2	1.2	
SL5-5	5	8×55×120	≤100	3.6	0.6	
SL5-1	1	10×30×100	≤50	3.6	0.3	

表 3 美国 H-Power 公司产品与清华大学核研院的比较^[2]

Table 3 Comparison of PEMFC between H-Power Company and Tsinghua University

电池组	额定功率 /V	电流密度 (mA·cm ⁻²)	电池数	额定电压 /V	外形尺寸 / (L×W×H) mm	端板厚度 /cm	质量 /kg
H-Power	40	450	16	6/9/12/16	51×64×58	0.3	0.36
核研院	30	330	15	9	49×60×60	0.6	0.46

孔膜浸渍树脂溶液制得)。对此种新型部分含氟 PEM 进行了初步测试，其电化学性能与 Nafion 膜相近，而成本大大低于 Nafion 膜^[2,25]。

3.2.5 新源动力股份有限公司 该企业是大连化物所联合国内 5 家企业注资 5 000 万元成立的，旨在进行燃料电池批量生产技术的开发和市场开拓，

推动我国燃料电池技术产业化进程，使大连化物所燃料电池技术走上产业化的道路。目前研制成功的 5 kW 的 PEMFC 已通过国家专家组的验收，并获得全国发明金奖。PEMFC 被评为国家重点科技攻关计划优秀成果奖^[2,26]。

3.3 贮氢研究进展

氢气贮存有多种方法，包括玻璃/沸石贮氢、致冷吸收贮氢、液态贮氢、气态贮氢、不可逆金属贮氢及可逆金属贮氢。贮氢方法不同，使用的贮氢材料和贮氢容器也各不相同。目前世界上仅加拿大 Ballard 公司和日本 toyota 公司成功研制出金属氢化物储氢器，应用于使用 PEMFC 的汽车上。国内开发单位只有上海神力、大连化物所和清华大学在贮氢材料和贮氢容器方面取得了一定的进展。目前实用型 PEMFC 金属氢化物储氢和储氢器技术的研究趋于成熟。使用储氢材料的大型和小型储氢装置

分固定式和移动式两种。作为固定式储氢装置的容积应该小；移动式储氢装置应质量轻，储氢能力大^[11]。各国已经在应用的金属氢化物贮氢容器性能列于表 4。

表 4 世界各国金属氢化物储氢容器性能^[1,2]

Table 4 Performance of hydrogen storage container

制造单位	类型	储氢量/ m ³	储氢合金	合金量 /kg	含氢量 /%	氢压 /MPa	温度 /℃	外型尺寸 φ/mm
美国布鲁克海文	内部冷热型	70	TiFe	400	1.56	3.5	-	300
国家研究室	内部冷热型	260	TiFe _{0.9} Mn _{0.1}	1 700	1.36	3.4	-	660
德国奔驰公司	外部冷热型 (内隔离)	2000	Ti _{0.98} Zr _{0.02} V _{0.43} Fe _{0.09} Cr _{0.05} Mn _{1.5}	10 000	1.78	5.0	100	114.3
大阪工业技术试验所	内隔离壁型	16	MmNi _{4.5} Mn _{0.5}	106	1.34	0.8	80	750
日本化学技术研究所	内部冷热型 ^①	240	MmNi ₅ 系	1 200	1.78	5, 2, 1	80	350
川崎重工业研究所	内部冷热型	175	Ln-Ni-Al 合金	1000	1.56	0.7	-	-
川崎重工业研究所	内部冷热型	20	MmNi _{4.5} Al _{0.5}	120	1.48	-	-	165
大阪氢工业研究所	多管型(大气热交换)	134.4	TiFeMn 系	672	1.78	3.3~3.5	常温	-
新日本制铁研究所	内部冷热型	68	Ti _{0.95} FeMm _{0.08}	400	1.5	3	85	381
日本岩谷产业公司	大气热交换型 ^②	70	Mm-Ni-Fe	480	1.3	0.2	-	-
日本共同氧气公司	车用 ^③	11.3	MmNi _{4.5} Mn _{0.5}	70	1.44	-	80	-
美国比林格斯公司	车用 ^④	141.6	TiFe	1 002	1.26	400	-	-
日本重化学工业公司	多管型 ^⑤	1.6	Fe _{0.94} Ti _{0.96} Zr _{0.04} Nb _{0.04}	10	1.42	-	-	-
日本松下电器公司	多管型 ^⑥	2.9	TiMn _{1.5}	7.7	-	-	-	-
德国曼内斯曼公司	车用 ^⑦	17	Ti-V-Fe-Mn	80	1.89	0.2	-	-
德国奔驰公司	车用	60.7	低温 Ti-Cr-Mn	280	2	-	-	-
		60.7	高温 Mg ₂ Ni	280	1.93	-	-	-
德国奔驰公司	车用	38.2	TiZrCrMn	190	1.79	-	-	-

注：①—3 台容器；②—16 根 Al 合金管；③—压力容器 21 L；④—用于 19 座邮车；⑤—Al 发泡体填充合金粉，放氢速度 80 L/min.；⑥—28 根 25.4 mm Al 管（带翅片）；⑦—总质量 140kg

日本东京大学丸山茂夫成功开发出用酒精制取碳纳米管的新技术，这种新技术是利用布满细孔的陶瓷进行的。首先把金属催化剂填入陶瓷的细孔中，然后在高温电炉中使气化的酒精和催化剂起反应，生成碳纳米管。使用酒精时，电炉的温度为 800℃，生成的碳纳米管是单壁的，直径为 1 nm。如果原料改用甲醇，反应温度可适度降低。在生成过程中，基本没有非晶质的碳或多壁型碳纳米管，这可能是酒精和甲醇中所含羟基所致。这一技术为成功研制出 PEMFC 使用的贮氢器提供了工业化生产的可能性。

美国 PEM 制氢机在设计上有很大的改进，其特点是高纯度氢（99.999%）；利用最新固体 PEM 技术，不需压缩机，可达 13×10^5 Pa 产氢压力；氢气储量少，安全性高；无腐蚀性电解液，无石棉；全自动控制，体积小，设计紧凑；HOGEN 380 型

适合室外操作^[2,27]。

在贮氢材料方面，尤其是贮氢电极合金及镍氢化物电池率先大规模产业化，为贮氢材料展现了光明前景。贮氢合金的材料应具有像海绵吸收水那样能可逆地吸放大量氢气的特性。这种合金大都属金属氢化物，其特征是由一种吸氢元素或与氢有很强亲合力的元素（A）和另一种吸氢量小或根本不吸氢的元素（B）共同组成^[2]。

最早问世的贮氢合金是 Mg₂Cu, Mg₂Ni, LaNi₅ 和 TiFe。后来开发出 ZrMn₂。现在发展成为今天的稀土系（AB₅ 型）、钛系（AB 型及 AB₂ 型）、镁系（A₂B 型）以及锆系（AB₂ 型）四大系列材料。目前四大系列材料中，按不同成分来划分的合金种类就有 1 000 余种。符合工业要求并已实际应用的充其量只有数十种。钛系（AB 型及 AB₂ 型）中典型的合金是 TiFe_{0.85}Mn_{0.15}H_{1.6}。

对于 LaNi_5 合金, 为了满足各种氢化物工程技术对材料提出的要求, 在 LaNi_5 的基础上通过使用掺合元素来部分替代 La 和 (或) Ni, 开发出了三元或更多组元的贮氢合金, 如 $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ (M: Al, Mn, Cr, Fe, Co, Cu, Ag, Pd, Pt, $x = 0.1 \sim 2.5$) 系和 $\text{La}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ni}_5$ (Re: Ce, Pr, Nd, Sm, Y, Gd, Th, Zr 等, $x = 0.25 \sim 1.0$) 系。

对于混合稀土合金系 MmNi_5 , Mm 是指富含 Ce 的混合稀土金属 ($\text{Ce} \geq 40\%$), 其价格比纯稀土低得多, 以其替代 La 可显著降低成本。 MmNi_5 可在室温和 6.0 MPa 氢压下活化, 生成 $\text{MmNi}_5\text{H}_{6.0}$, 贮氢量约 1.3%。该合金的缺点是活化性能远比 LaNi_5 差和室温吸氢平衡压力太高 (~ 3.0 MPa)。多元合金化可有效克服上述缺点, 其中以 Mn 和 Al 部分取代 Ni 效果最佳。Mn 与 Al 是最强的降低吸氢平衡压力的元素, 其中 Mn 的置换可以较好保持原合金的贮氢容量。

为了满足不同应用场合需要, 进一步开发出 $\text{MmNi}_{5-x}\text{M}_x$ 系列 ($M = \text{Mn} + \text{Al} + \text{Cr} + \text{Cu} + \text{Fe}$, 即 $M \leq 1.0$) 合金。优选的一些合金氢化物中 $\text{MmNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$ 和 $\text{MmNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}$ 非常适合于氢气的大规模集装箱输送。Mm 是提取 Ce 后的富含 La ($\geq 40\%$) 和 Nd 的混合稀土金属。以 Mm 取代 La 组成的 MmNi_5 保持了 LaNi_5 所具有的许多优良特性; 此外, 近几年德国奔驰公司和日本松下公司还开发出 $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{CrMn}$ 和 $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}$ 等 AB_2 型合金, 贮氢容量 1.8~2.0%, 大部分应用于燃氢汽车的金属氢化物贮氢箱。

近期为开发贮氢量大、重量轻的燃料电池用贮氢合金, 研究了 $(\text{Ti}-\text{Zr})-(\text{Mn}-\text{Cr}-\text{V})_2$, $(\text{Ti}-\text{Zr})-(\text{Mn}-\text{Cr}-\text{V}-\text{Fe})_2$ 和 $(\text{Ti}-\text{Zr})-(\text{Mn}-\text{Cr}-\text{V}-\text{Ni})_2$ 系列贮氢合金。优化出的新合金其室温吸氢量均大于 230 ml/g, 放氢量大于 210 ml/g。该系合金由于 A 侧 Zr 元素过量, 显著改善了合金的活化性能, 而以 V-Fe 代 V 则使成本进一步降低。

能基本满足燃料电池用的贮氢材料主要是稀土系和钛系合金。纯镁和镁基多元合金贮氢量大 (贮氢质量分数为纯镁约 7.6%, Mg_2Ni 约 3.6%)、重量轻、资源丰富, 但因其过低平衡压力和不良吸放氢速度, 只能在高于 300°C 的温度下操作, 虽有诱人应用前景, 但有待改进与发展。以 ZrMn_2 为代表, 其贮氢量为 1.7%, 虽高于稀土系, 但要达到

室温应用的分解压力 (0.1 MPa), 操作温度得高于 100°C^[2,28]。

4 PEMFC 存在的问题

虽然 PEMFC 制备技术趋于成熟, 但在我国还存在不少的问题。比如没有设立专门的引导机构, 这个机构能保障资金来源, 能保证资金集中使用; 不能向欧洲和美国那样, 有组织有计划地共同开发, 采取“科研—生产—应用市场”一条龙的办法, 所以开发出来的电池产品难以进入实际的应用市场; 铂资源极少, 价格昂贵, 导致电池产品价格也高, 故在降低铂用量和研制取代铂材料方面显得相当的重要。从近期产业化目标考虑, 开发重点似应放在安全性要求上, 向多功能化发展, 提高商品竞争能力。无论是基础研究、技术研究和应用开发, 贮氢材料及其应用发展离不开多种学科的交叉渗透与支持, 例如氢能与太阳能的综合利用, 与化工、机械、冶金和电化学方面的有机组合。只有采取这种综合性开发方式, 才能使贮氢材料获得更大的发展空间^[2,13]。

5 结语

从有利于环保而言, PEMFC 作为一种新能源, 对其未来在各个领域的应用开发具有十分重要的意义。我国 PEMFC 技术是“九五”期间的重大发展项目, 其中 5 kW PEMFC 开发目标业已全部实现。今后的研究与发展方向是继续研究开发使用 PEMFC 的动力发动机系统、固定式和可移动式发电站。我国打算在 2008 年奥运会期间使用一部分 PEMFC 车, 从事接待服务工作, 表明我国小型 PEMFC 将进入实用化阶段。能源以及 PEMFC 市场分析专家称道, 我国在 2008 年以后 PEMFC 车将更大量地用于北京和上海等大城市, 应用前景无比广阔。

参考文献

- [1] Wheeler, Douglas J, Bonville, et al. Start up of proton exchange membrane fuel cell[P]. US 6127056, 2000-10-03
- [2] <http://www.fuelcell.ac.cn>
- [3] Peled, Emanuel, Duvdevani, et al. Fuel cell with proton conducting membrane with a pore size less than 30 nm[P]. US 6447943, 2002-09-10

- [4] Besmann, Theodore M, Burchell, et al. Bipolar plate/diffuser for a proton exchange membrane fuel cell[P]. US 6171720, 2001-01-09
- [5] Cavalca, Carlos, Homeyer, et al. Flow field plate for use in a proton exchange membrane fuel cell [P]. US 5686199, . 1997-11-11
- [2] Koncar, Gerald J, Marianowski, et al. Proton exchange membrane fuel cell separator plate[P]. US 5942347, 1999-08-24
- [7] Frank, David, Chen, et al. Water recovery in the anode side of a proton exchange membrane fuel cell[P]. US 6541141, 2003-04-01
- [8] 胡里清. 一种具有高功率密度的质子交换膜燃料电池[P]. 中国专利:2489481, 2002-05-01
- [9] 胡里清. 一种能使小功率质子交换膜燃料电池安全运行的控制装置[P]. 中国专利:2503612, 2002-07-31
- [10] 毛宗强, 阎军, 何向明, 等. 列管式质子交换膜燃料电池[P]. 中国专利:2298604, 1998-11-25
- [11] M·L·多伊勒, I·R·哈里斯, A·S·普拉特, et al. 贮氢材料[P]. 中国专利:1261466, 2000-07-26
- [12] Streckert, Holger H, Blue, et al. Portable electronic device powered by proton exchange membrane fuel cell [P]. US 6447945, 2002-09-10
- [13] Norscov J K, Liu Ping. Anode catalyst materials for use in fuel cells[P]. US 2146614, 2002-10-10
- [14] Ralph T R. Proton exchange membrane fuel cells process in cost reduction of the key components[J]. Platinum Metal Rev, 1997, 41(3): 103~106
- [15] Eikerling M, Kornyshev A A. Modeling the performance of the cathode catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells[J]. J Electroanal Chem, 1998, 453: 89
- [16] Bevers D, Wöhr M. Simulation of a polymer-electrolyte fuel cell electrode[J]. J Appl Electrochem, 1997, 27: 1254
- [17] Ye S Y, Vijn A K, Dao L H. Oxygen reduction on a new electrocatalyst based on highly porous carbonized polyacrylonitrile microcellular foam with very low platinum loading[J]. J Electroanal Chem, 1996, 415: 115
- [18] Choi K H, Kim H S, Lee T H. Electrode fabrication for proton exchange membrane fuel cells by pulse electrodeposition[J]. J Power Sources, 1998, 75: 230
- [19] Trovarelli A, Zamar F, Lorca J, et al. Nanophase fluorite-structured CeO₂-ZrO₂ catalysts prepared by high-energy mechanical milling-analysis of low-temperature redox activity and oxygen storage capacity [J]. J Catal, 1997, 169(2): 490
- [20] 蒋晓原, 周仁贤, 毛建新, 等. CeO₂ 在 Pd/g-Al₂O₃ 催化剂中的助剂作用[J]. 应用化学, 1999, 16(1): 26
- [21] 桑葉孝一, 松岡晃. 燃料電池用空気電極及びその製造方法[P]. JP 10 055 807(1998)
- [22] Faubert G, Côté R, Guay D, et al. Is nitrogen important in the formation of Fe-based catalysts for oxygen reduction in solid polymer electrolyte fuel cells [J]. Electrochimica Acta, 1997, 42: 1397
- [23] 真岡忠則. 燃料電池[P]. JP 09, 161, 809(1997)
- [24] Hirano S, Fujikawa F. High performance PEMFCs with sputter-deposited Pt layer on low-Pt-loading electrode[J]. DENKI KAGAKU, 1996, 64(6): 737
- [25] Watanabe M, Uchida H, Emori M. Analyses of self-humidification and suppression of gas crossover in Pt-dispersed polymer electrolyte membranes for fuel cells [J]. J Electrochem Soc, 1998, 145(4): 1137
- [26] 川原竜也. 燃料電池用の電極および発電層の製造方法[P]. JP 10, 189, 005(1998)
- [27] 川原竜也. 燃料電池用の電極および発電層並びにその製造方法[P]. JP 10, 189, 012(1998)
- [28] 関務. 燃料電池用電極及びその製造方法[P]. JP 10189004(1998)

Research Progress in Proton Exchange Membrane Fuel Cell

Ren Xueyou

(Beijing General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

[Abstract] The developing status and research progress of PEMFC at home and abroad were outlined in the paper. Simultaneously, hydrogen storage technique, and some key technique including PEM, bipolar board, membrane electrode and electrocatalyst, as well as their application and future outlook are described.

[Key words] FC; PEM; bipolar board; membrane electrode; electrocatalyst; developing status