



第三章

氢能与高分子电解质膜燃料电池 (Hydrogen Energy and Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells)





氢能

- ✓ 工业制氢
- ✓ 研究热点



高分子电解质膜燃料电池

- ✓ 质子交换膜燃料电池
- ✓ 性能要求
- ✓ 结构-性能关系
- ✓ 问题与挑战
- ✓ 碱性阴离子交换膜燃料电池
- ✓ 性能要求
- ✓ 结构-性能关系
- ✓ 问题与挑战

氢能(H₂)的特点

④ 清洁、高效

- ✓ 每千克氢燃烧后的热量为142.35 MJ，约为汽油的3倍，酒精的3.9倍，焦炭的4.5倍。燃烧的产物是水，是最干净的能源。

④ 利用方式多样

- ✓ 直接燃烧
- ✓ 其它方式（电化学反应）

④ 自然界最普遍的元素



④ 重要的化工原料

- ✓ 合成氨（化肥）
- ✓ 有机化工

④ 生产

- ✓ 原料、工艺路线、纯化等

④ 储存

- ✓ 物理方式
- ✓ 化学方式
- ✓ 加氢站

④ 运输

- ✓ 管道运输（安全性？）

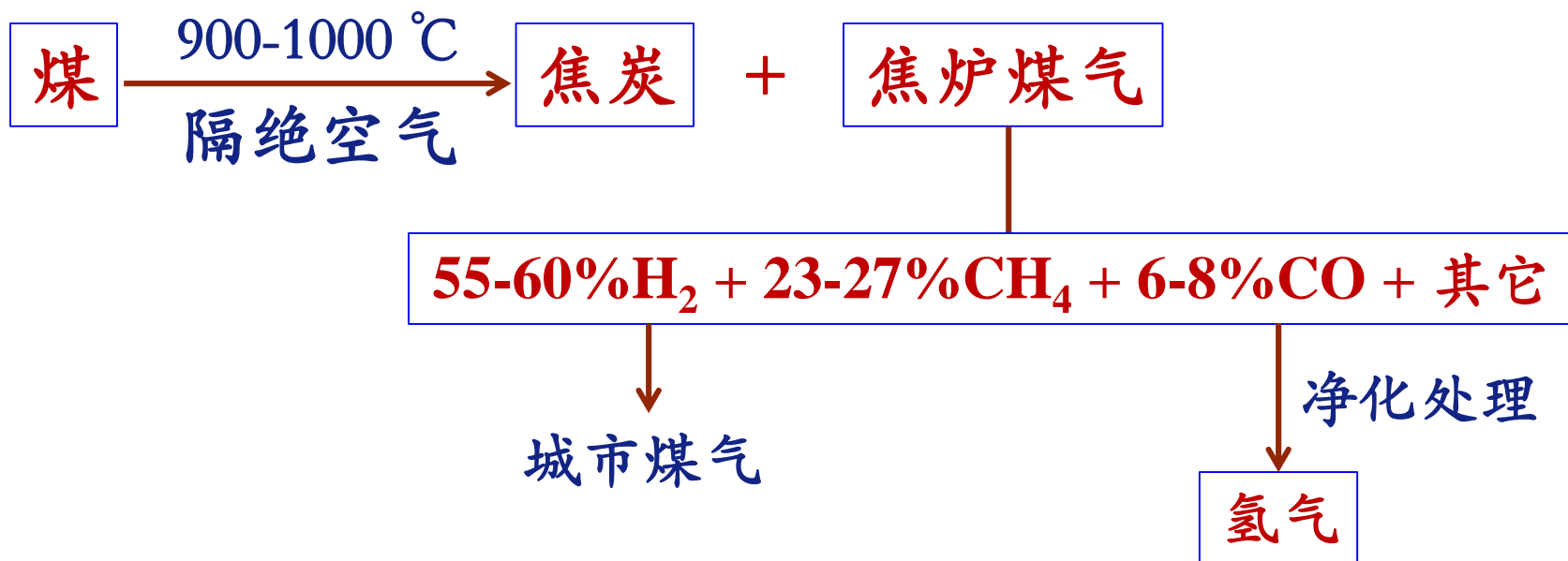
④ 使用

氢气的来源 (1)

➤ 由煤炭制取氢气（煤制氢路线）

✓ 直接制氢法

• 煤的焦化



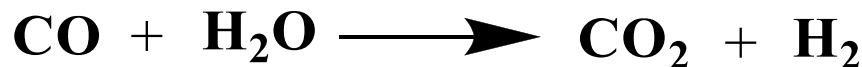
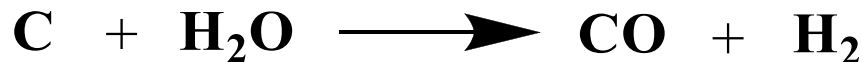
文献：谢继东等，《洁净煤技术》2007年第2期77-81页。

氢气的来源

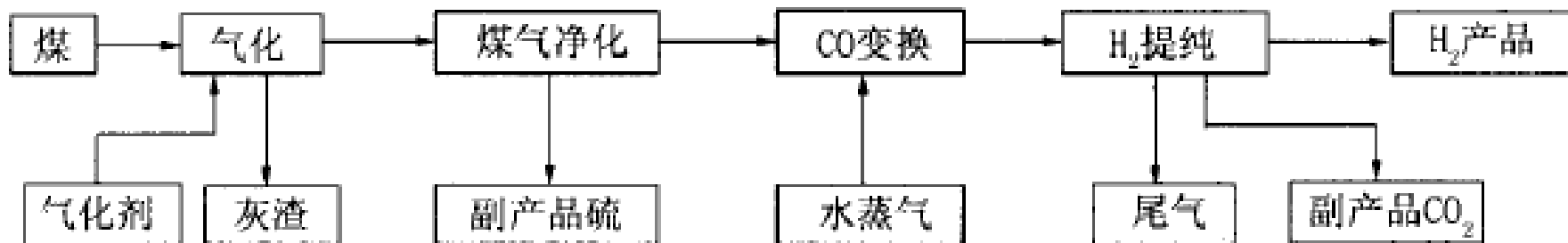
• 煤的气化

煤在高温 ($>900\text{ }^{\circ}\text{C}$)，常压或加压下，与气化剂反应，转化成为气体产物，得到以**氢气**和**一氧化碳**为主要成份的气态产品，然后经过净化，CO变换和分离，提纯等处理而获得一定纯度的产品氢。气化剂为水蒸汽或氧气(空气)。

气化反应：



工艺流程：



➤ 煤的气化技术

✓ 气化效率（反应速率）

- 反应炉的设计
- 气化工艺（固定床、流化床、气流床）
- 热源
- 气化方式（催化气化、等离子气化等）

➤ 气体（ H_2/CO_2 ）分离技术

✓ 节能、环保

- 膜分离（高效分离膜）
- 变压吸附

➤ 无机多孔膜

• 分子筛膜 (Zeolite membrane)

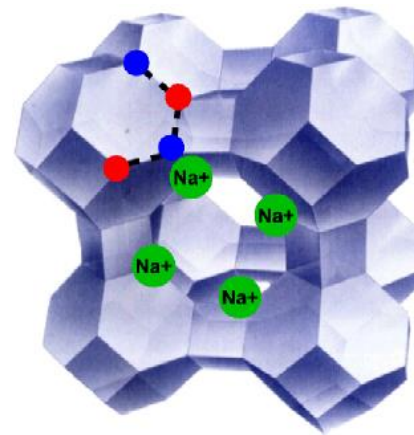
Alumino-silicate (SiO_4 和 AlO_4 四面体)

化学组成: $\text{M}_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y]z\text{H}_2\text{O}$

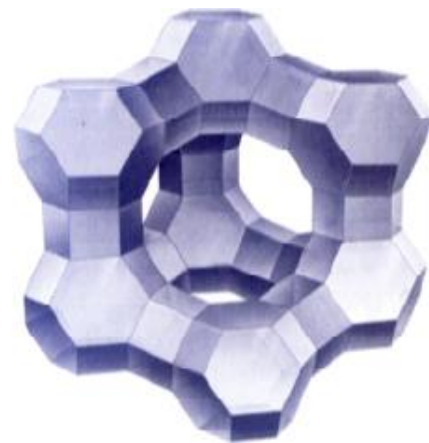
$$(\text{Si} + \text{Al})/\text{O} = 1/2$$

气体分子尺寸 (Lennard-Jones diameter)

Gas	D (nm)
H_2	0.292
O_2	0.343
N_2	0.368
CO_2	0.400



Molecular Sieve Type A



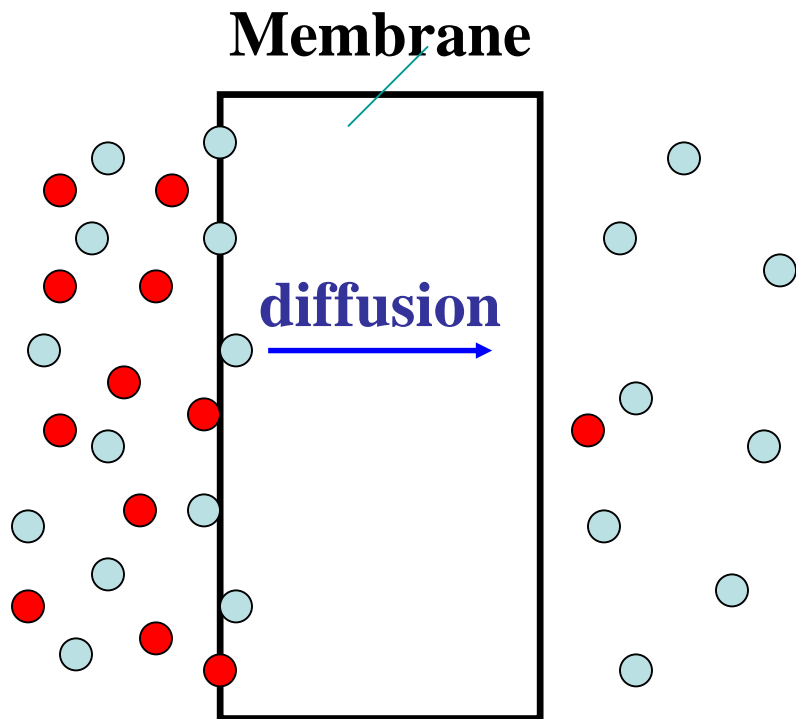
Molecular Sieve Type X

- 碳分子筛膜 (Carbon molecular sieve membrane)

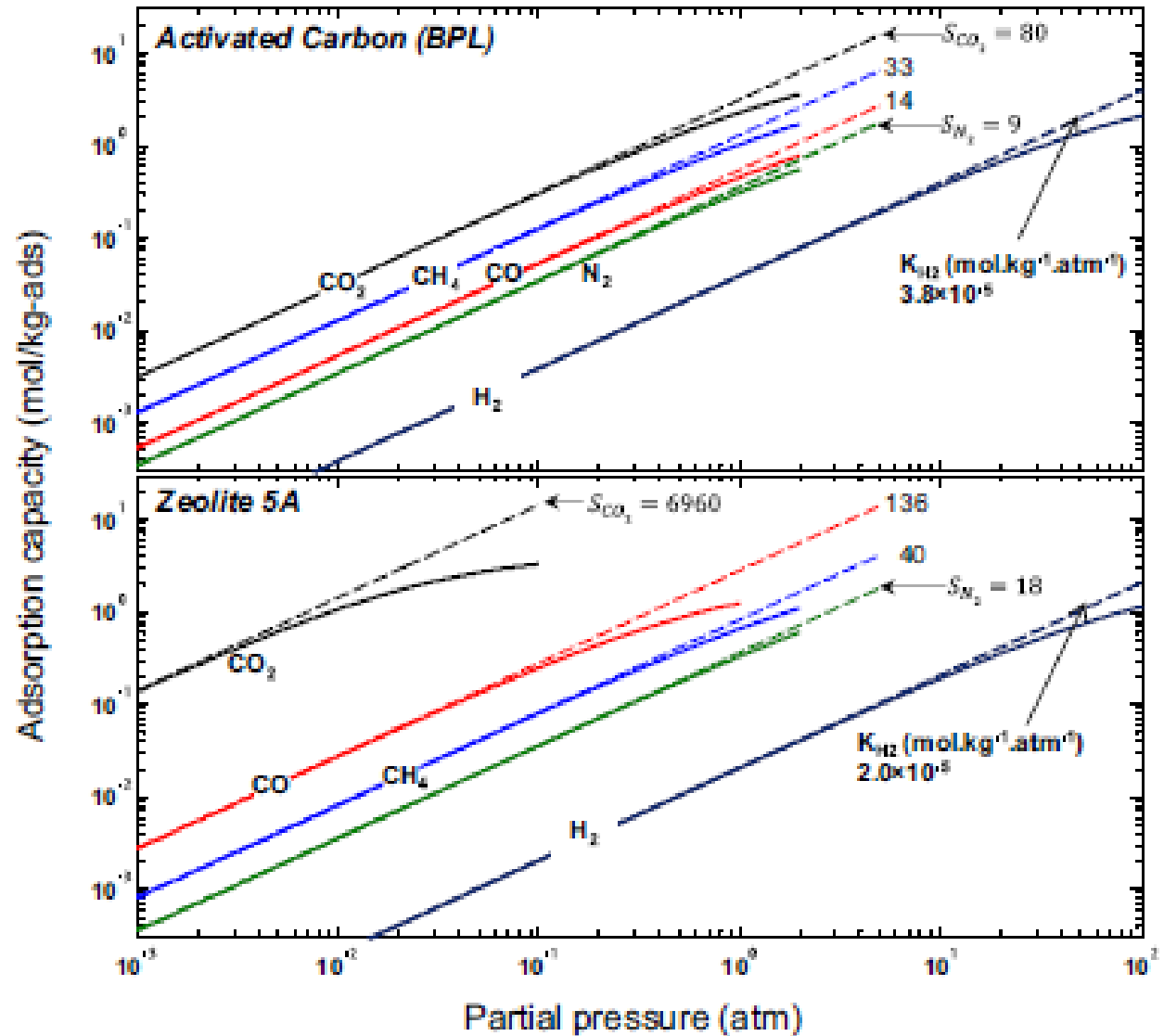
由高分子膜高温碳化形成的多孔膜
(基团分解逸出后产生纳米孔)

➤ 高分子膜

- 自由体积 (Free Volume)
- 溶解-扩散模型



➤ 气体吸附量-压力



➤ 原理：

利用吸附剂对吸附质在不同的分压下有不同的吸附容量、吸附速度和吸附力，并且在一定压力下对被分离的气体混合物的各组分有选择吸附的特性，加压吸附除去原料气中的杂质组分，减压脱附这些杂质而使吸附剂获得再生。

工艺流程短

投资少

效率高

能耗低



氢气的来源 (2)

天然气蒸汽转化



催化剂: Ni



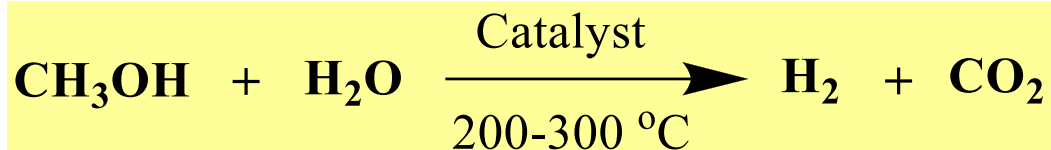
工艺流程:



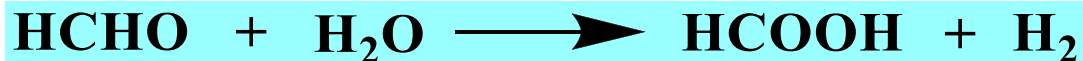
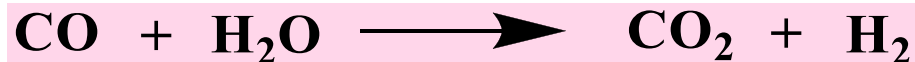
讨论: 如何分离提纯氢气?

变压吸附 (Pressure Swing Adsorption, 简称PSA)

➤ 甲醇催化重整



反应机理:



• 关键技术:

催化剂 { Cu系: 例如: $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$
Cr-Zn系: 例如: $\text{Cr-Zn/Cr}_2\text{O}_3$
贵金属: Pd、Pt等

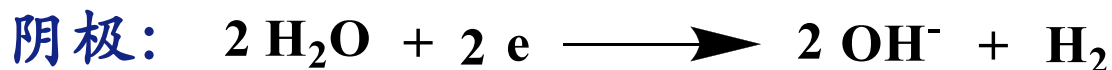
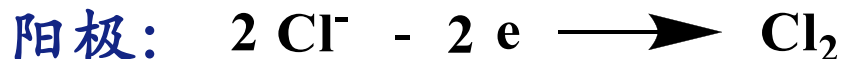
热源:

强吸热反应

太阳能 (聚光)

➤ 工业废气

• 氯碱工业



《中国氯碱》2007年1月第1期:

2003年, 中国共有200多家氯碱企业, 烧碱产量约1100万吨

➡ 24万吨氢气

• 合成氨工业

➤ 电解水



- 燃料电池的逆过程
- 高纯氢气
- 能量效率：不合算
- 特殊场合：

氢气的来源 (6)

➤ 生物制氢

✓ 发酵制氢

植物多糖 $\xrightarrow{\text{酶、细菌}}$ 氢气

➤ 海藻制氢

思考题（农生学院）：

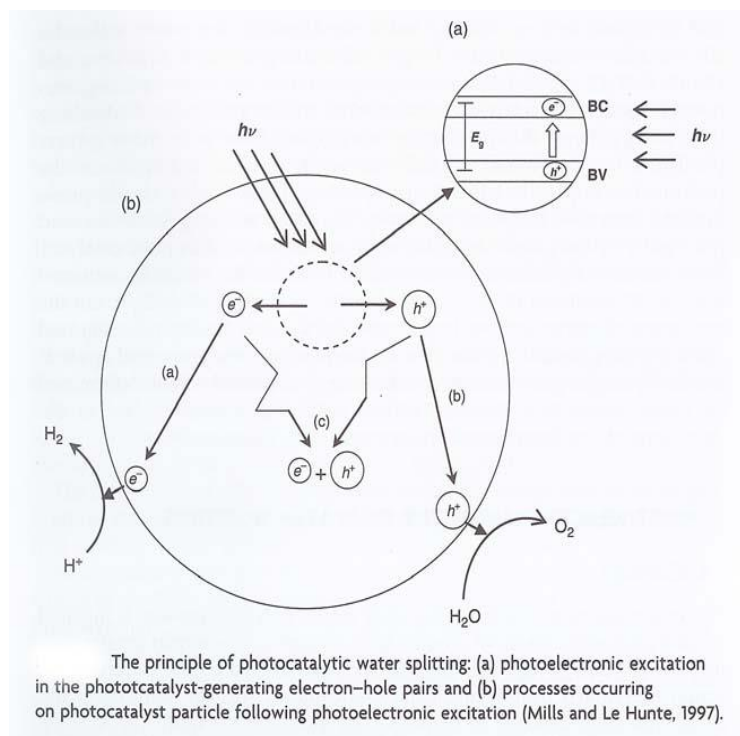
- (1) 生物制氢、海藻制氢的机理？
- (2) 发展现状和技术关键？
- (3) 生物燃料电池的原理？

氢气的来源 (7)

➤ 其它方法

光催化分解水制氢气

1972年，日本东京大学Fujishima A和Honda K两位教授首次报告发现TiO₂单晶电极光催化分解水从而产生氢气。



➤ 带隙 (Band Gap) :

$$E_g = E_c - E_v$$

Band Gap

导带能级
(Conduction Band)

价带能级
(Valence Band)

$E_g > 1.23 \text{ V}$ (水的理论分解电压)

- 导带电位比氢电极电位 E_{H^+/H_2} 稍负,
- 价带电位则应比氧电极电位 E_{O_2/H_2O} 稍正。

Table 1 – Band gap energies of semiconductors used in photocatalytic processes.

Photocatalyst	Band gap energy (eV)
Si	1.1
WSe ₂	1.2
WO ₃	2.8
α -Fe ₂ O ₃	2.2
V ₂ O ₅	2.7
SiC	3.0
BaTiO ₃	3.3
CdO	2.1
CdS	2.4
CdSe	1.7
Fe ₂ O ₃	3.1
TiO ₂ rutile	3.0
TiO ₂ anatase	3.2
SrTiO ₃	3.4
SnO ₂	3.5
GaAs	1.4
SrTiO ₃	3.4
ZnS	3.7
ZnO	3.2

Ref. R. Molinari et al., Int. J. Hydrogen Energy 2014, 39, 7247.

TiO_2 , CeO_2 , ZnO , WO_3 , Fe_2O_3 , CdS , ZnS , MoS_2

➤ TiO_2

- 成本低廉
- 无毒
- 催化活性高
- 化学稳定性高

✓ 锐钛矿 (anatase)

正方晶系

✓ 金红石 (rutile)

正方晶系

✓ 板钛矿 (brookite)

斜方晶系

• 研究焦点:

高效、低成本、稳定、环境友好、光谱吸收范围宽
(可见光区) 光催化剂的研发

影响光催化效率的因素:

- 电子-空穴对再耦合
- 光谱吸收范围窄
- 氢-氧再结合

➤ 物理储氢

- 高压容器

~700 atm

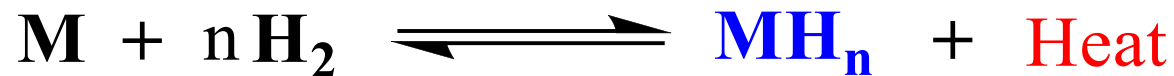
- 低温液化

沸点：-252.9 °C (20.3K) 能耗高

- 物理吸附

高比表面积材料：活性炭、碳纳米管、富勒烯等

➤ 化学储氢



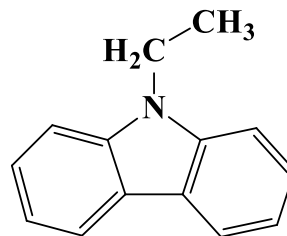
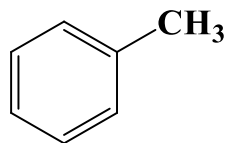
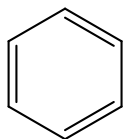
- 金属

Pd、Mg、Ti、 稀土 (La)

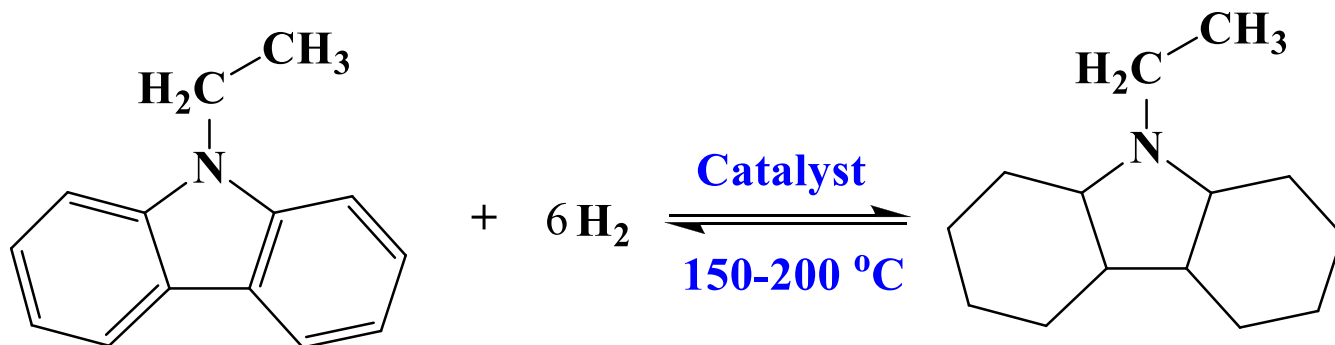
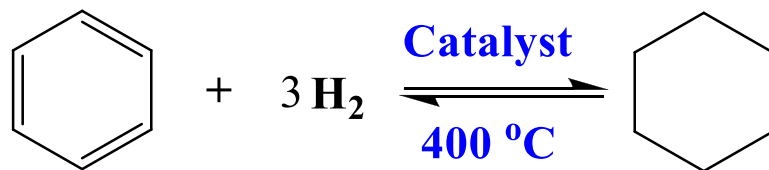
- 合金

Mg₂Ni, LaNi₅, MnNi等

• 有机物



催化加氢/脱氢

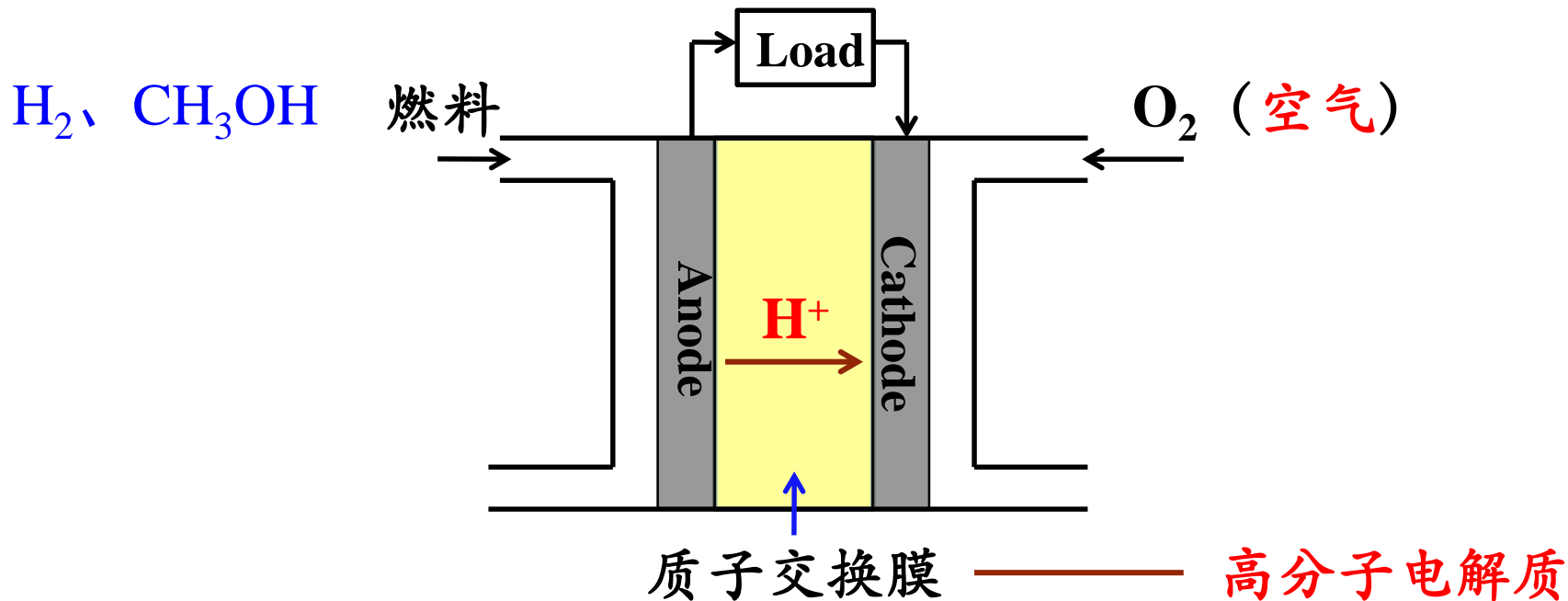


储氢材料的性能要求

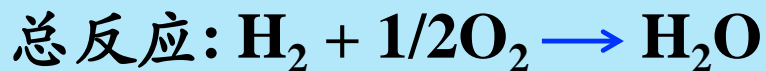
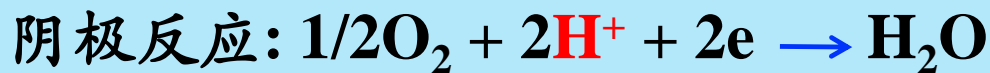
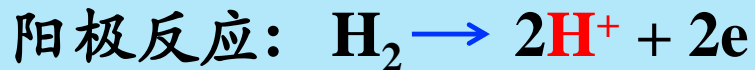
- ✓ 吸氢能力高，即能吸尽量多的氢；
- ✓ 储氢时生成热应尽量小，便于释氢时的温度不必太高；
- ✓ 储氢和释氢的速度都要求快；
- ✓ 导热性能优良；
- ✓ 对氧气、一氧化碳和水等杂质的抵抗力要大；
- ✓ 化学稳定性好，经久耐用，不易产生破碎粉化；
- ✓ 使用与运输时安全、可靠；
- ✓ 来源广、价廉物美。

质子交换膜燃料电池 (PEMFC)

$$E^0 = 1.229 \text{ V}$$

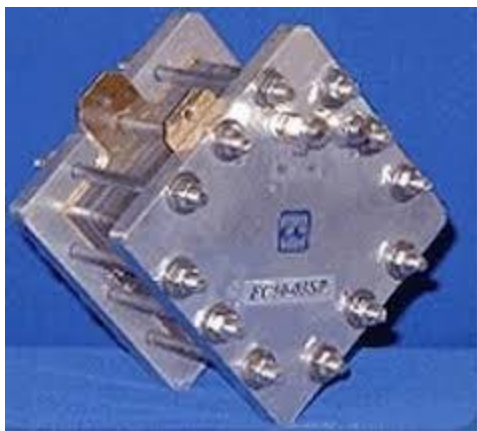


电极反应：

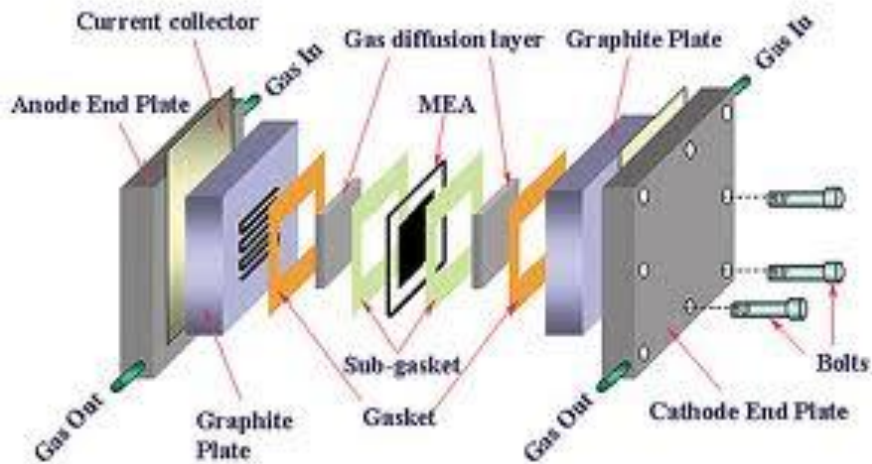


- 质子交换膜 (PEM)
- 电极催化剂
- 储氢设备/材料

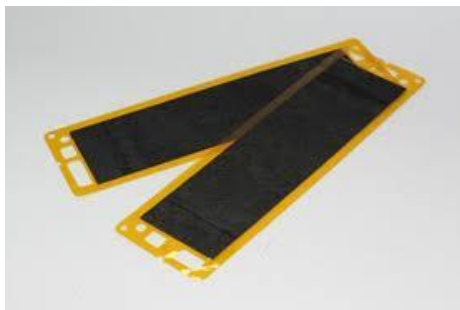
质子交换膜燃料电池 (PEMFC)



单电池

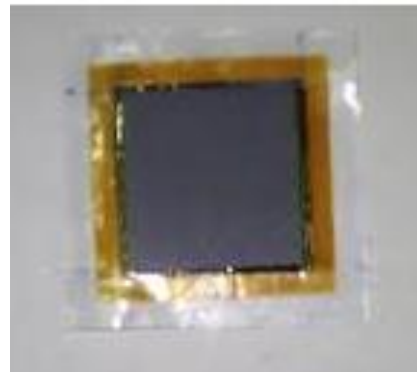


单电池分解图



膜电极 (MEA)

Membrane Electrode Assembly

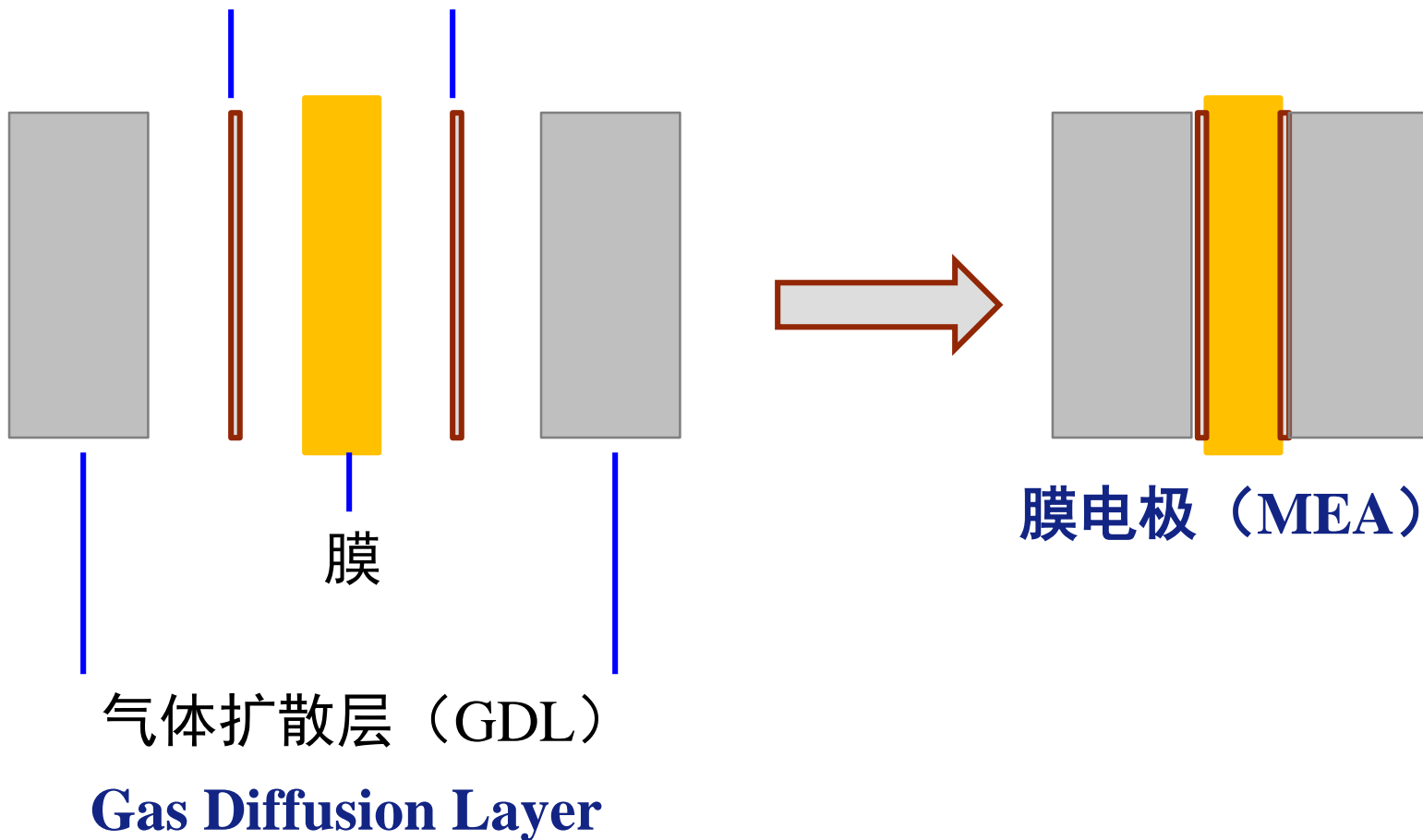


核心部件

膜电极 (MEA) 的结构

Catalyst Layer

催化剂层 (CL)



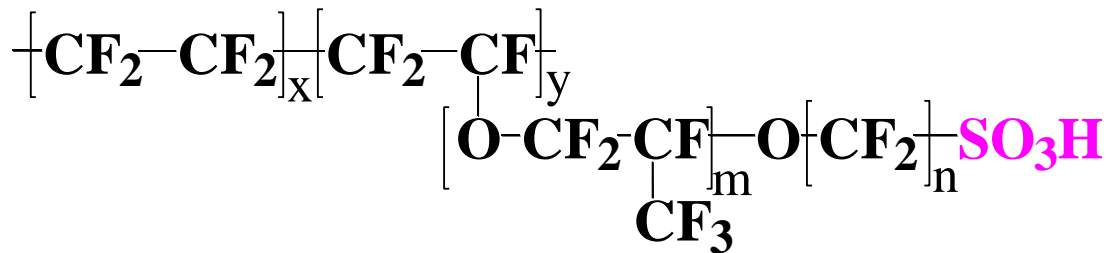
质子交换膜 (PEM)



杜邦膜 (Nafion)



实验室自制膜



组成:

催化剂 + 碳黑 + 树脂

催化剂: Pt或Pt/Ru合金 (~2 nm)

碳黑: 纳米碳, 其作用是传导电子

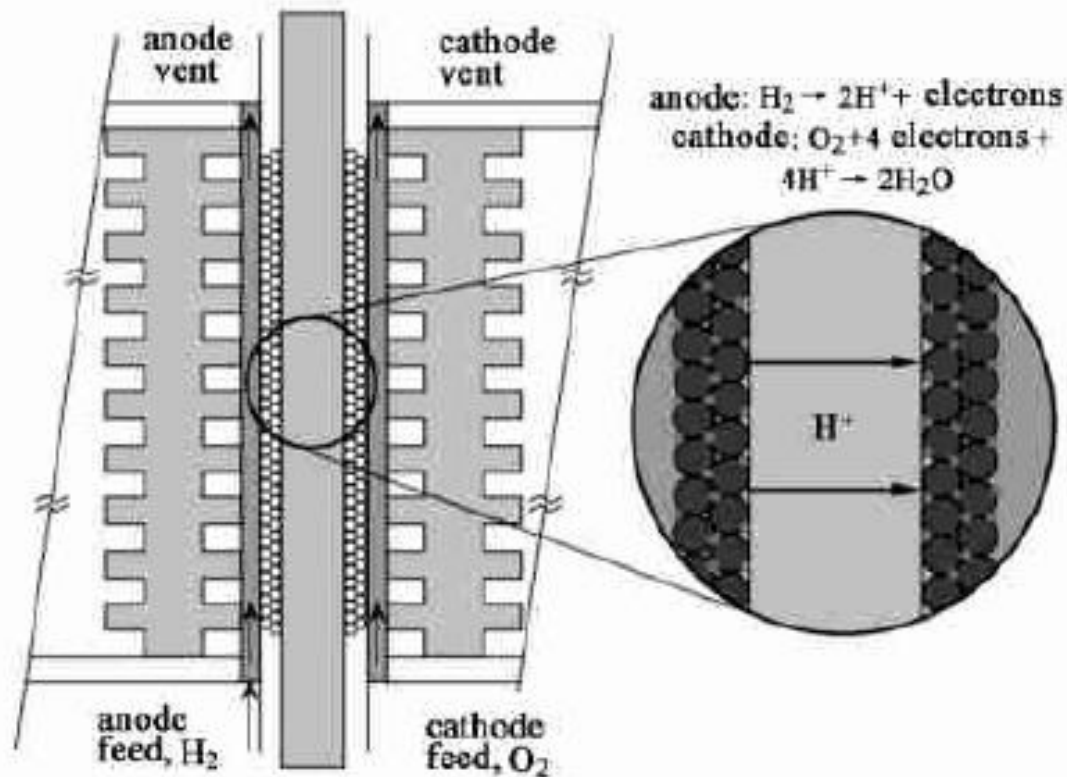
复合

Pt/C

树脂: 通常为Nafion,

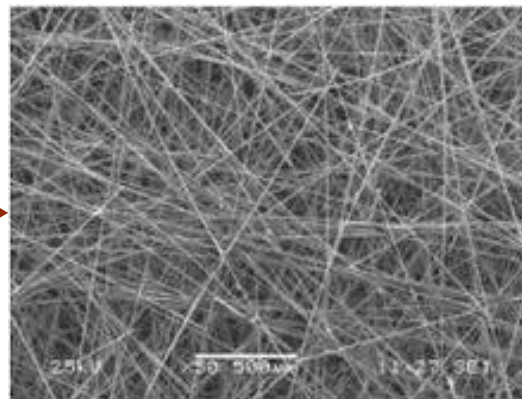
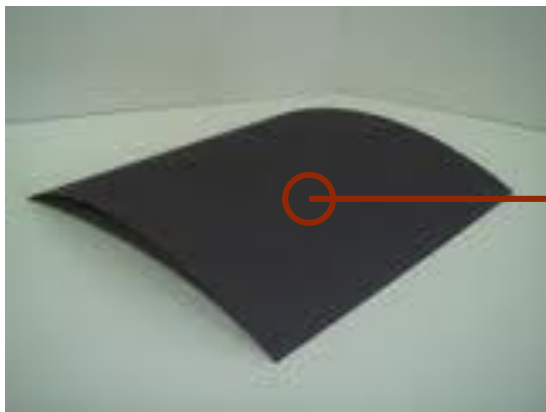
作用: 1) 粘结剂, 2) 传导质子

催化剂层质子传输



马建新等 PEMFC膜电极组件(MEA)制备方法的评述

化学进展 2004, 16 (9), 804-812

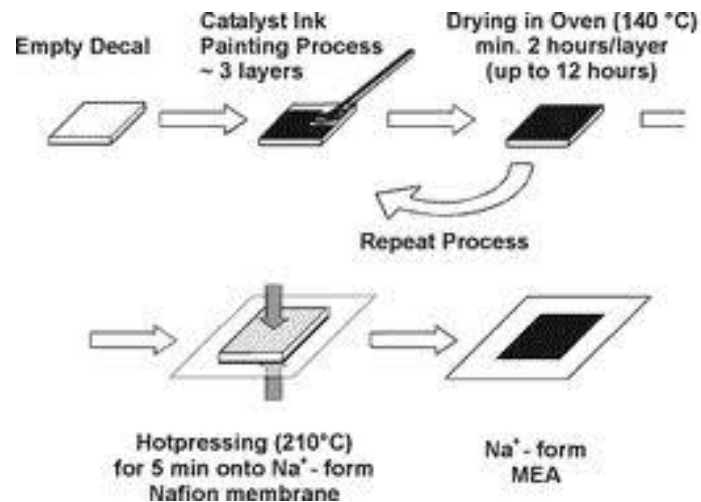
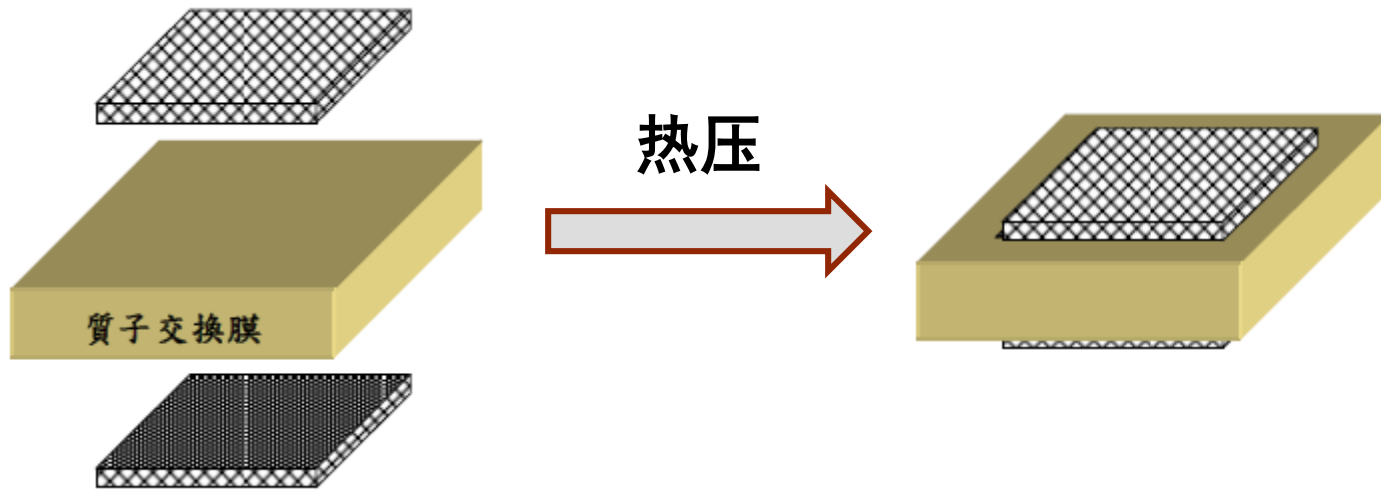


碳纸 (Carbon paper)
碳布 (Carbon cloth)

采用**碳纤维**制成碳化原纸，经含浸，热压制成碳纸基纸，再经过碳化、石墨化制成燃料电池用碳纸。

特点：组织均匀、孔径合适、均匀性好、导电性好。

➤ 热压



双极板 (Bipolar Plate)



材料：石墨、不锈钢等

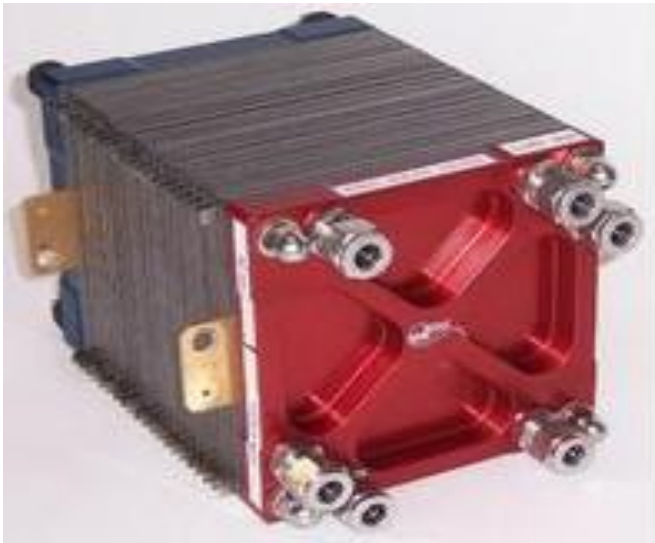
功能：

收集电流

使气体均匀分布（流道）

使温度分布均匀，散热

电堆 (Fuel Cell Stack)



质子交换膜 (PEM)

PEM是燃料电池的核心部件，PEM的性能直接决定了燃料电池的性能。

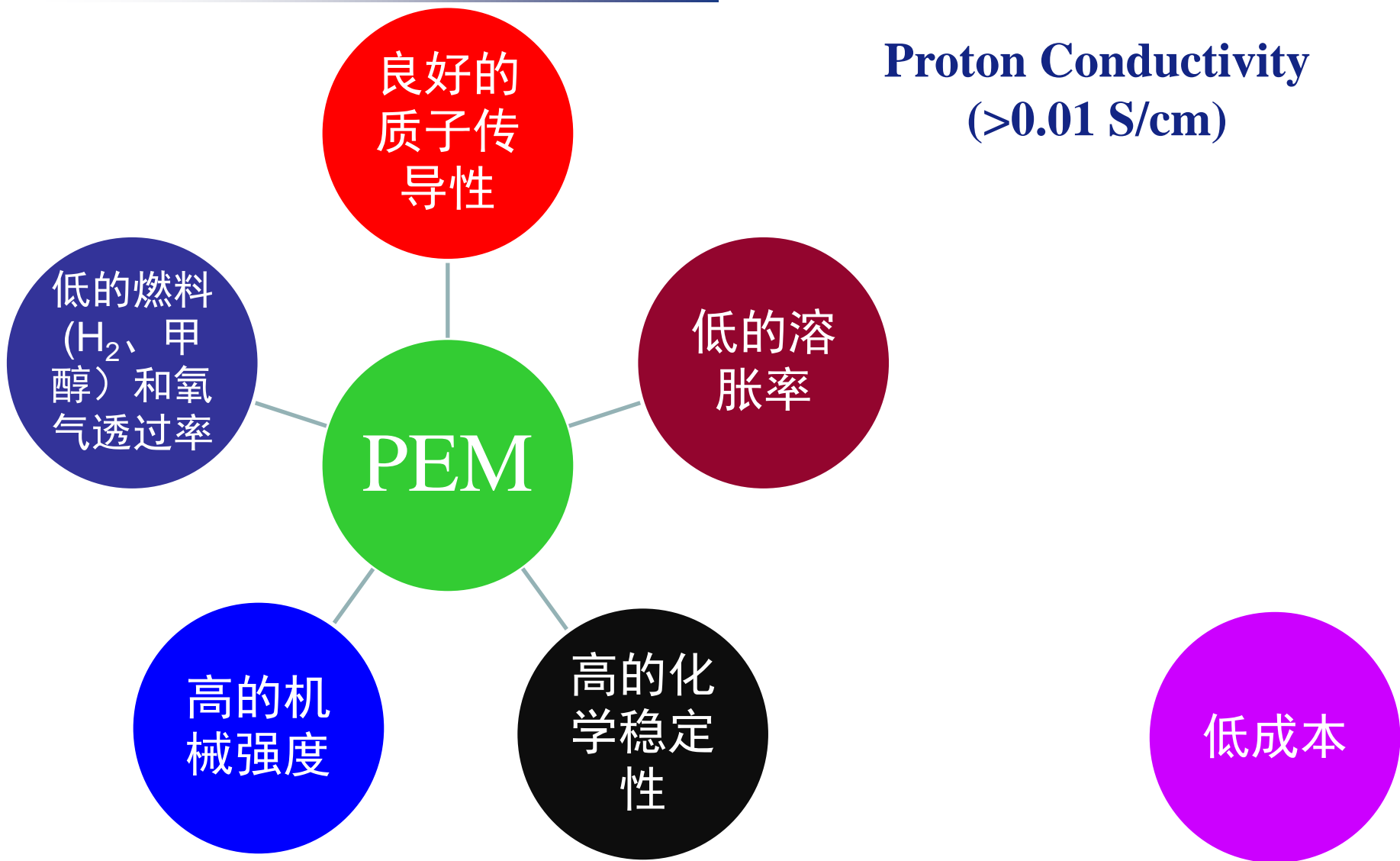
PEM的功能：

- ✓ 分隔阴极和阳极
- ✓ 传导质子
- ✓ 电子绝缘

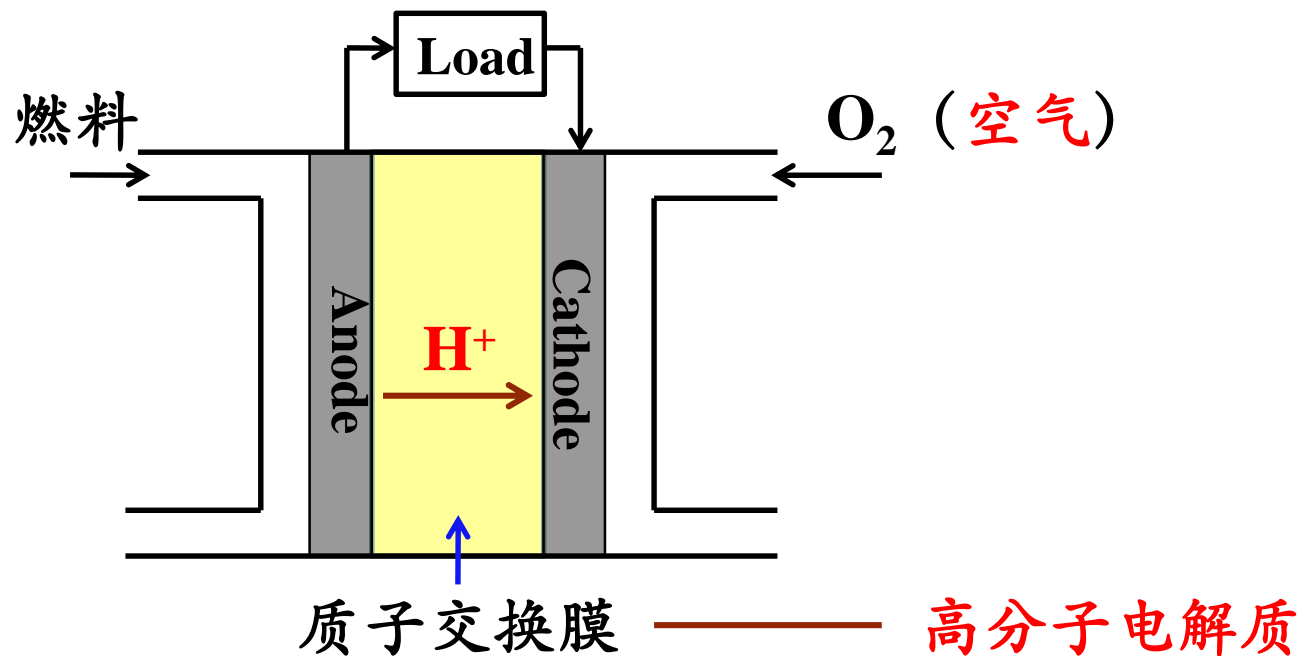
PEM是阻碍燃料电池获得广泛应用的技术瓶颈，研制高性能PEM对促进燃料电池的推广应用具有重要意义。

质子交换膜(PEM)的性能要求

Proton Conductivity
(>0.01 S/cm)



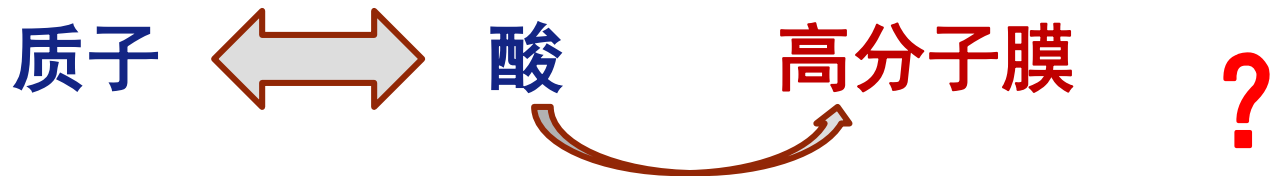
- ① 常见质子交换膜的化学结构
 - ✓ 磺化聚合物
 - ✓ 磷酸掺杂聚合物
- ① 结构-性能关系
 - ✓ 结构-质子电导率
 - ✓ 结构-化学稳定性
- ① 研究热点、挑战



问题：

什么物质可以传导质子？

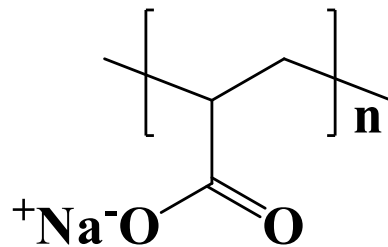
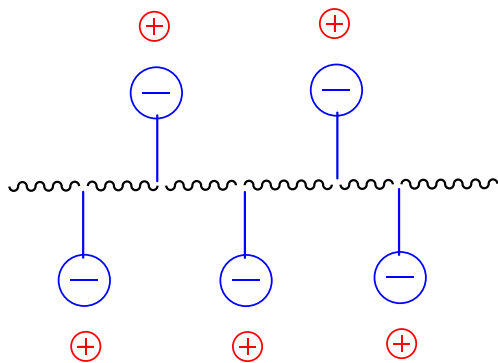
如何实现质子传导？



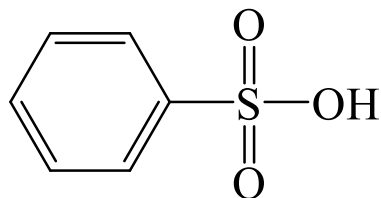
✓ 将酸性电解质充填到多孔隔膜的微孔中

• 磷酸燃料电池

✓ 将酸根用化学键接在高分子的主链上（质子交换膜）



➤ 有机强酸：

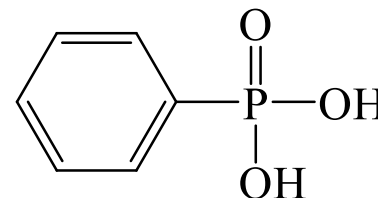


苯磺酸

(Benzenesulfonic acid)

酸度

>



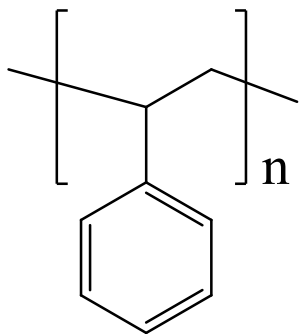
苯膦酸

(Benzenephosphonic acid)

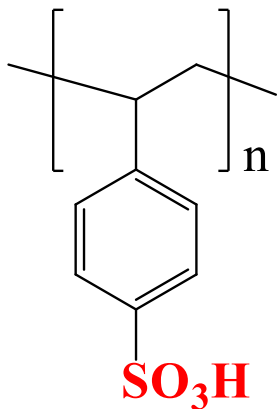


如何将磺酸基引入高分子材料的结构中？

磺化聚合物

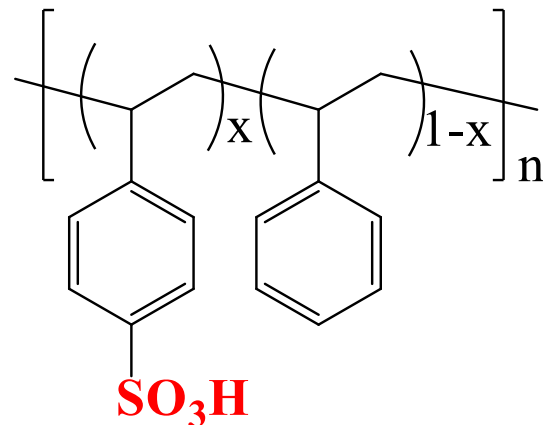


疏水材料



水溶性聚合物

降低磺酸
基含量



($x = 0.1-0.2$)

不溶于水
(亲水材料)

优点:

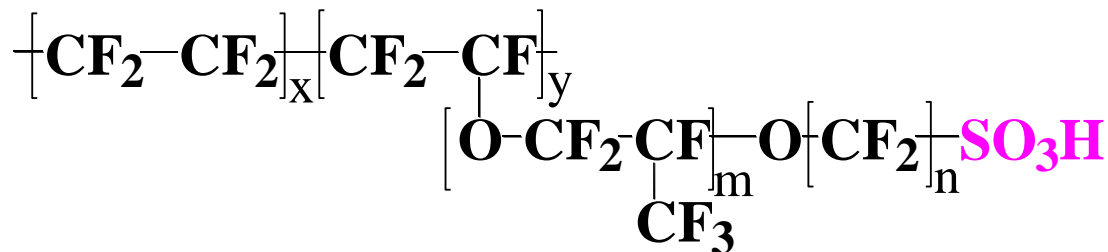
- 成本低廉、容易合成

缺点:

- 稳定性差、寿命短 (~ 500 hr)
- 机械强度差

20世纪60年代，美国首次用于双子座航天飞行的PEMFC即采用SPS

全氟磺酸聚合物膜 (Nafion)



Dow Chemical (美国陶氏公司) DOW
Du Pont公司 (美国杜邦公司) Nafion
(500~800\$/m²)
日本旭化成 Aciplex, Flemion

主要用于氯碱工业
(离子交换膜)

优点:

- 高质子传导率
- 较好机械性能
- 优异化学和电化学稳定性

缺点:

- 价格昂贵
- 工作温度低 (< 90 °C)
- 燃料 (甲醇、氢气) 透过率高



难以获得广泛应用，
尤其不适合于汽车

➤ 电池工作温度： $>100\text{ }^{\circ}\text{C}$

- ✓ 气态水易管理
- ✓ 省略冷却系统（电池放电产生热量）
- ✓ 提高电极反应速率

➤ 电池寿命： >5000 小时

与质子交换膜和电极催化剂有关

➤ 发电功率： $50\text{-}150\text{ kW}$

- ✓ 功率密度： $>500\text{ mW/cm}^2$

➤ 气体增湿

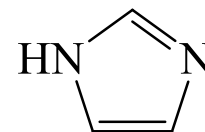
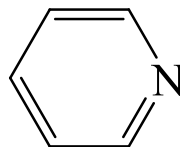
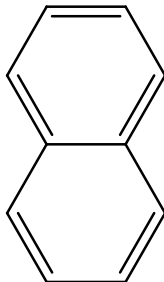
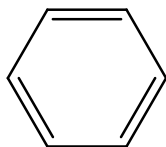
磺化碳氢聚合物膜

(Sulfonated Hydrocarbon Polymer Membranes)

碳氢聚合物:

聚合物主链结构由C、H等元素构成，不含F元素

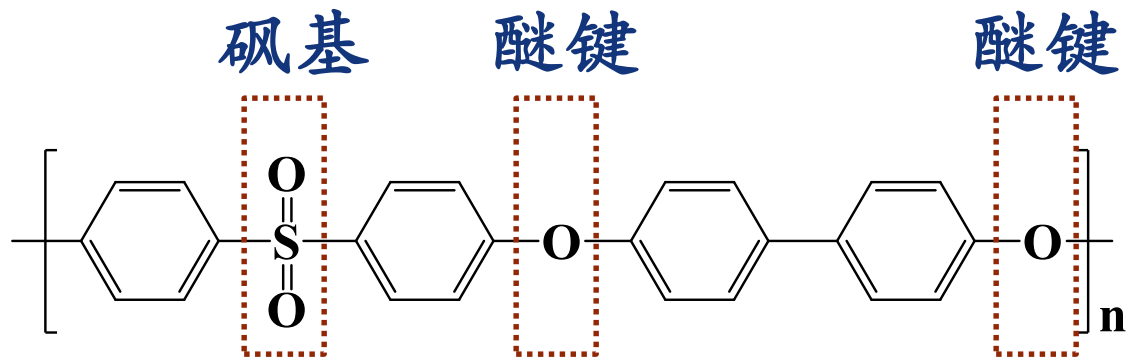
✓ 芳香族聚合物:



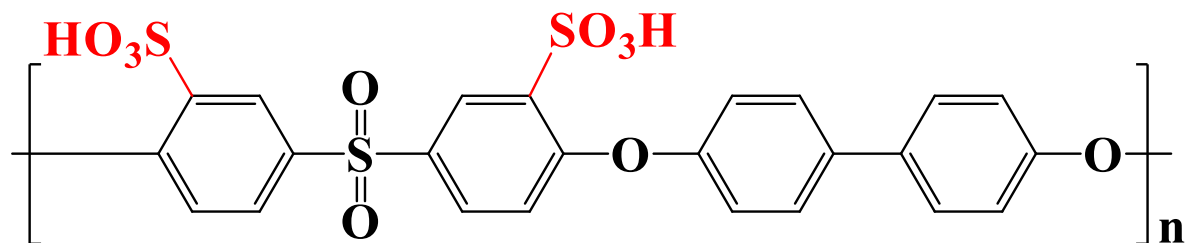
特点:

- 刚性结构，使得聚合物具有高度热稳定性
- 结构多样

磺化聚醚砜

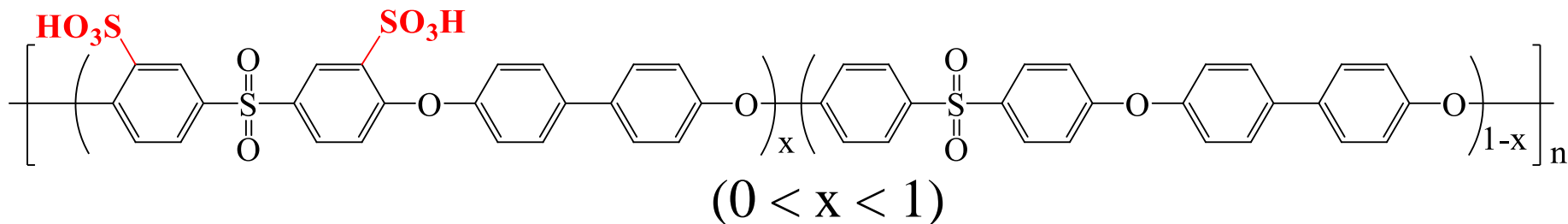


聚醚砜 (聚芳醚砜)
Poly(ether sulfone) (PES)



磺化聚醚砜
Sulfonated Poly(ether sulfone)

Ref. F. Wang et al. Journal of Membrane Science 2002, 197, 231

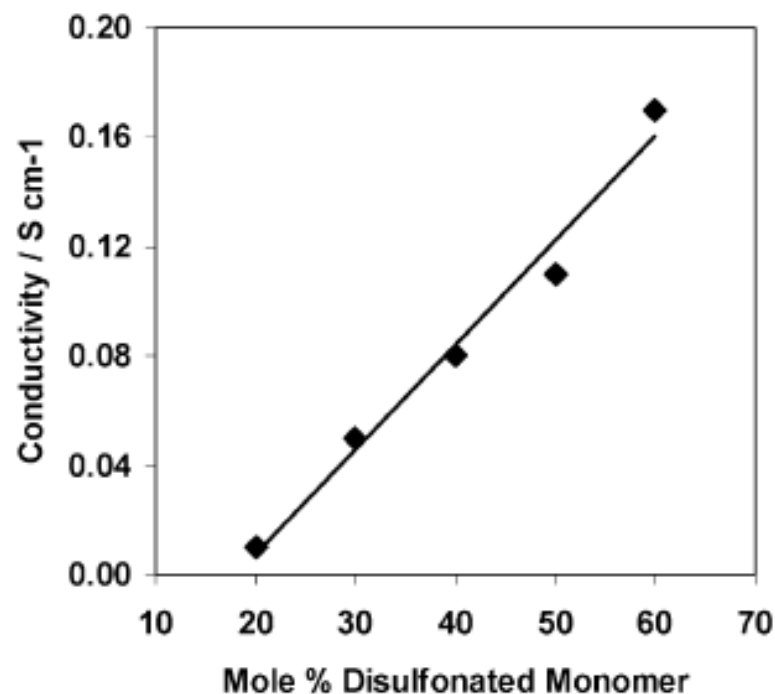


Thermal characterization by differential scanning calorimetry and thermal gravimetric analysis

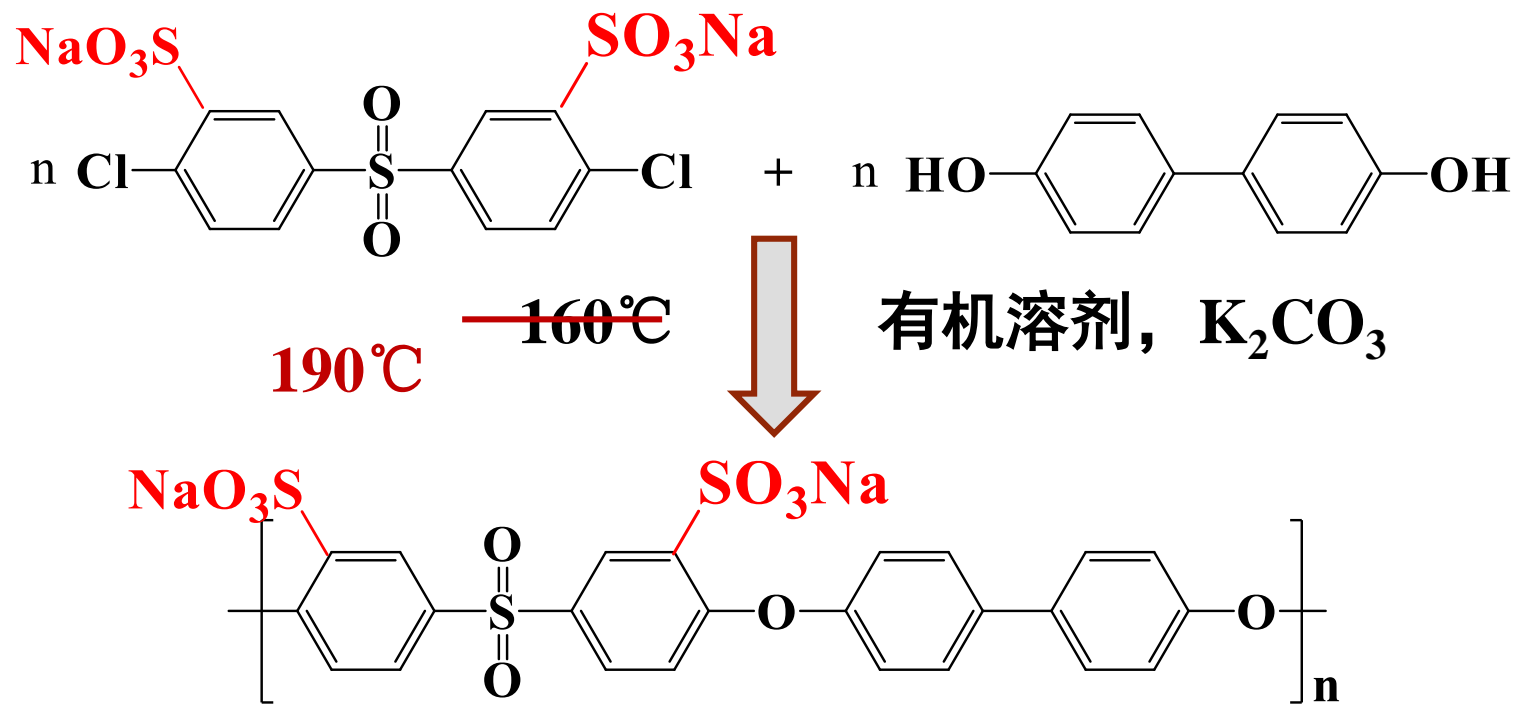
Polymers	T_g (°C) ^a	$T_{5\%}$ (°C) ^b		Char yield (%) at 700 °C (N ₂)
		Sodium	Acid	
PBPS-00	221	516	516	43
PBPS-10	232	507	452	62
PBPS-20	246	506	395	63
PBPS-30	260	506	372	65
PBPS-40	271	501	361	66
PBPS-50	277, 303	498	356	67
PBPS-60	283, 314	495	351	70

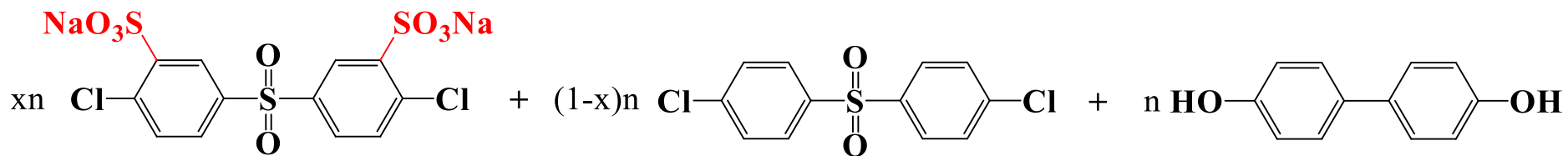
^a Performed on control and acid form membrane.

^b The 5% weight loss temperatures by dynamic TGA at 10 °C/min under N₂ for acid and sodium form membranes.



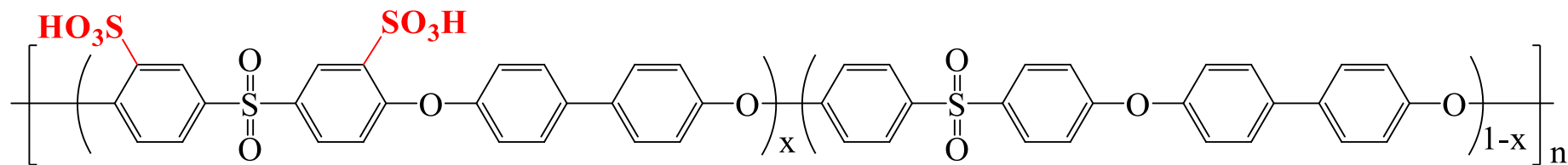
磺化聚醚砜的制备



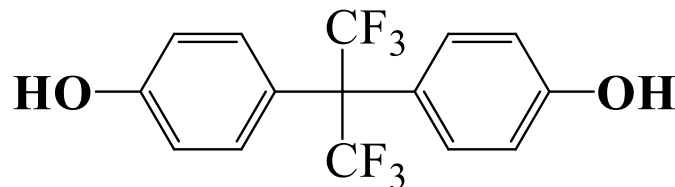
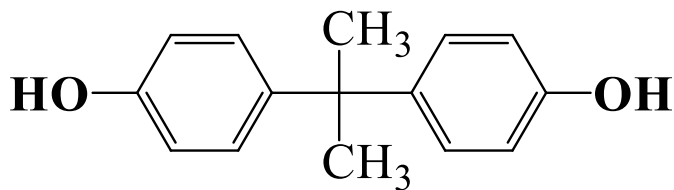
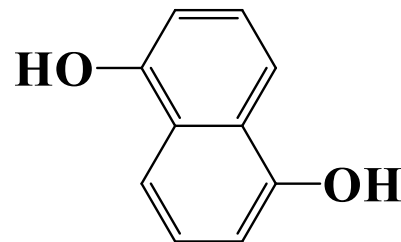
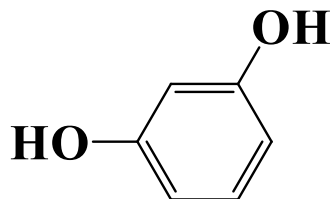
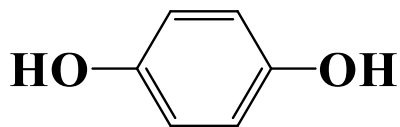
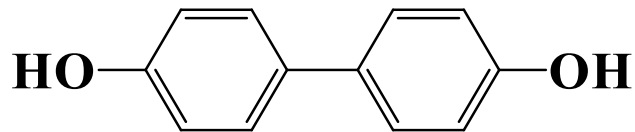


190°C

有机溶剂, K_2CO_3



各种二元酚的结构



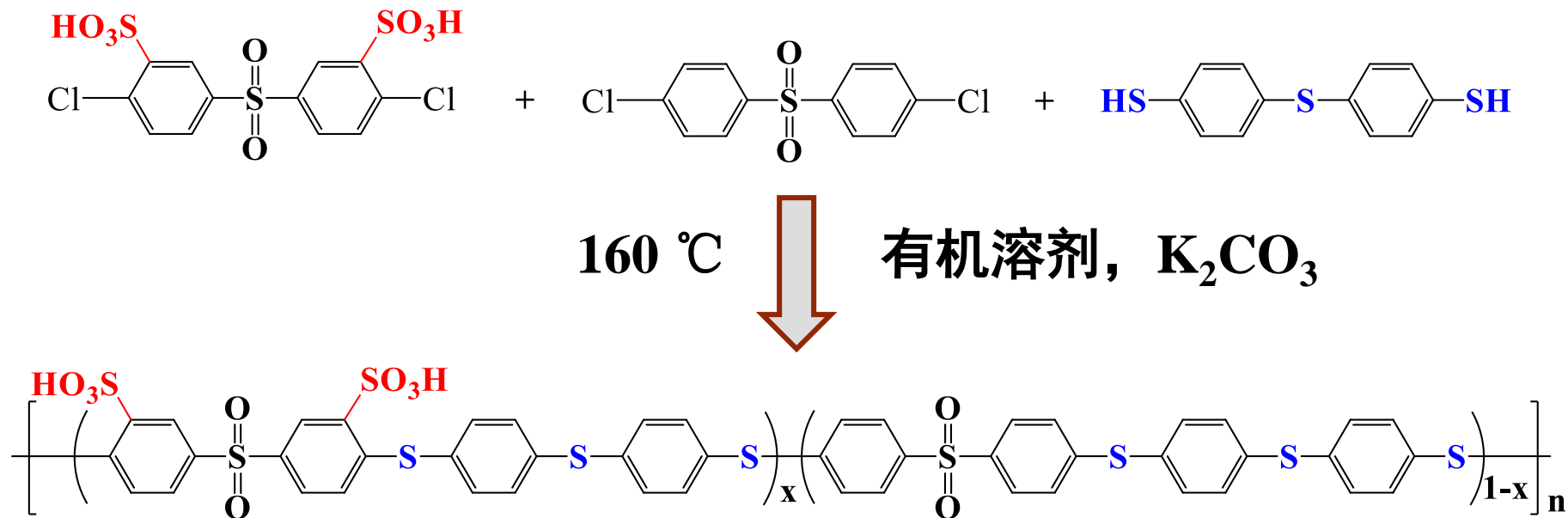
改变磺化聚醚砜的精细化学结构



改变膜的性能

磺化聚硫醚砜

Sulfonated Poly(sulfide sulfone)



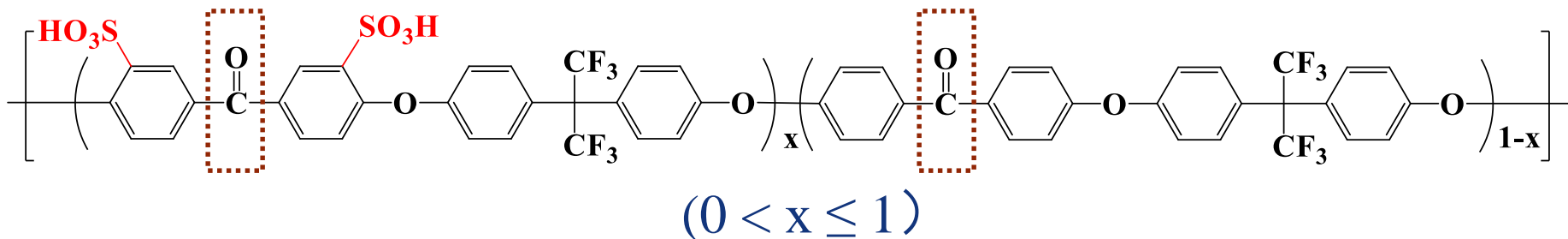
Journal of Power Sources 170 (2007) 42–45

- 聚合反应条件比较温和
- 更好的化学稳定性

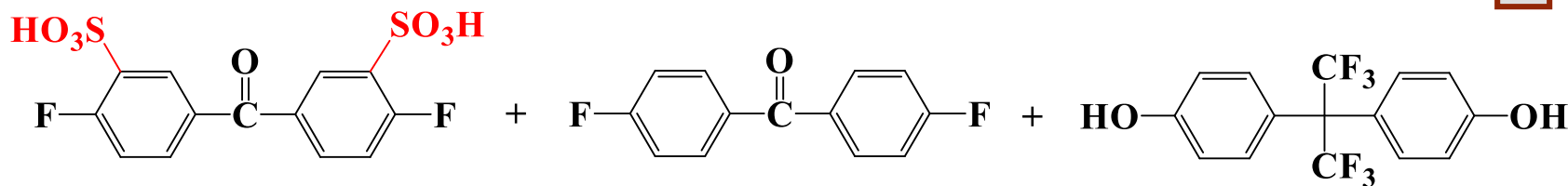
磺化聚芳醚酮 (SPAEEK)

羧基

羧基



Ref. P. Xing et al., Macromolecules 2004, 37, 7960-7967

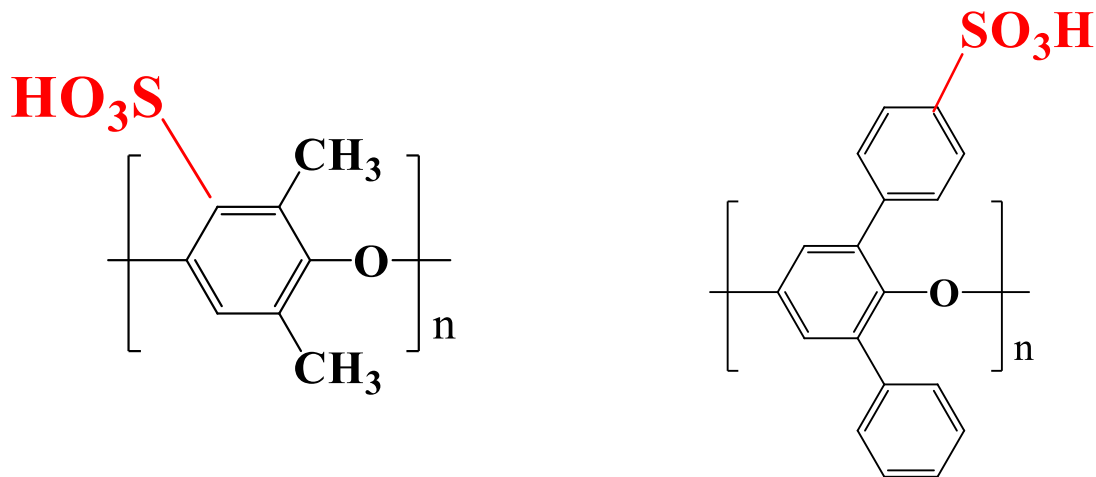


与磺化聚醚砜结构比较相似，性能也比较接近

通过改变二元酚或酮单体的结构，可以改变聚合物的结构，从而改变聚合物的性能。

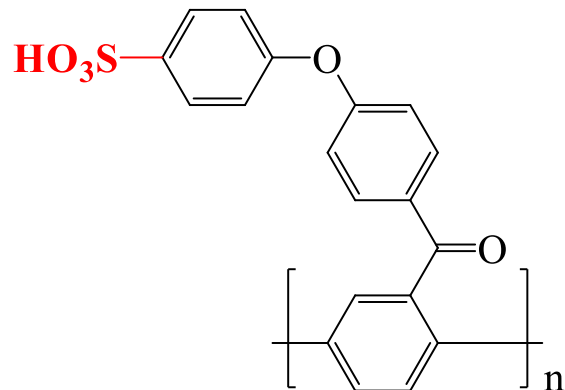
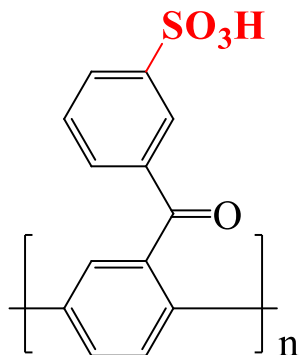
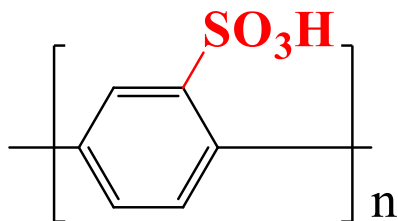
磺化聚苯醚

Sulfonated Poly(phenylene oxide)



聚苯醚是一类具有优异耐热性能和绝缘性能的工程塑料，在电子电工、生物医疗和化学化工等领域获得了广泛应用。

磺化聚苯 (Sulfonated Polyphenylene)



优点:

- ✓ 聚苯主链高度刚性
- ✓ 优异的耐热性能
- ✓ 高度化学稳定性

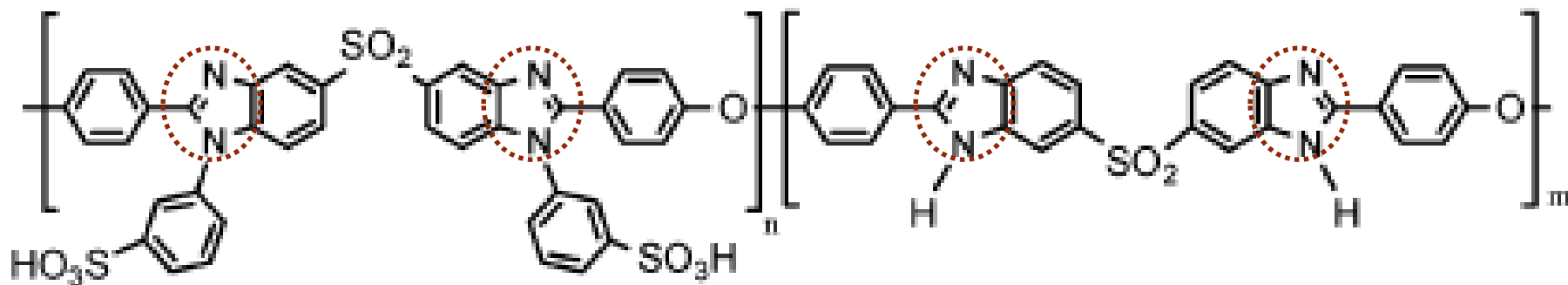
缺点:

- ✓ 韧性较差

磺化聚苯并咪唑

Sulfonated Polybenzimidazole (SPBI)

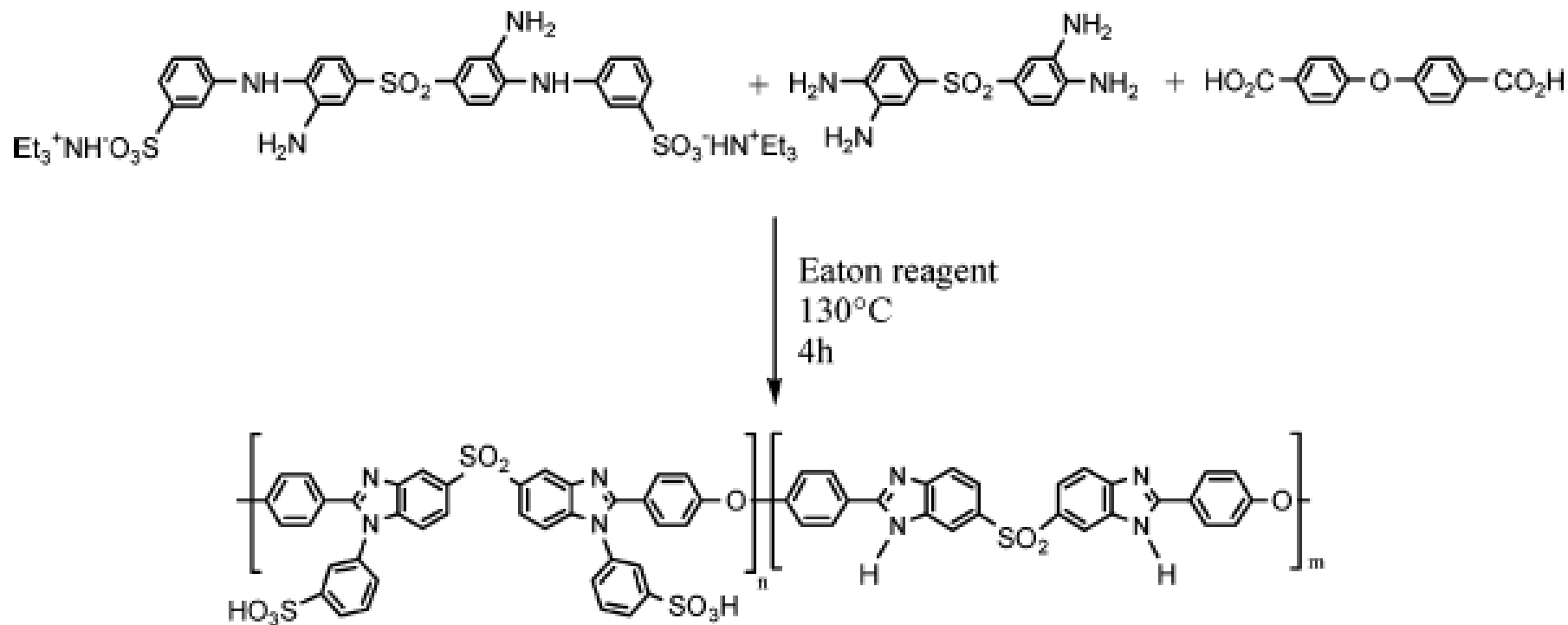
咪唑环



Ref. J. Jouanneau et al., Macromolecules 2007, 40, 983-990

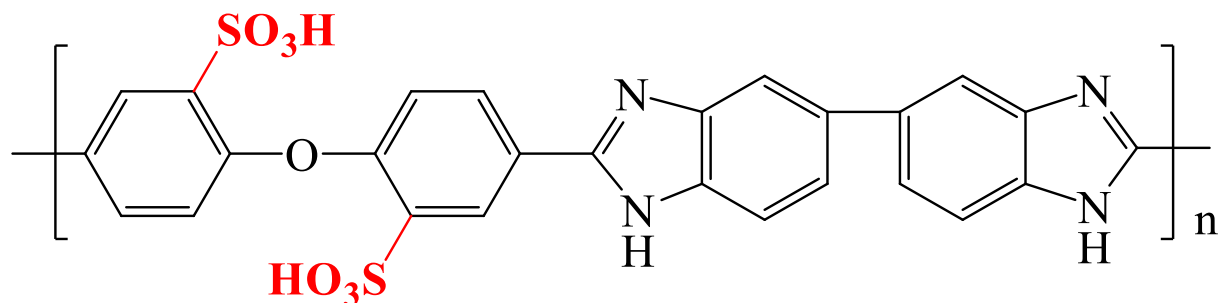
优点:

- ✓ 高度耐热性
- ✓ 极好阻燃性
- ✓ 优异抗氧化性
- ✓ 耐强酸、强碱



磺化聚苯并咪唑

Sulfonated Polybenzimidazole (SPBI)



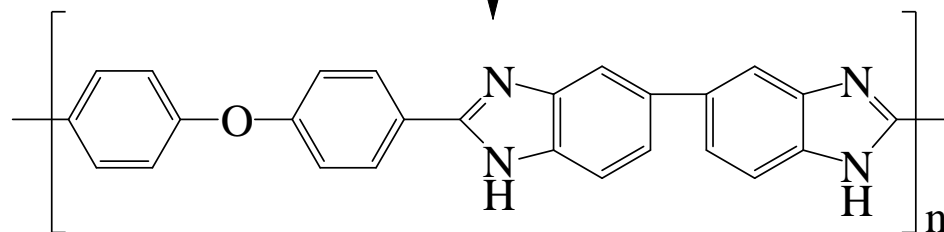
Tensile strength and elongation at break, and radical oxidative stability (Fenton reagent: 3% H₂O₂ containing 3 ppm FeSO₄ at 80 °C for 12 h) of OPBI and SOPBIs

Polymer	Tensile property		Fenton test
	Stress (MPa)	Strain (%)	Remaining weight ^b (%)
OPBI	129	14.9	94.0
SOPBI-60	98	15.2	90.9 (91.5)
SOPBI-92	90	11.6	37.9 ^c (86.6)
SOPBI-154	81	12.3	Dissolved ^d (84.1)
PBI ^a	—	—	90.1

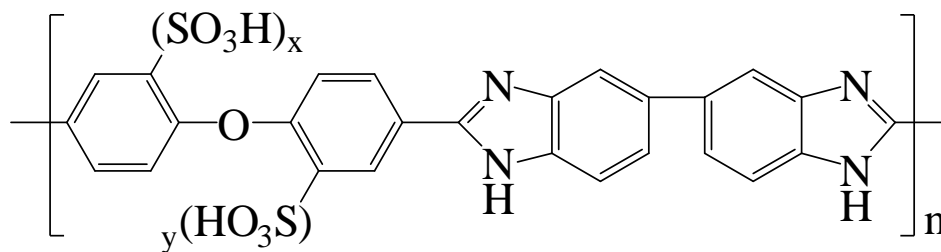
Polymer 2007, 48, 5556-5564.



PPMA 140°C



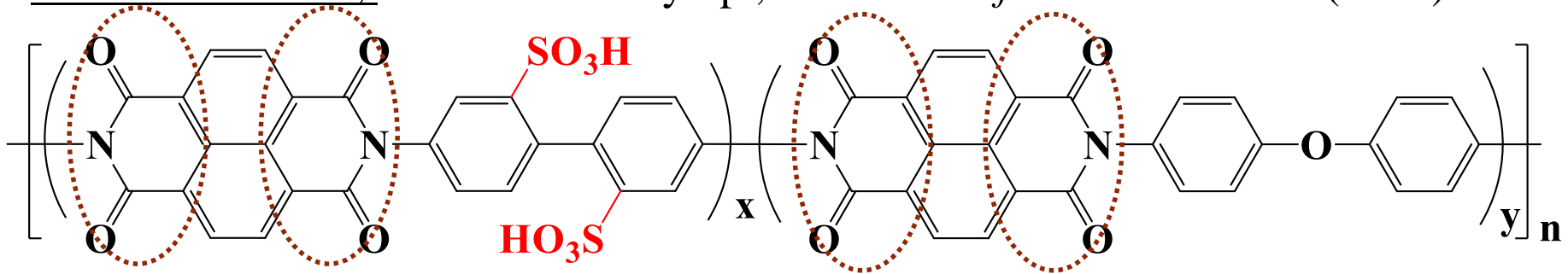
H_2SO_4 (0-20% SO_3) 80°C



$(0 < x < 1, y = 0; x = 1, 0 < y < 1)$

Sulfonated Polyimide (SPI)

▪ R. Mercier et al., Proc. 2nd Int. Symp., *New Mater. for Fuel Cell* 878 (1997)



$$x/y = 3/7, \text{ IEC} = 1.27(\text{meq/g}), \sigma = 0.018 \text{ S/cm}$$

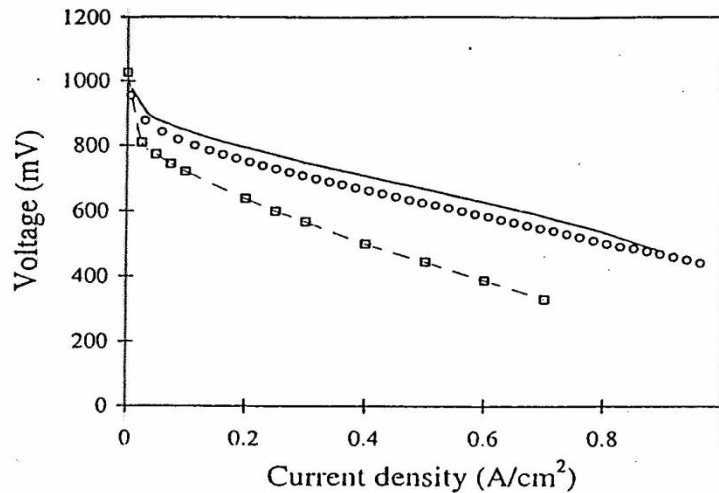


Fig.3 - POLARIZATION CURVES RECORDED AT 70°C AND $P(\text{H}_2) = P(\text{O}_2) = 4 \text{ Bar}$ FOR THE PHTHALIC (\square) AND NAPHTHALENIC (\circ) SPI MEMBRANES AND THE PFI MEMBRANE AS REFERENCE (SOLID LINE)

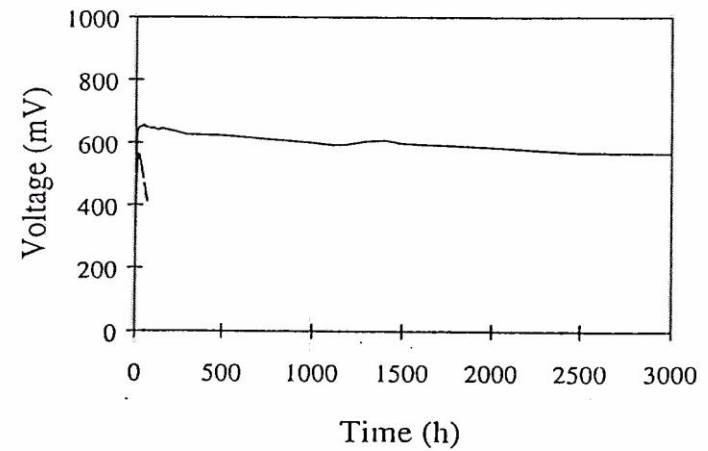
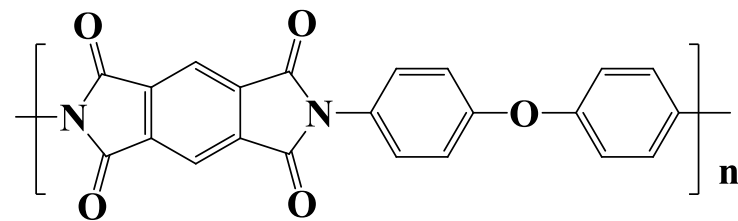


Fig.4 - LONG TIME EXPERIMENTS IN FUEL CELLS CONDITIONS $P(\text{H}_2)=P(\text{O}_2)=3 \text{ Bar}$, $T=60^\circ\text{C}$, $i=250 \text{ mA/Cm}^2$ FOR THE PHTHALIC (DASHED LINE) AND NAPHTHALENIC (SOLID LINE) SPI

聚酰亚胺的特点

优点:

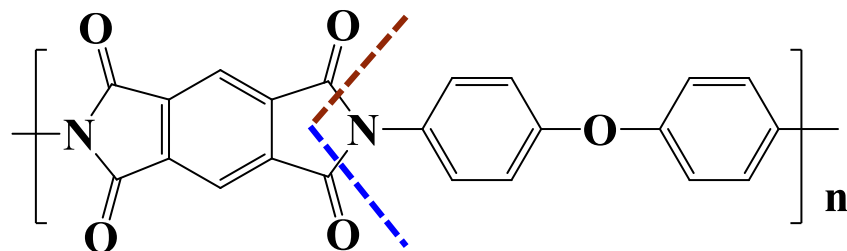
- ✓ 出色的耐热性能
- ✓ 高强度、高模量
- ✓ 优异电学性能
- ✓ 良好的成膜性
- ✓ 良好的耐化学溶剂性能
- ✓ 结构多样性



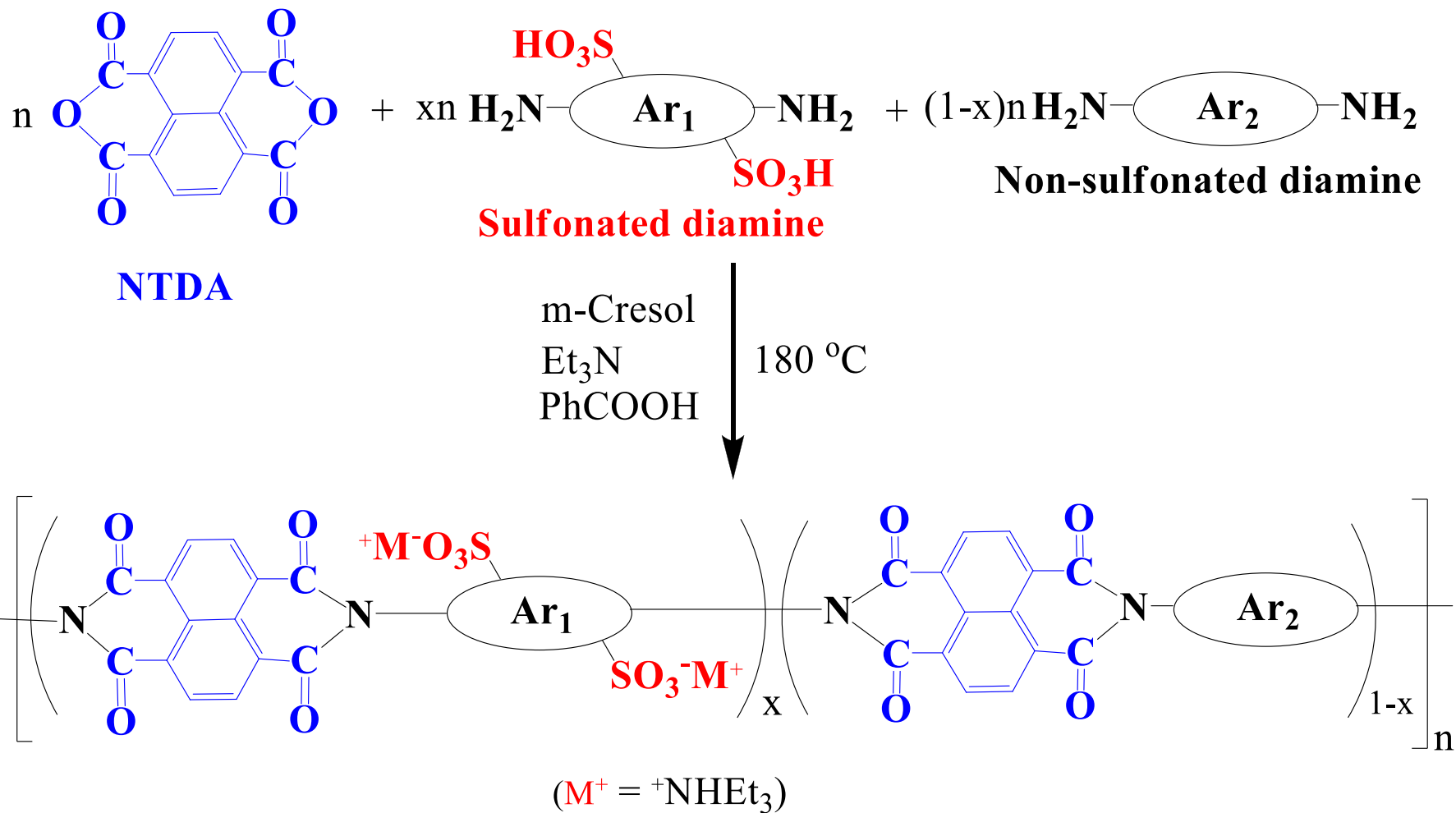
Kapton

缺点:

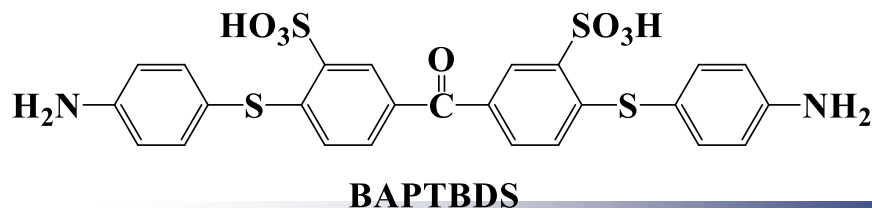
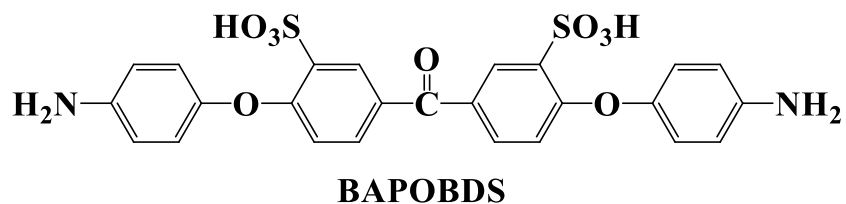
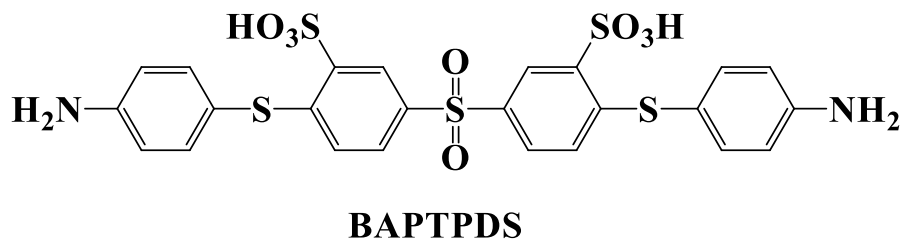
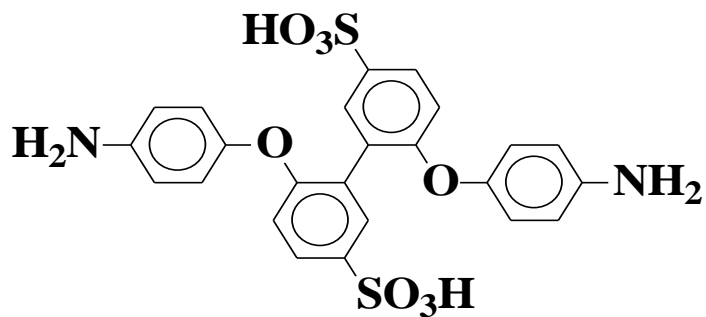
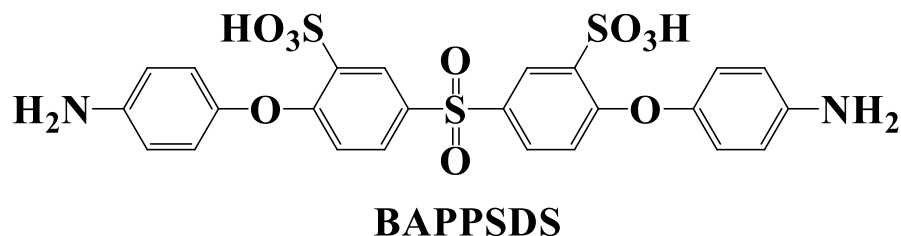
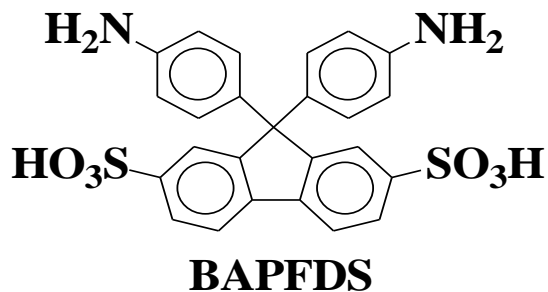
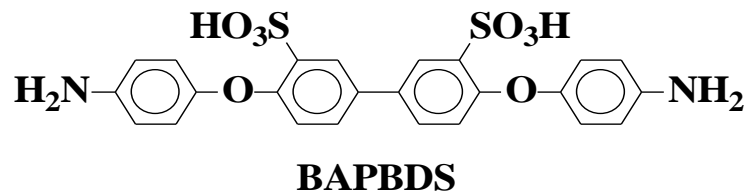
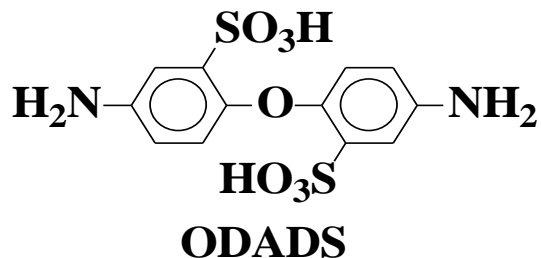
- ✓ 水解稳定性差，导致聚合物降解
- ✓ 加工性能较差



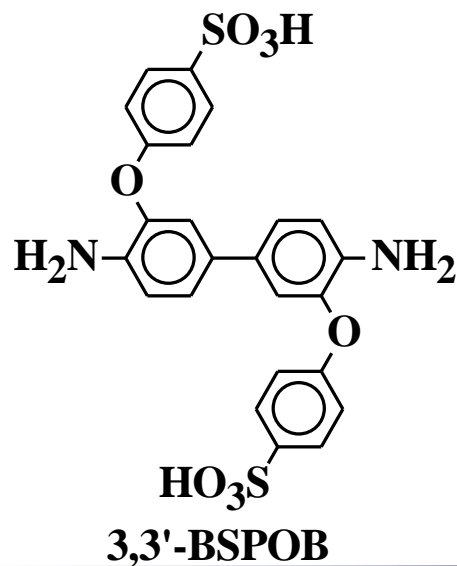
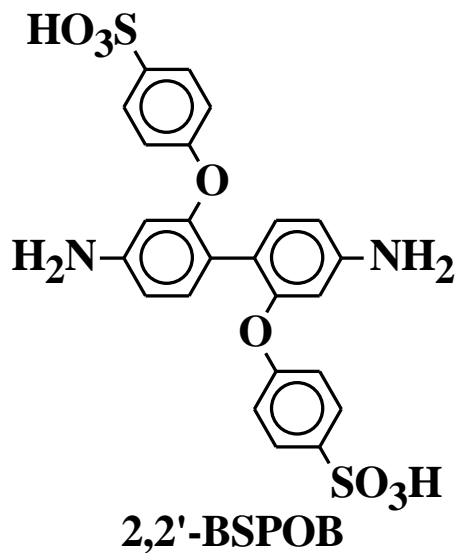
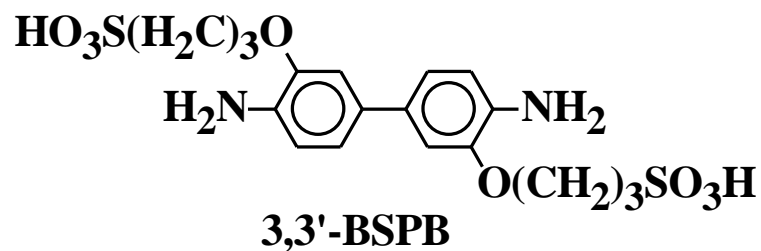
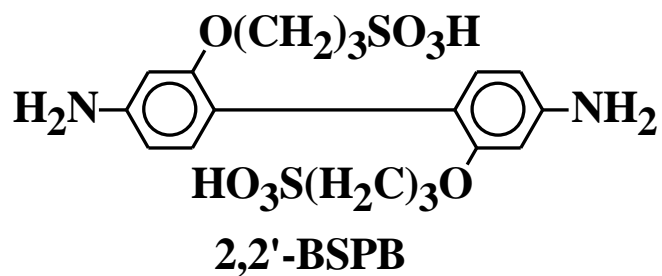
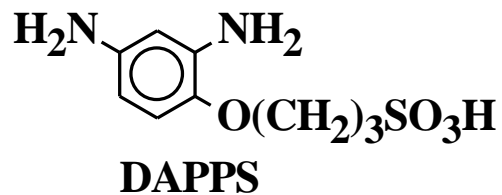
磺化聚酰亚胺的合成方法



主链型磺化二胺单体



侧链型磺化二胺体



质子交换膜的性能

- 质子导电率:

$> 0.01 \text{ S/cm}$ (ideal: $> 0.1 \text{ S/cm}$)

- 稳定性 :

机械强度和韧性 (干、湿)

水解稳定性

抗自由基氧化稳定性

热稳定性

尺寸稳定性

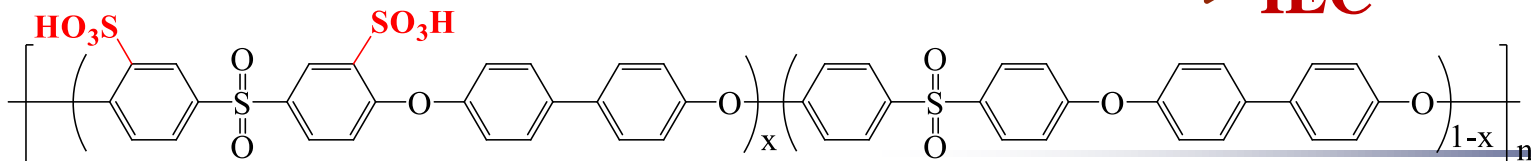
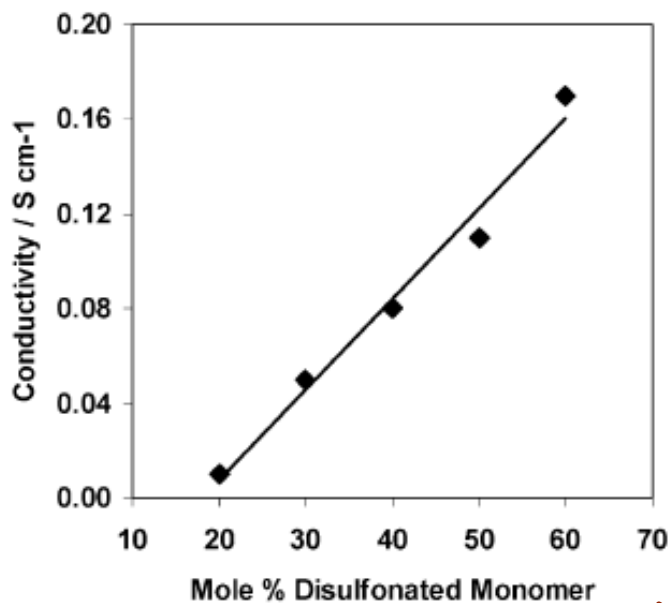
- 气体透过率 (甲醇透过率)

影响质子电导率的因素 (1)

➤ 磺酸基 (-SO₃H) 含量

- 磺化度 (Degree of sulfonation)
- 离子交换容量 (Ion exchange capacity), IEC

IEC的单位: meq/g (mmol/g)



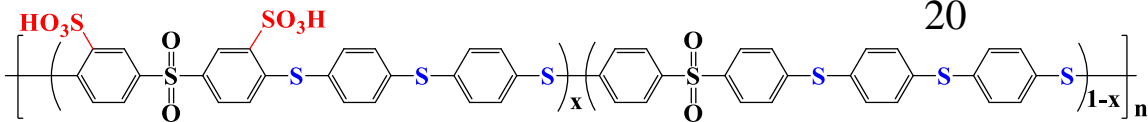
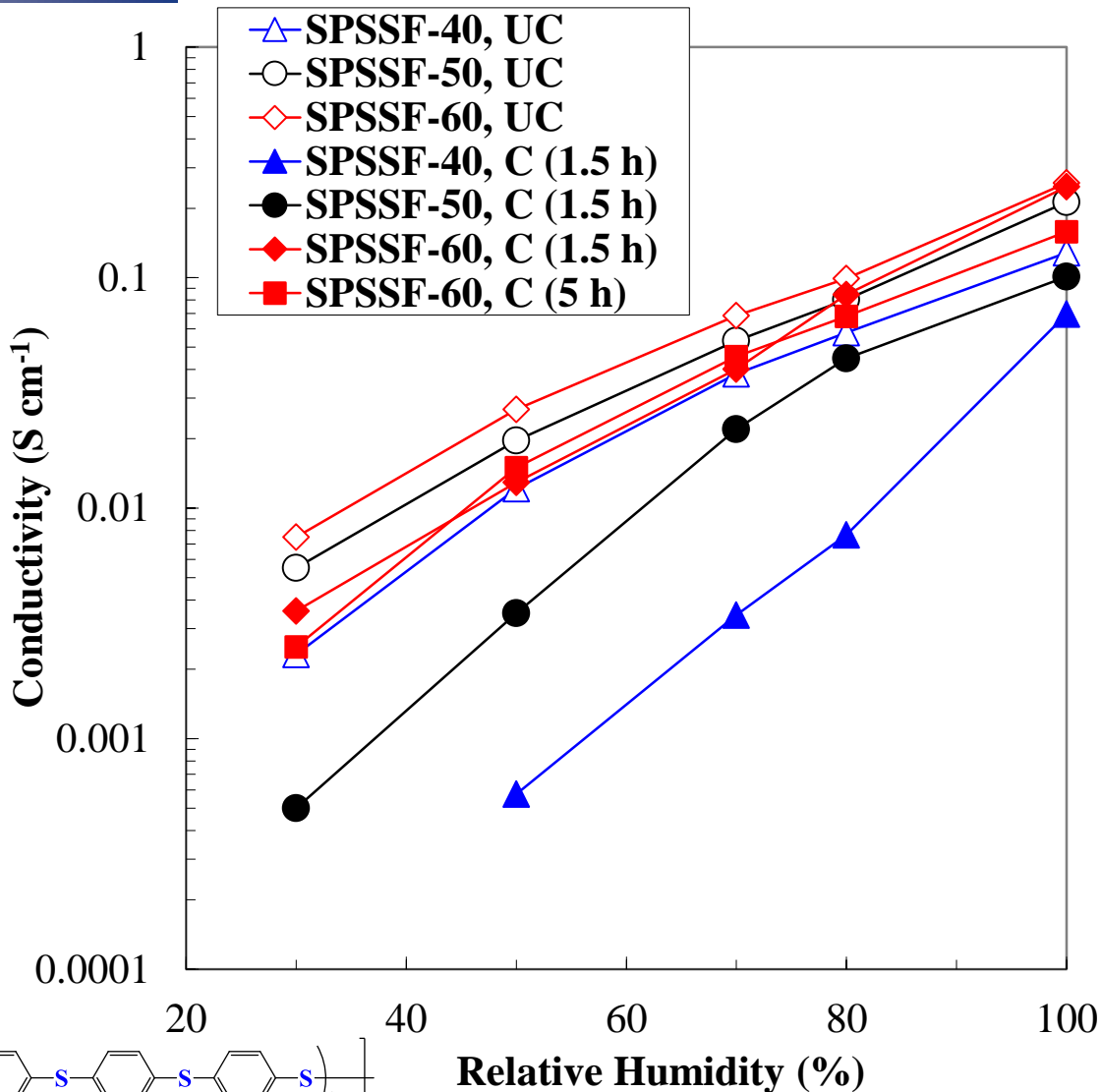
IEC

➤ 相对湿度 (Relative humidity), RH

实际水蒸汽压

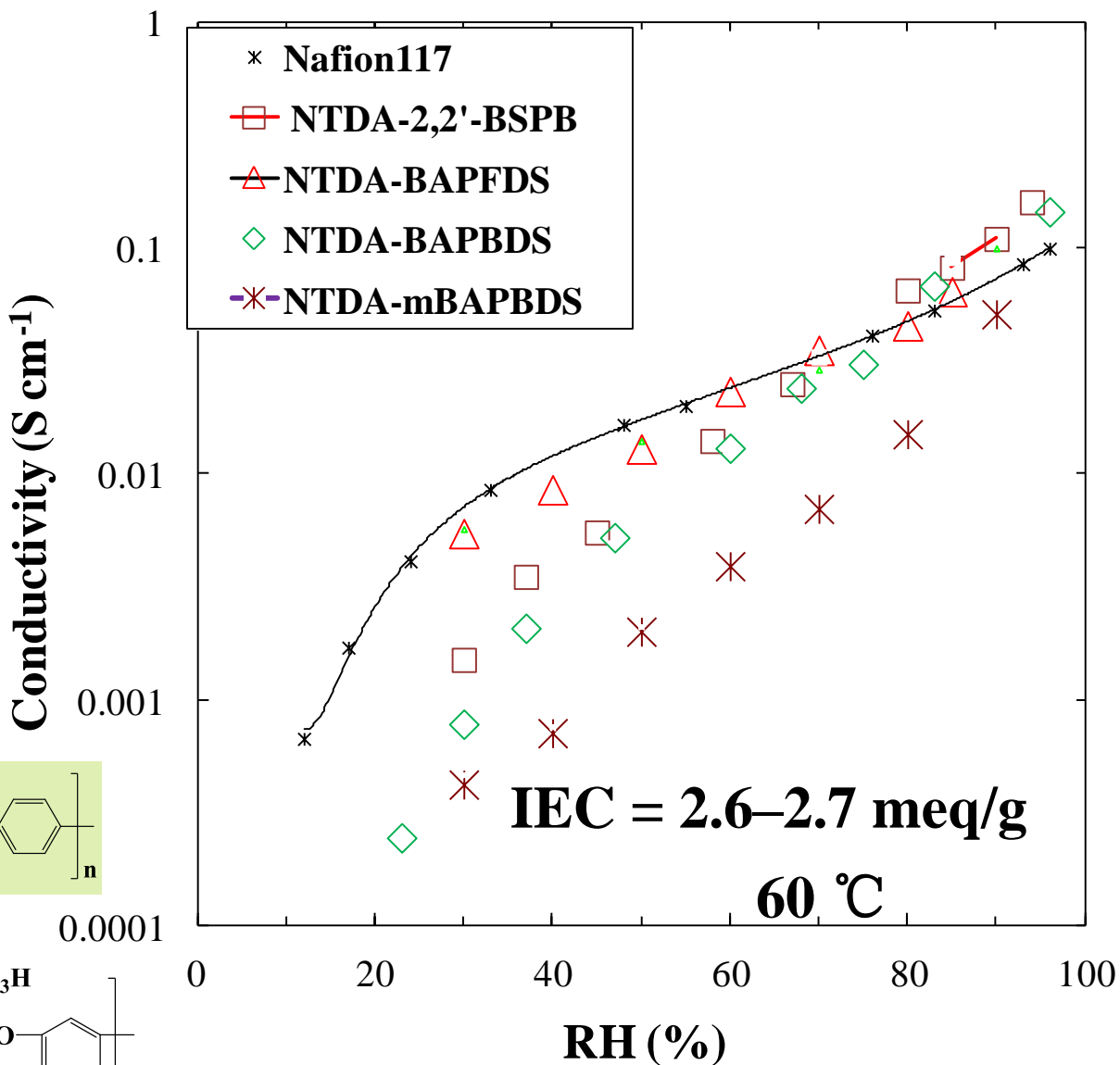
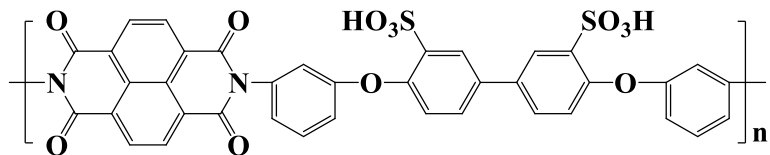
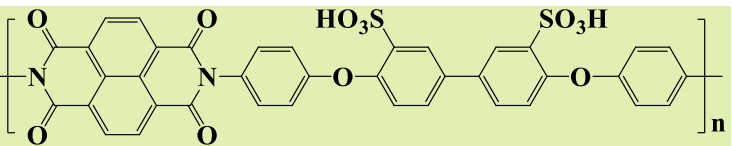
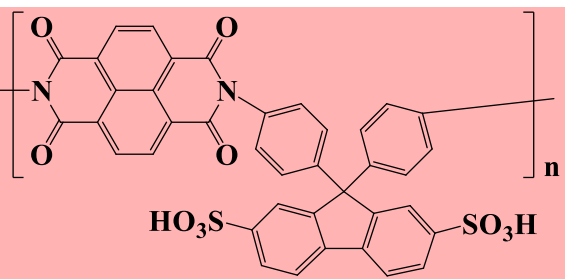
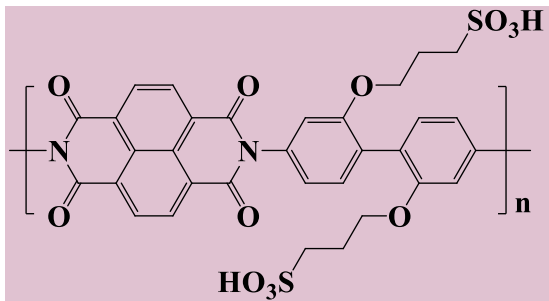
$$\text{RH} = \frac{p}{p^0}$$

水饱和蒸汽压



影响质子电导率的因素 (3)

膜的化学结构



影响质子电导率的因素 (4)

➤ 温度

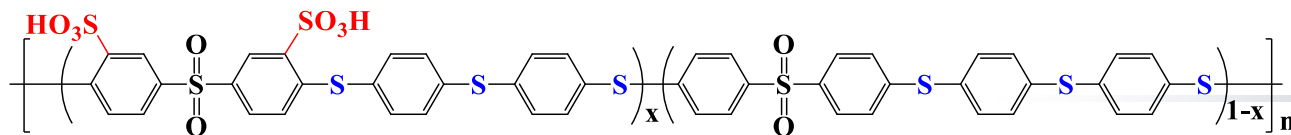
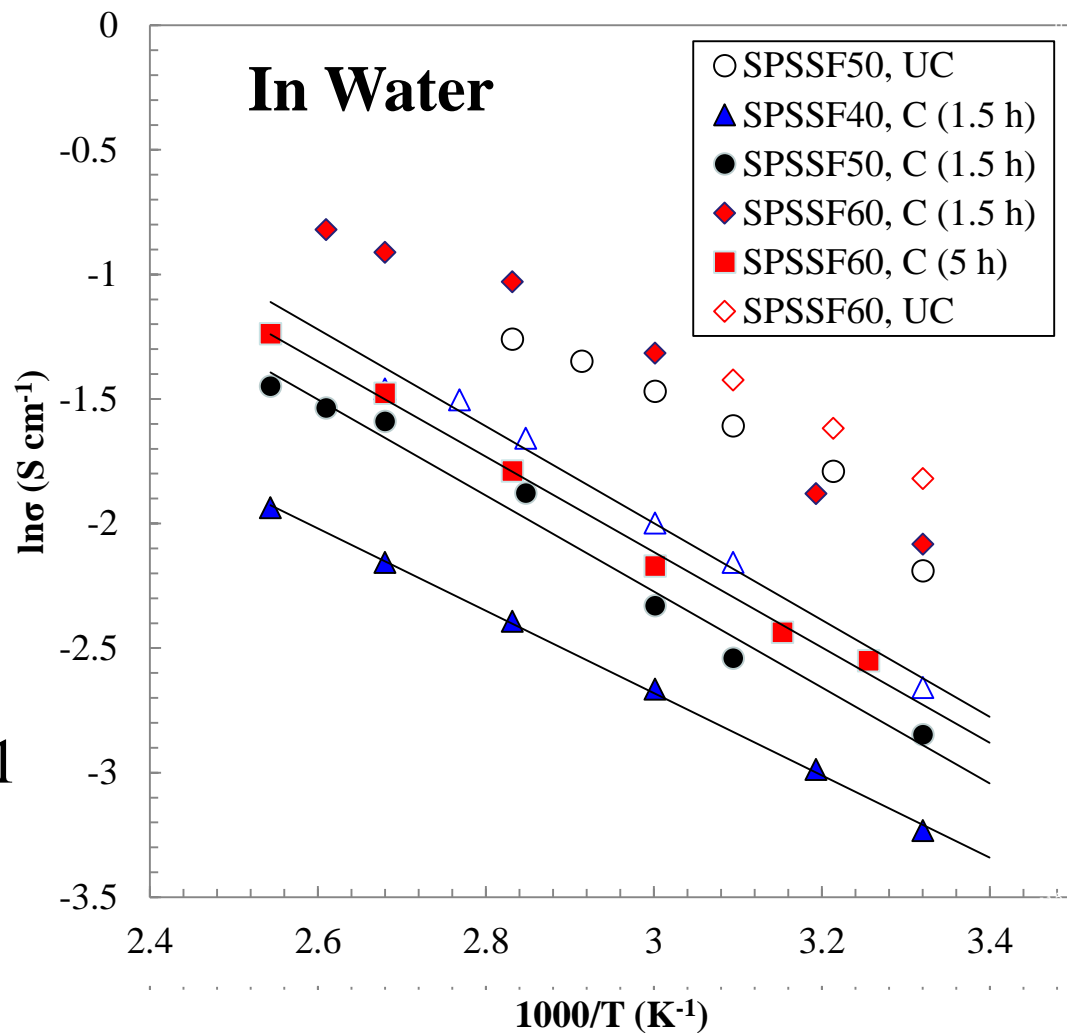
$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/RT}$$



$$\ln \sigma = -E_a/RT + C$$

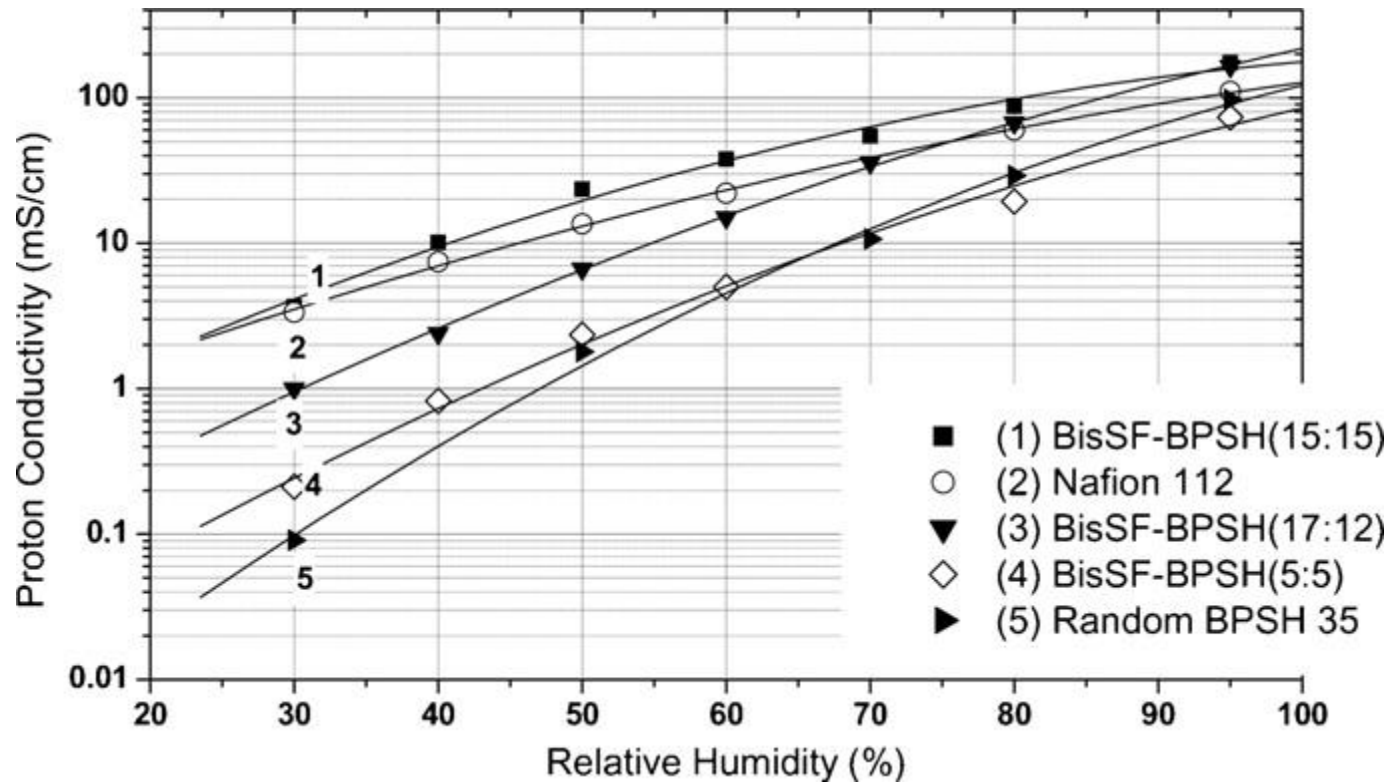
阿伦尼乌斯方程
(Arrhenius equation)

Fuel Cells 2009, 9, 363–371



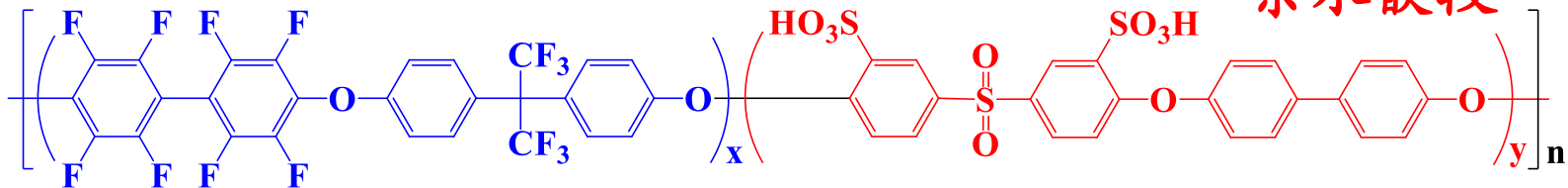
影响质子电导率的因素 (5)

膜的形态结构

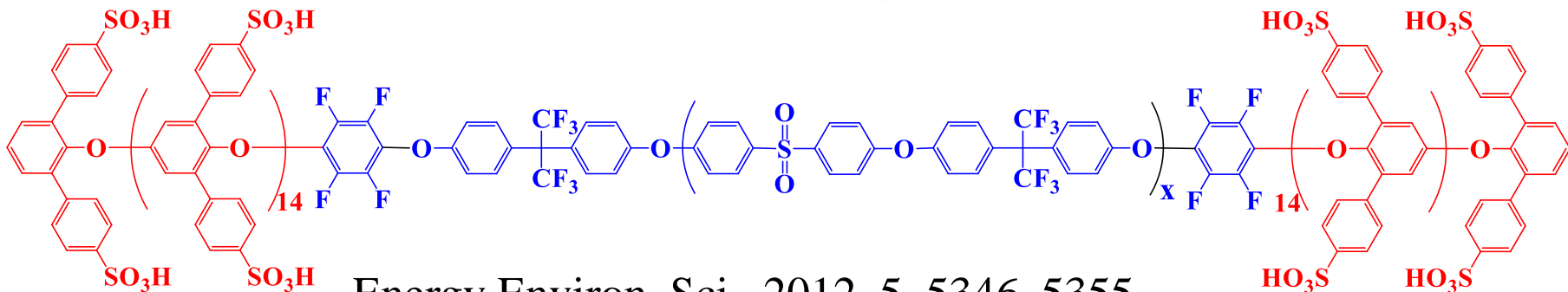
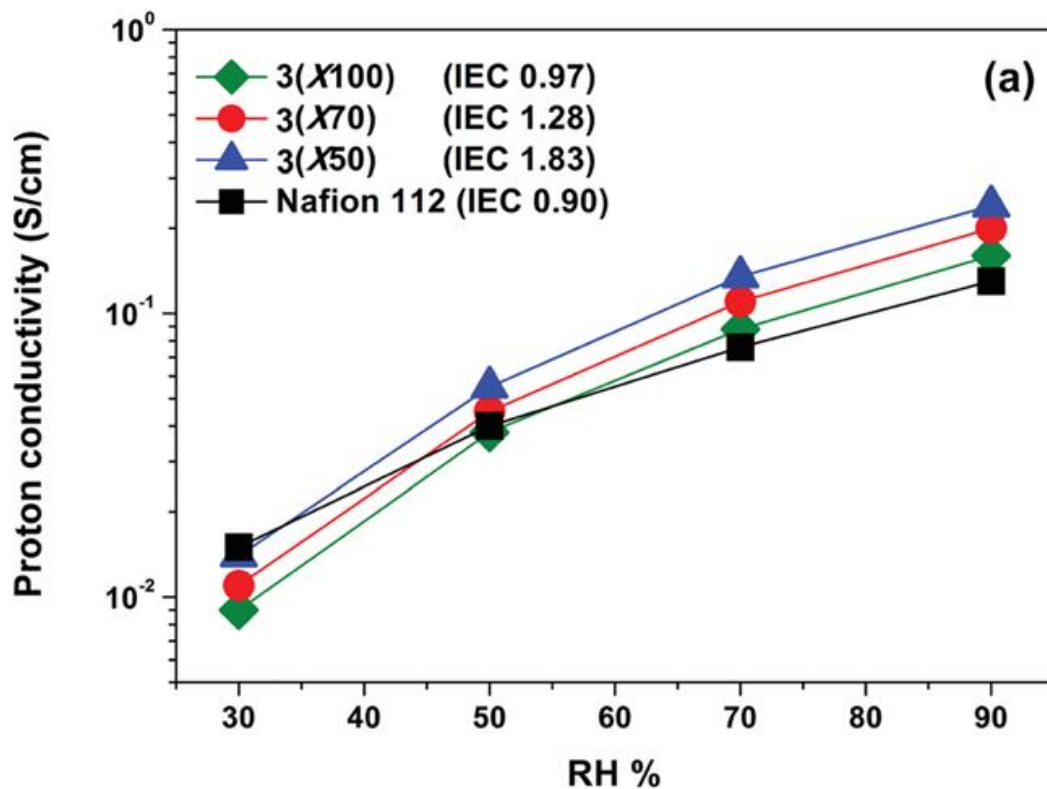


疏水嵌段

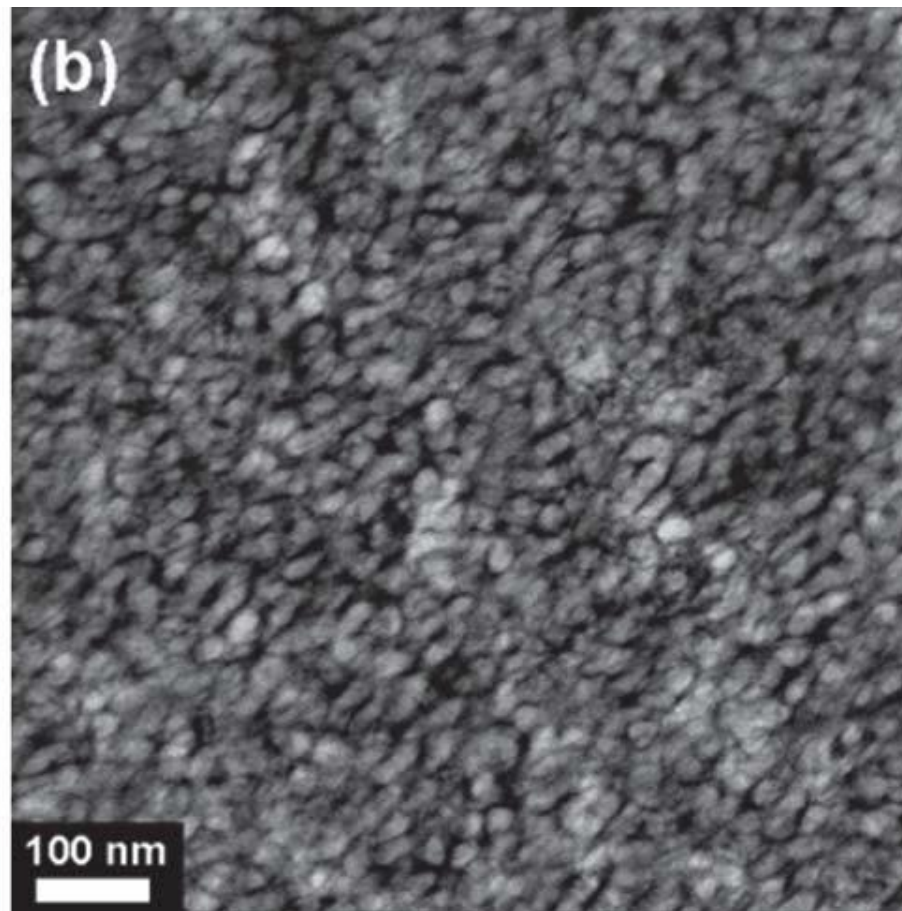
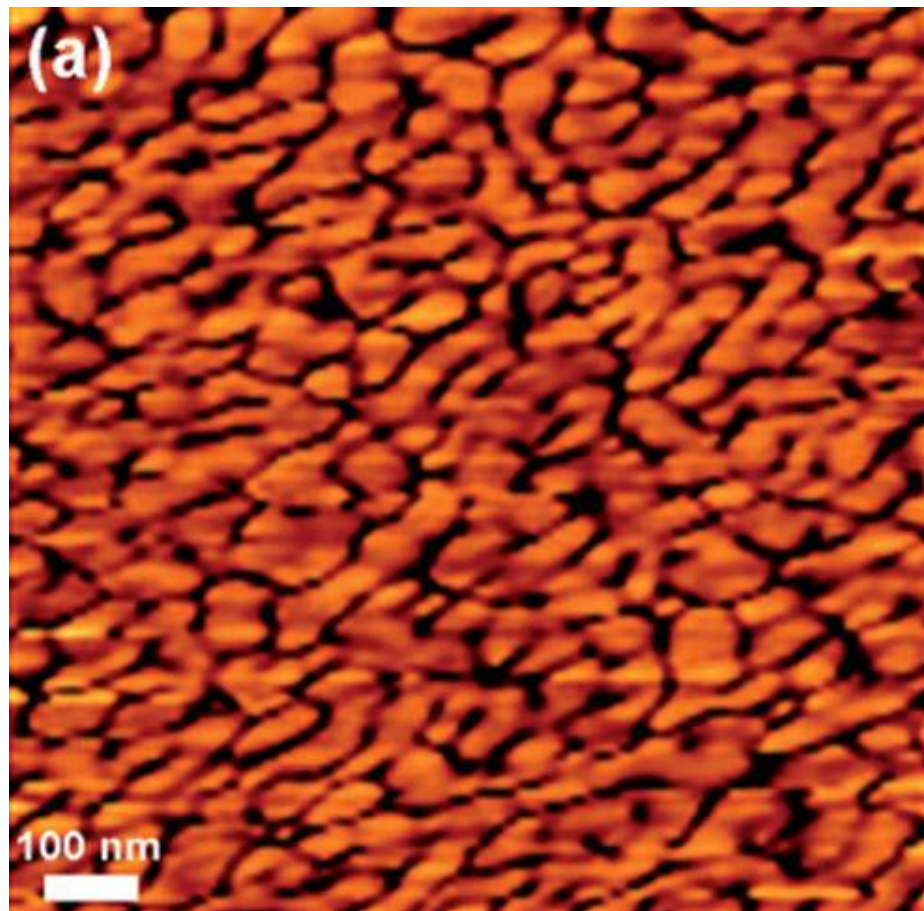
亲水嵌段



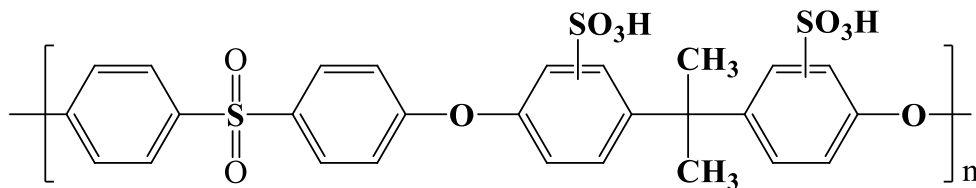
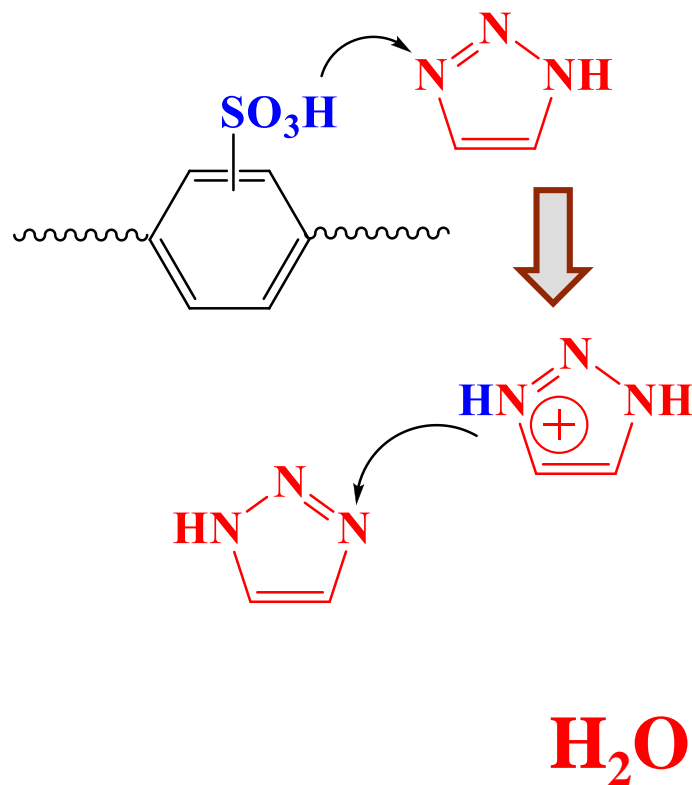
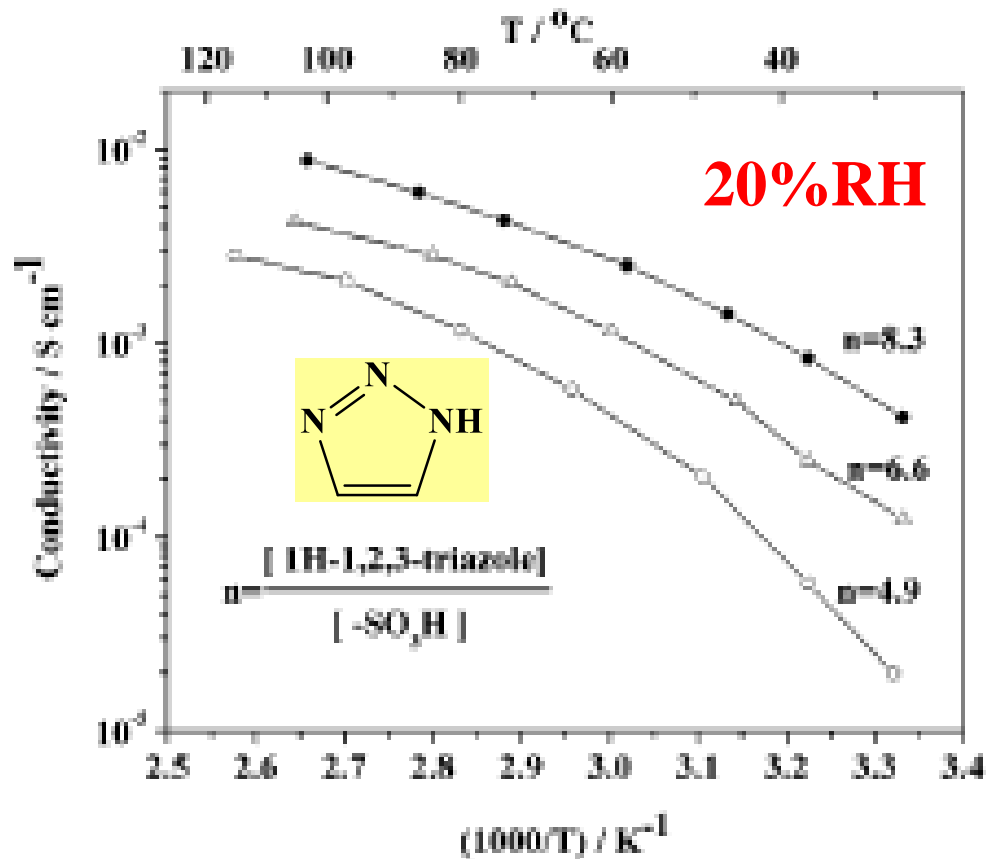
ABA 三嵌段共聚物



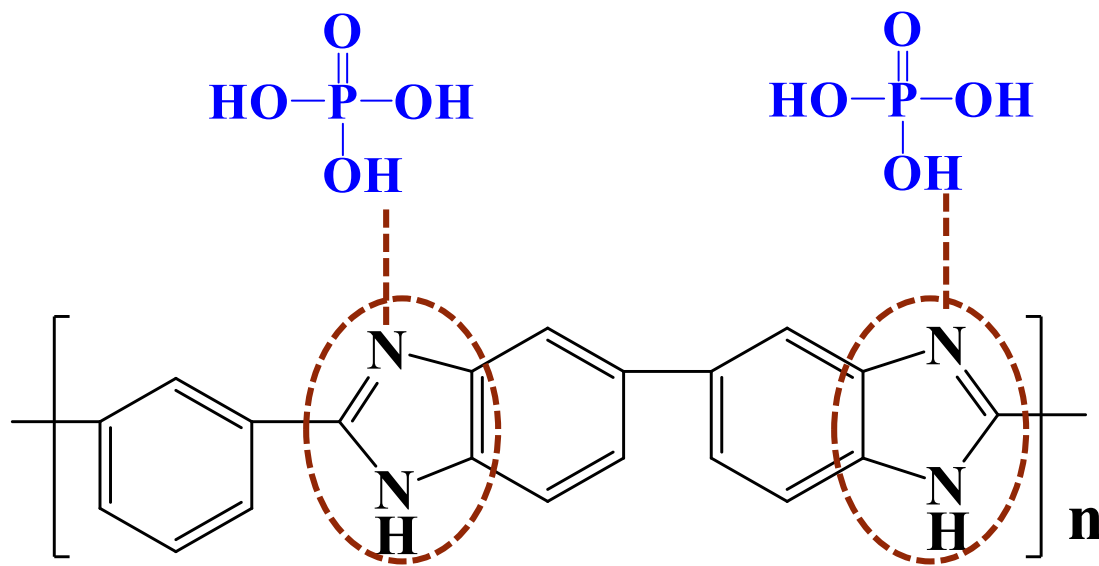
Energy Environ. Sci., 2012, 5, 5346–5355



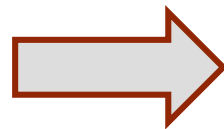
三唑/磺化聚硫醚砜



聚苯并咪唑 (Polybenzimidazole, PBI)



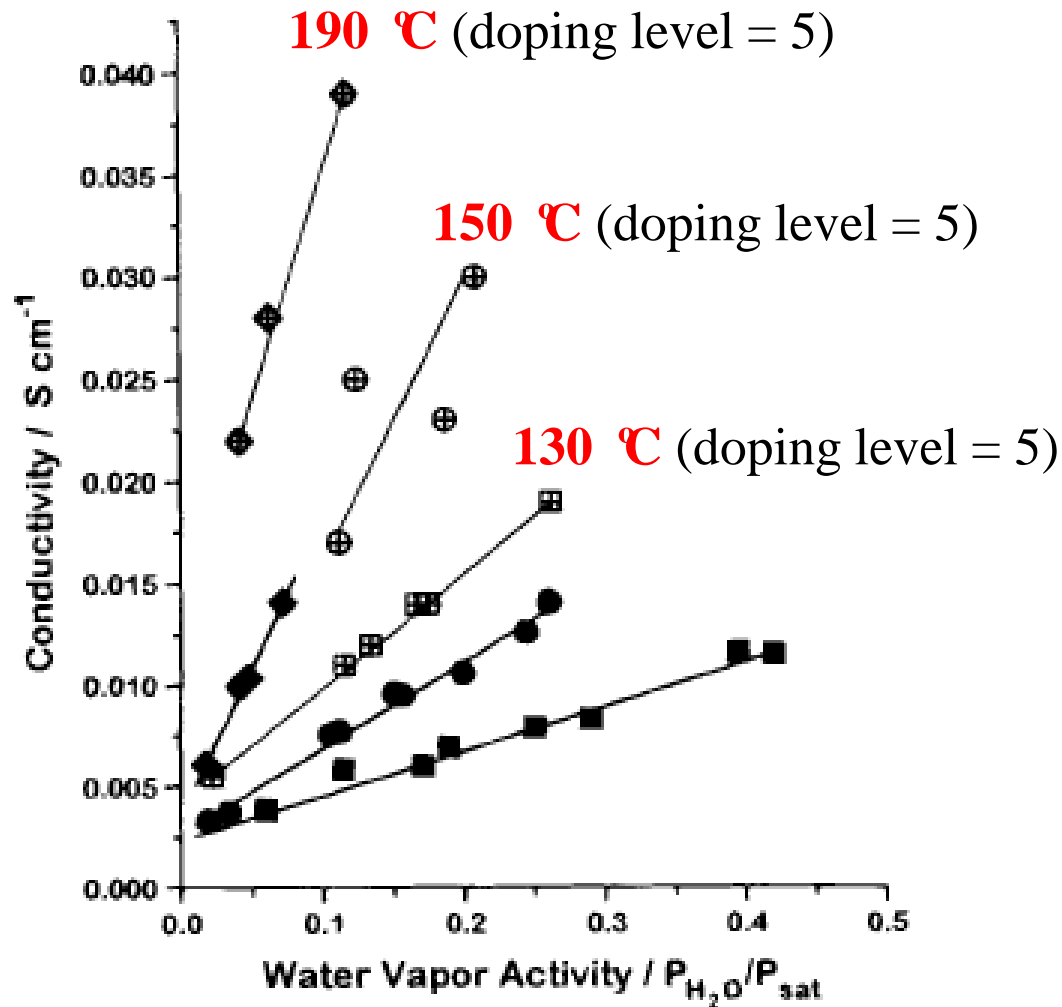
咪唑环
碱性



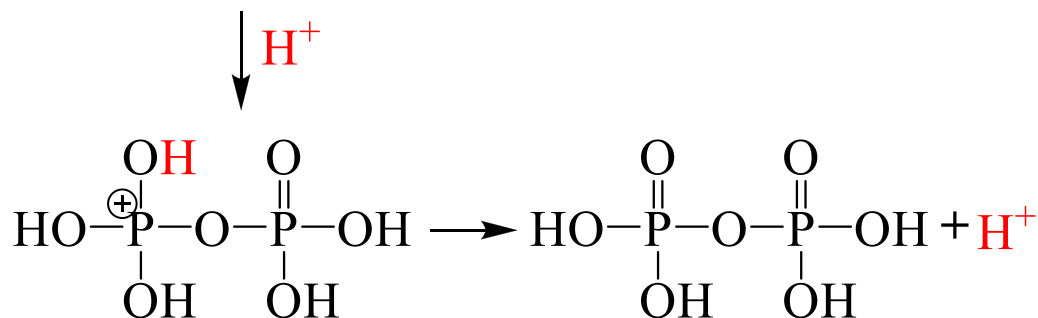
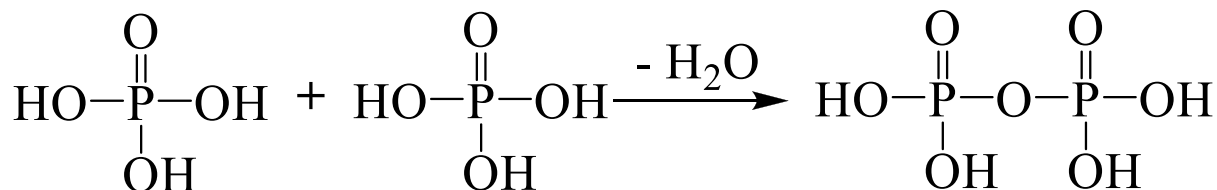
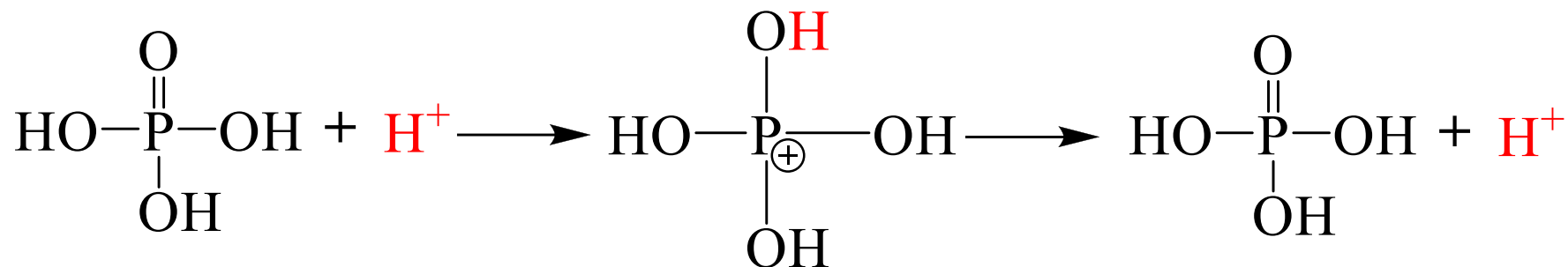
用酸掺杂

$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{PBI}$ 膜的质子导电率

Ref. M. Litt et al. J. Electrochem. Soc. 1995, 142, L121–L123.

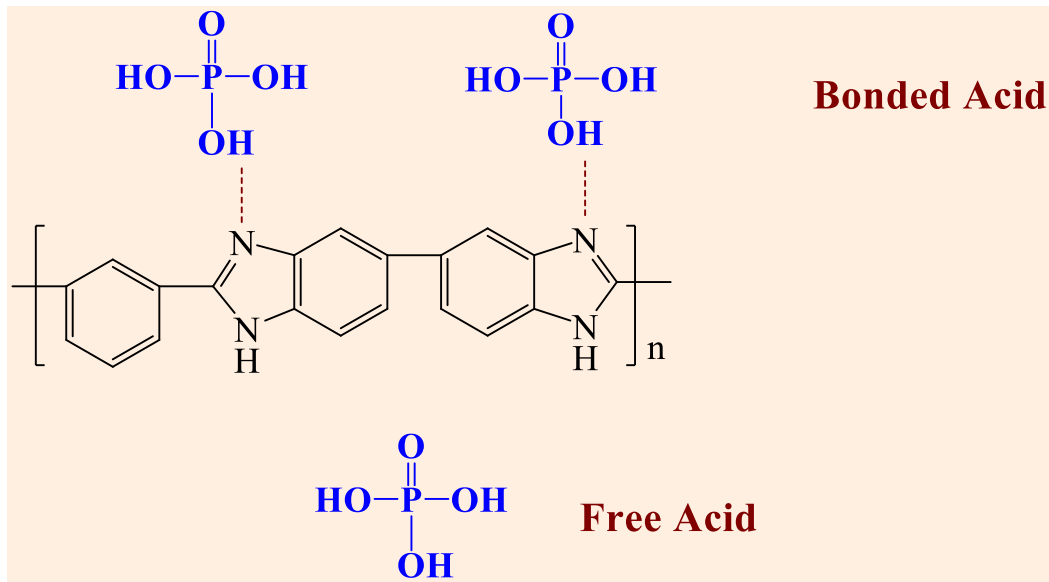


$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{PBI}$ 膜的质子传导机理



需要解决的问题

➤ 质子导电率与膜的机械强度之间的矛盾



➤ H_3PO_4 渗漏

- 如何提高质子交换膜在高温低湿条件下的质子导电率？
- 能否利用阴极反应产生的水来增加质子交换膜内的相对湿度（保水）从而提高质子交换膜在高温低湿条件下的质子导电率？
- 对于磷酸掺杂聚苯并咪唑类质子交换膜，如何解决磷酸的渗漏问题？

➤ 热稳定性

- ✓ 热分解
- ✓ 玻璃化转变温度

磺化芳烃聚合物基本上都具有良好的热稳定性，可以满足实际使用的要求

➤ 化学稳定性

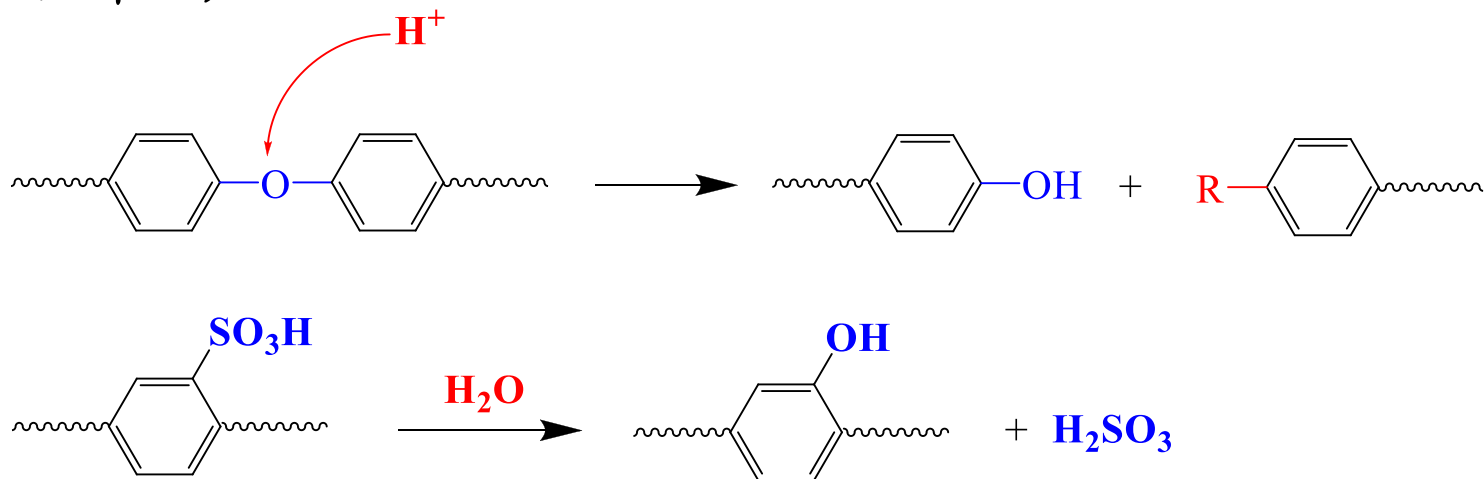
- ✓ 水解稳定性
- ✓ 抗自由基氧化稳定性

与全氟磺酸聚合物相比，芳香族碳氢聚合物的化学稳定性普遍较差，这是造成芳香族碳氢聚合物膜燃料电池寿命较短的根本原因

➤ 尺寸稳定性

抑制膜的溶胀率

✓ 水解反应：



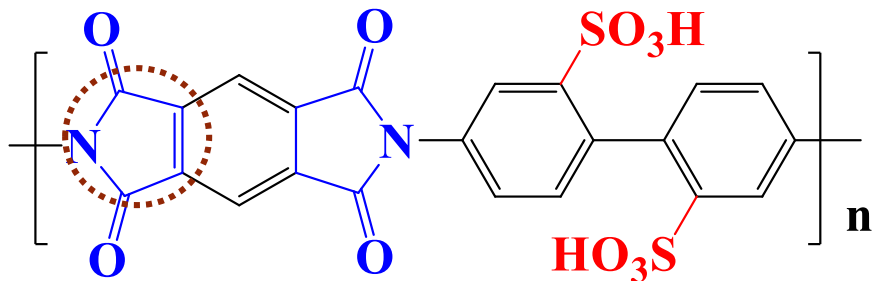
✓ 自由基氧化反应：



导致聚合物降解

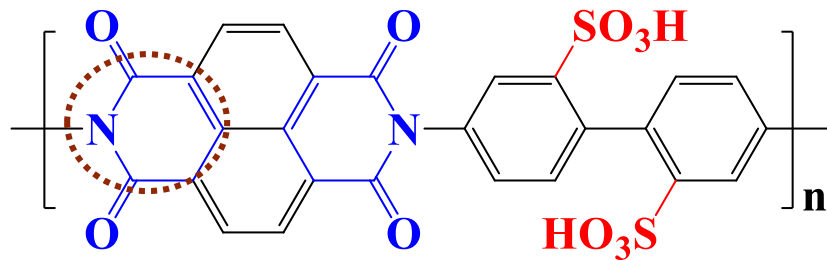
磺化聚酰亚胺的水解稳定性

水解稳定性



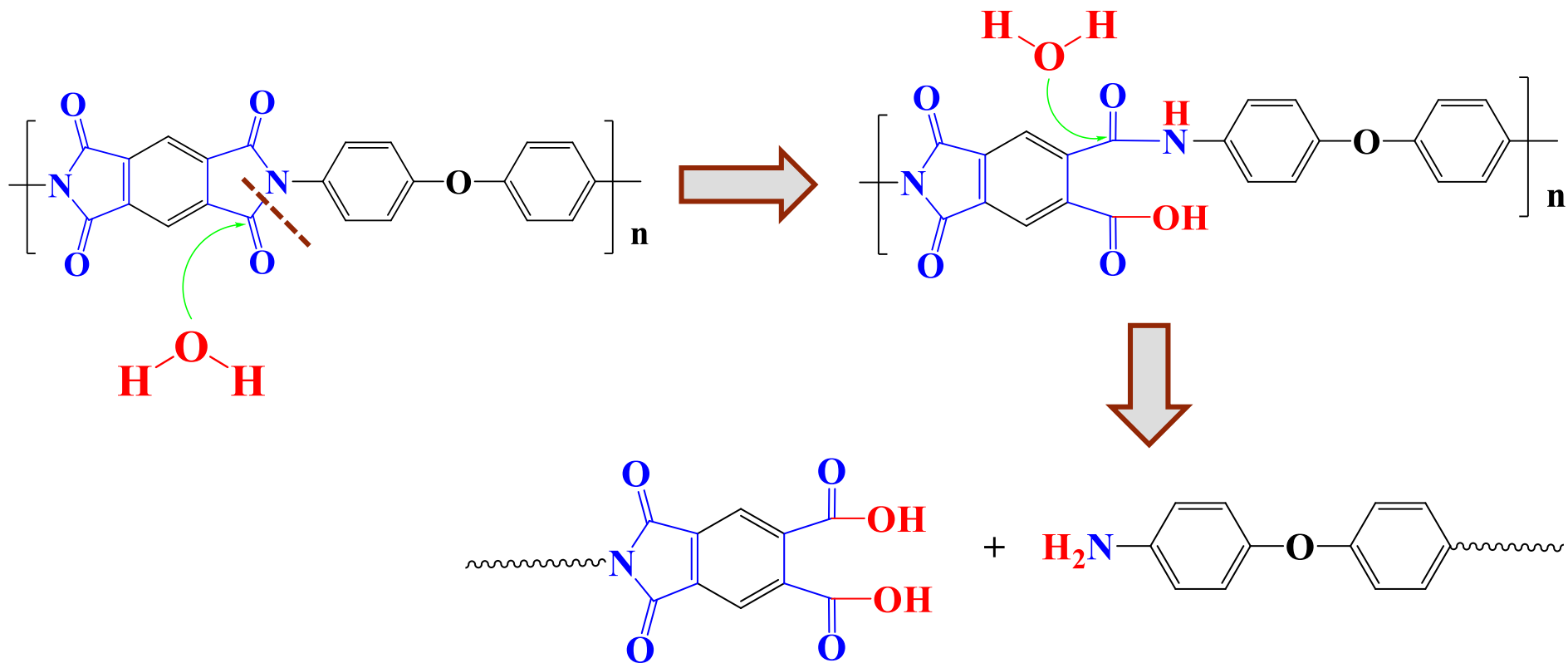
五元环型

<<

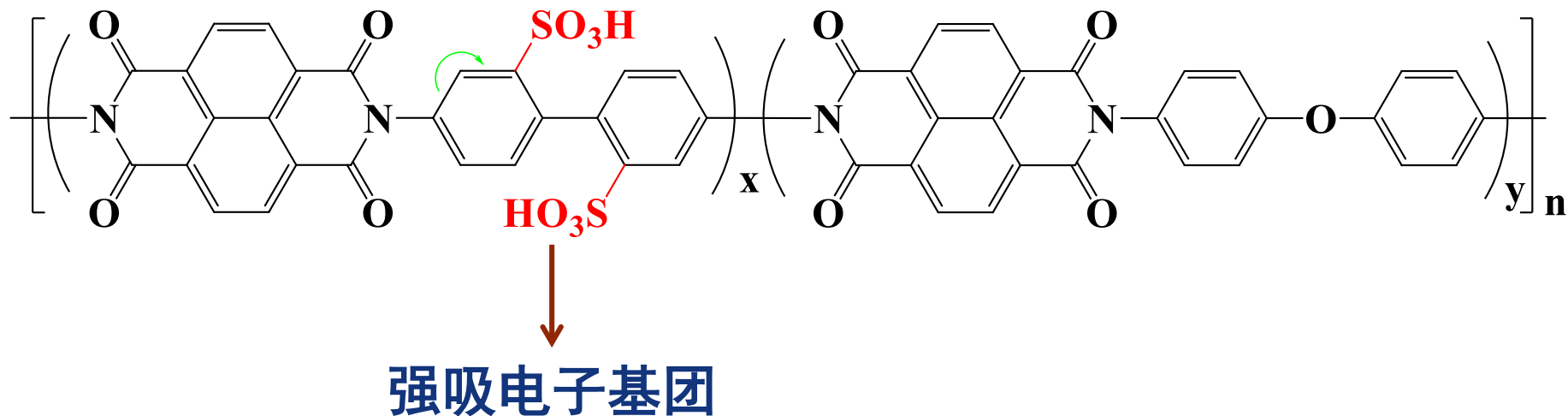


六元环型

亚胺环的水解反应

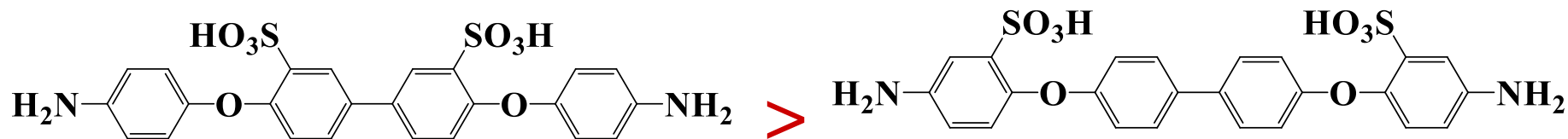


二胺结构-水解稳定性关系

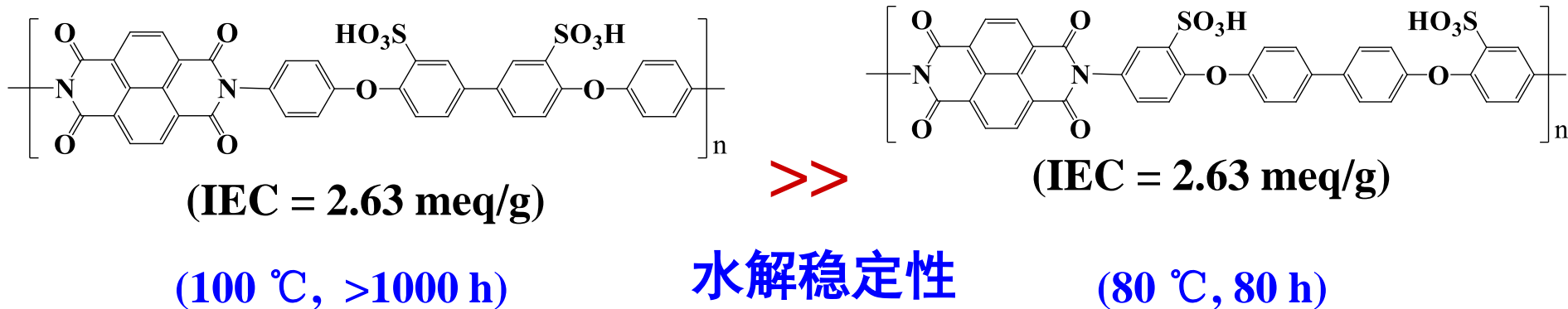


设想：提高氮原子的**推**电子（增加电子云密度）能力有可能显著提高磺化聚酰亚胺膜的水解稳定性。

二胺结构-水解稳定性关系

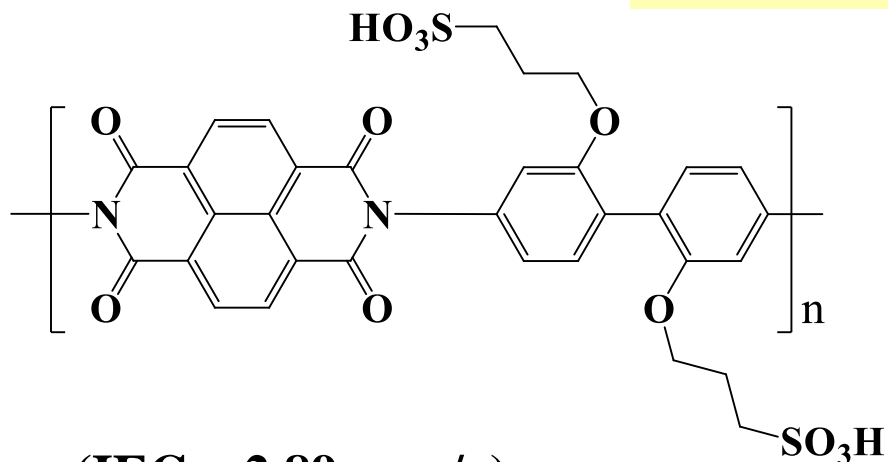
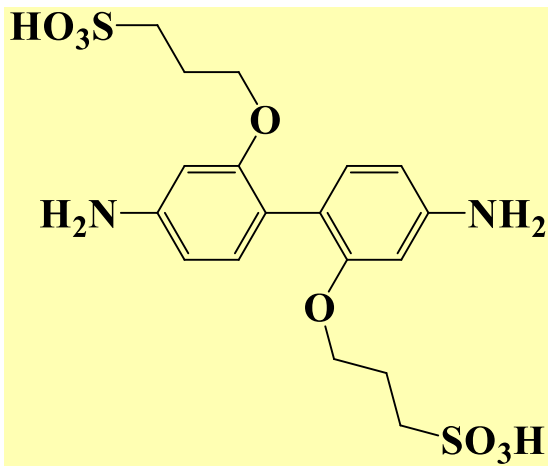


氮原子电子云密度



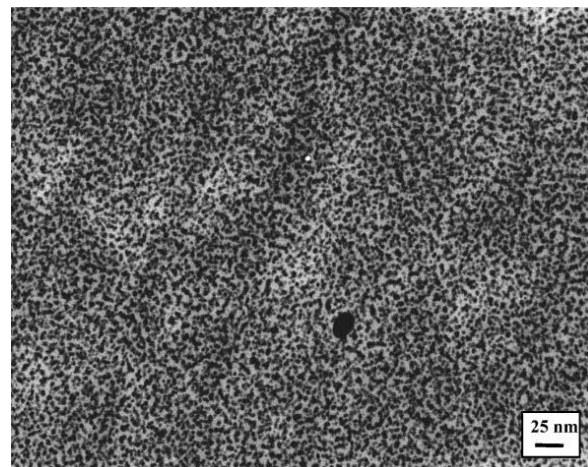
Ref. J. Fang et al. J. Power Sources **159**, 4-11 (2006).

侧链型磺化聚酰亚胺



(IEC = 2.89 meq/g)

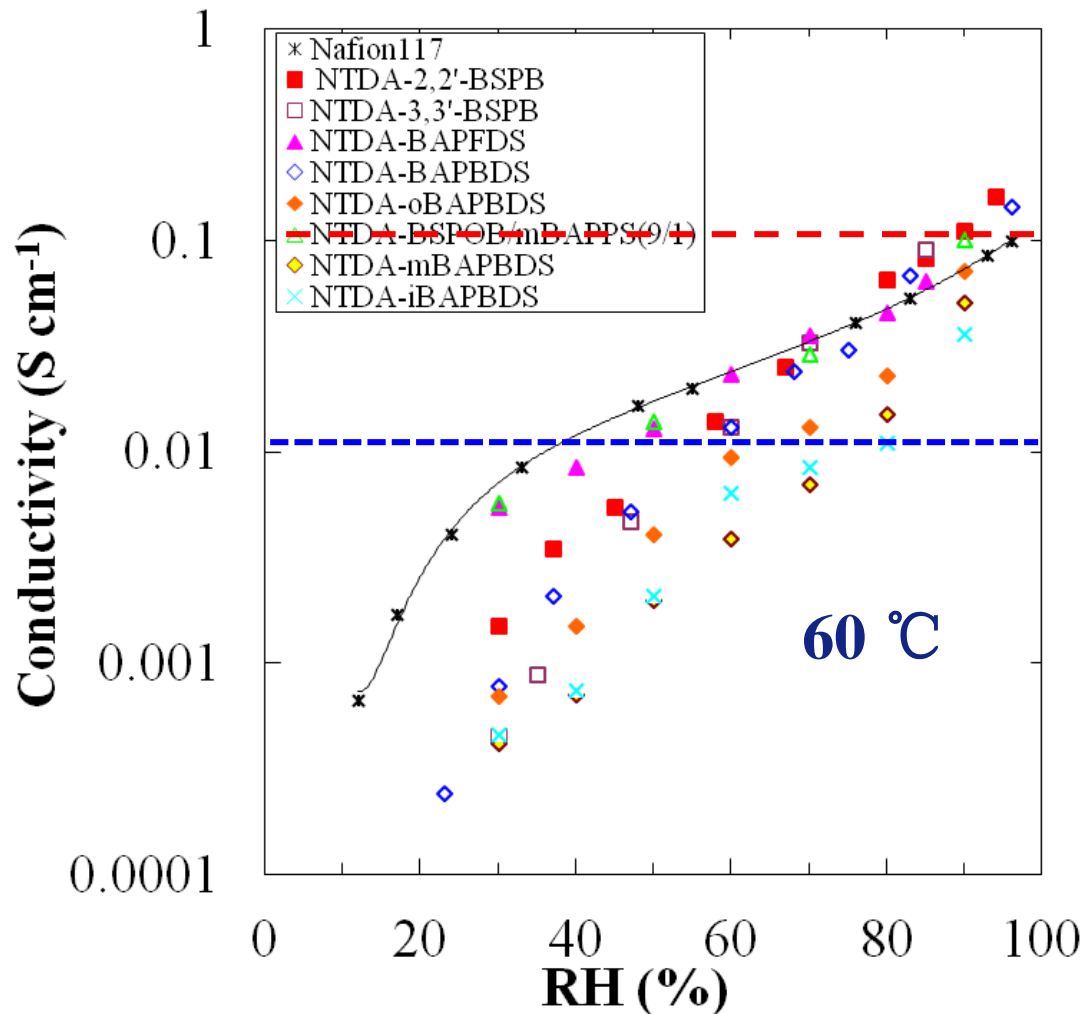
(100 °C, >2500 h)



Ref. Y. Yin et al., *J. Mater. Chem.*, **14**, 1062-1070 (2004).

挑战 (1)

- 磺化聚物质子交换膜在高温（110~130 °C）、低湿（<50%）条件下的质子导电率



➤ 长期使用稳定性

化学稳定性 (抗自由基氧化稳定性)

温度越高, 化学稳定性越差

燃料电池汽车:

稳态工作温度: $110\sim 130^{\circ}\text{C}$

➤ 电池寿命: >5000 小时

➤ 磷酸掺杂聚苯并咪唑

- ✓ 阻止/抑制磷酸渗漏
- ✓ 可以替代磷酸的新型电解质?

Pt/C, Pt-Ru/C

优点：催化活性高

缺点：价格昂贵、储量有限



- ✓ 在保证催化活性的前提下，降低Pt的用量
- ✓ 回收利用Pt
- ✓ 非Pt催化剂

~10 mg/cm²



~1 mg/cm²

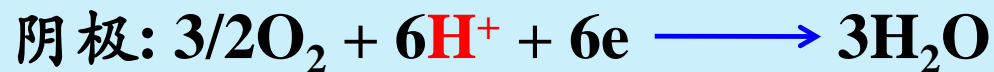
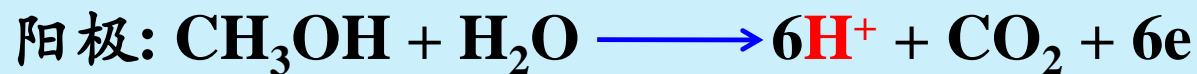
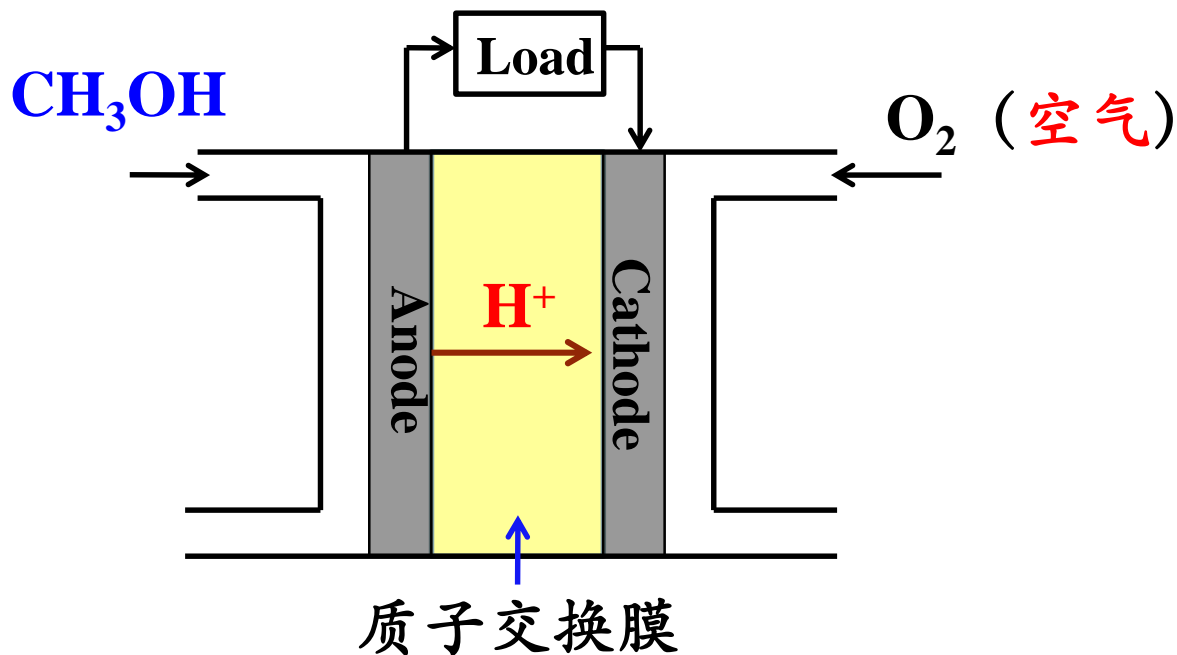


~0.15 mg/cm²

目标：~0.01 mg/cm²

(20 m²/辆车: 2g /辆车)

直接甲醇燃料电池 (DMFC)



直接甲醇燃料电池的特点

与氢燃料电池相比，直接甲醇燃料电池具有：

优点：甲醇在室温下为液体，便于运输、储存和使用

缺点：输出功率密度低、燃料（甲醇）透过率高、
寿命短（催化剂易中毒）

非常适合用作小型电子设备的电源！

➤ 质子交换膜：

在保证高质子导电率的前提下，降低甲醇透过率

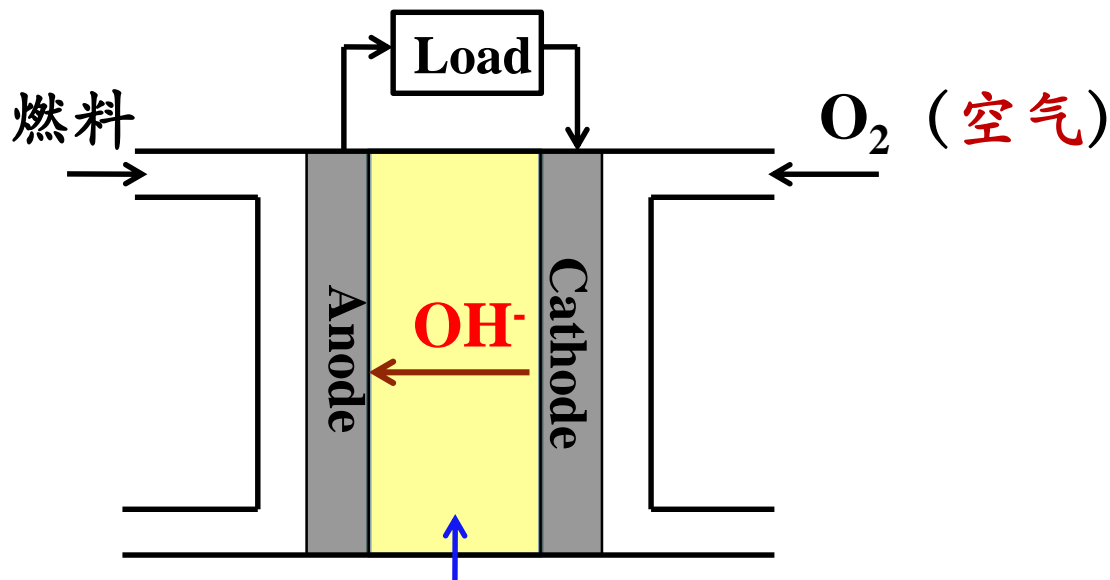
- ✓ 化学结构优化
- ✓ 化学交联

➤ 电极催化剂：

尽可能提高催化剂抗CO中毒的能力

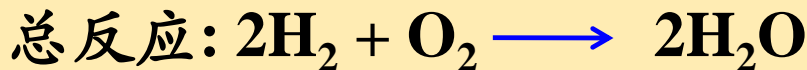
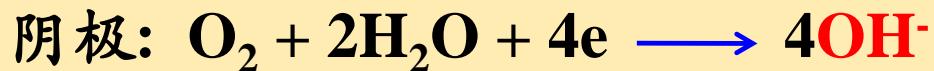


燃料: H_2 、 CH_3OH 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 等

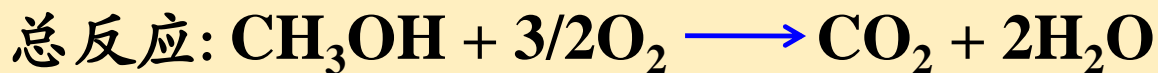
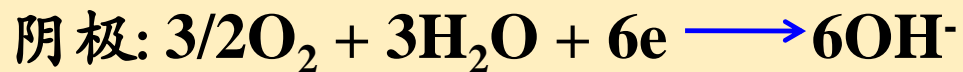
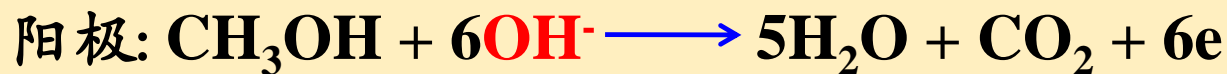


阴离子 (OH^-) 交换膜 —— 高分子电解质

电极反应:



电极反应：





➤ 与质子交换膜燃料电池相比，碱性阴离子交换膜燃料电池具有如下优点:

- ✓ 可以使用非贵金属催化剂 (Ni, Ag, etc.)
- ✓ 燃料透过率低 (甲醇等)
- ✓ 更快的甲醇氧化速率和 O_2 还原速率
- ✓ 更强的抗CO中毒能力
- ✓ 可以使用高浓度甲醇
- ✓ 更容易的水管理

➤ 与碱性燃料电池 (AFC) 相比，碱性阴离子交换膜燃料电池具有如下优点:

- ✓ 可以使用 H_2 、 CH_3OH 、 C_2H_5OH 等燃料和空气
- ✓ 无电解质渗漏问题



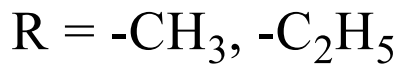
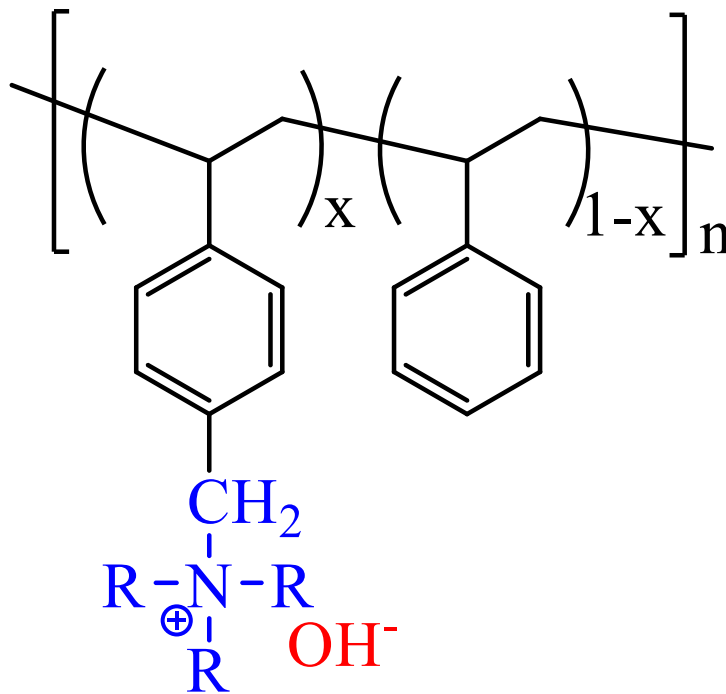
➤ 与质子交换膜燃料电池相比，碱性阴离子交换膜燃料电池具有如下缺点：

- 稳定性差 ($< 60\text{ }^{\circ}\text{C}$)
- 氢氧根传导率低 (cf. 质子传导率)

阴离子交换膜(AEM)的性能要求

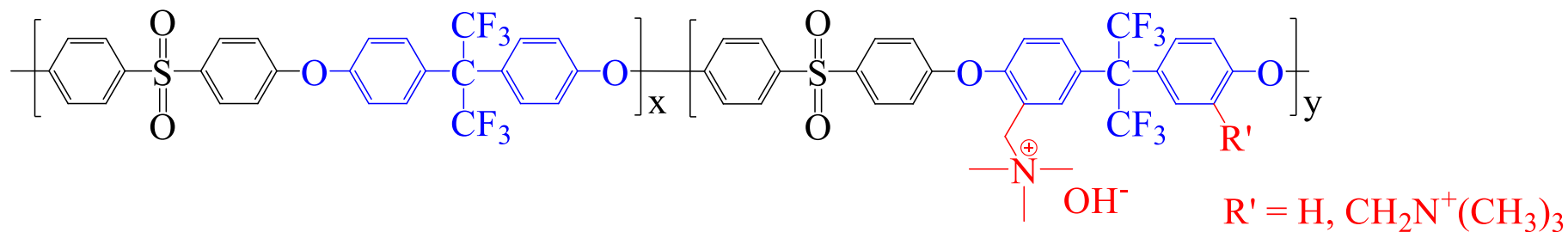


➤ 季铵化聚苯乙烯

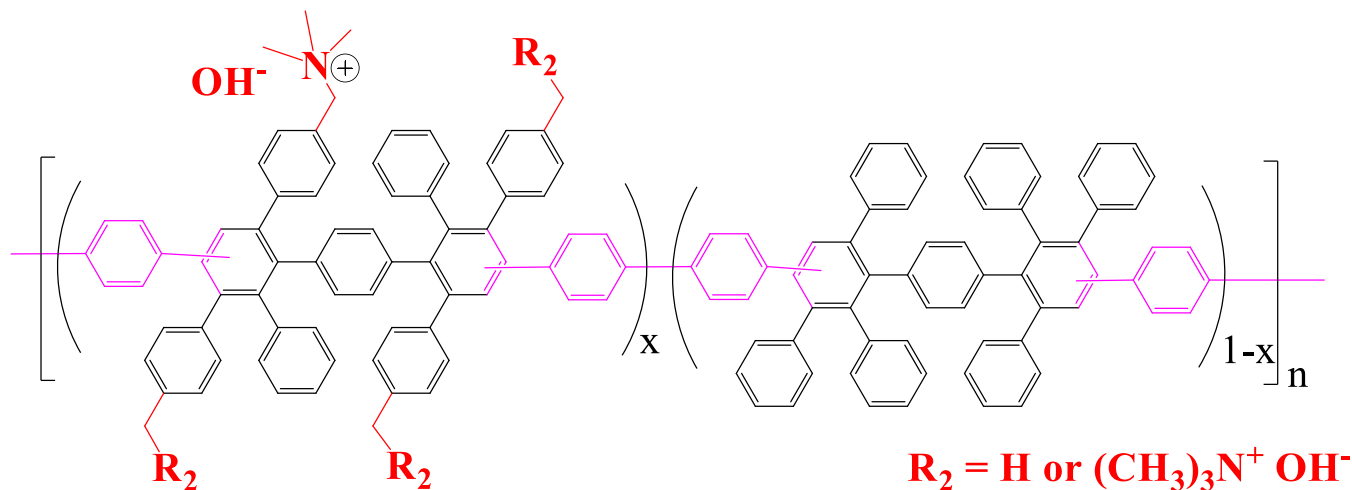


碱性阴离子交换膜 (AAEM)

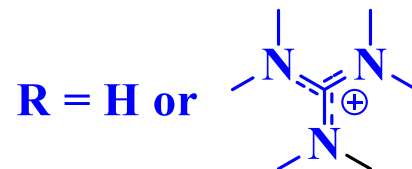
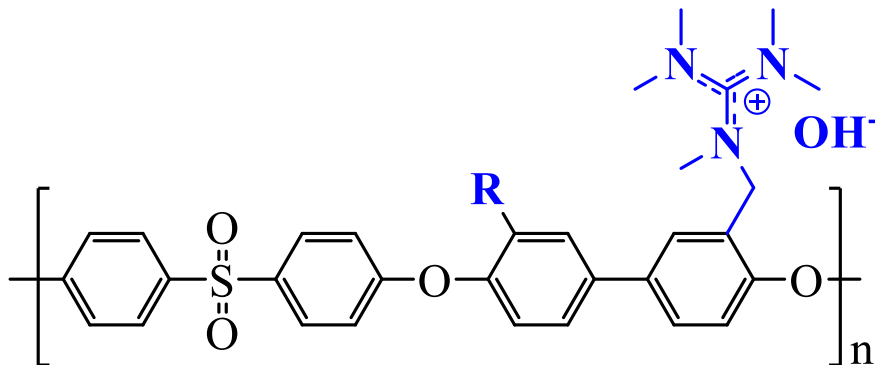
季铵化聚醚砜



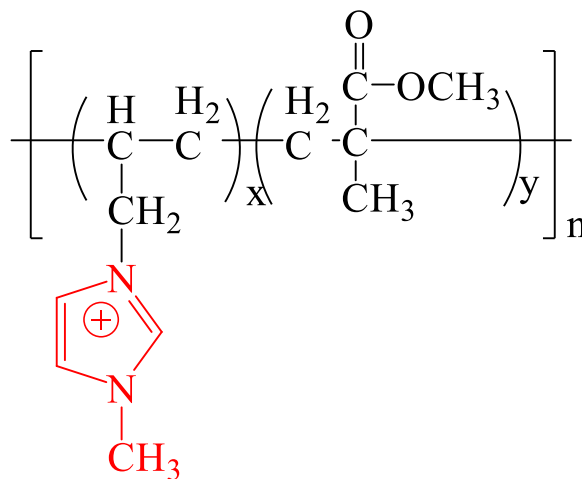
季铵化聚苯



➤ 胍盐 (Guanidinium) 聚合物

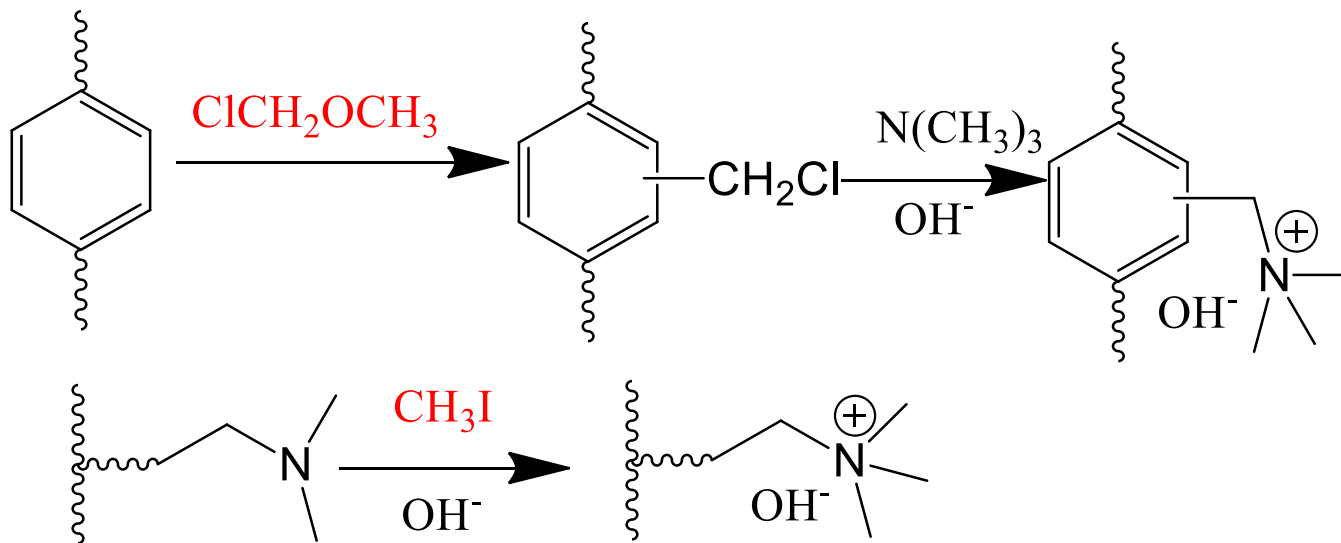


➤ 咪唑鎓盐 (Imidazolium) 聚合物



后季铵化:

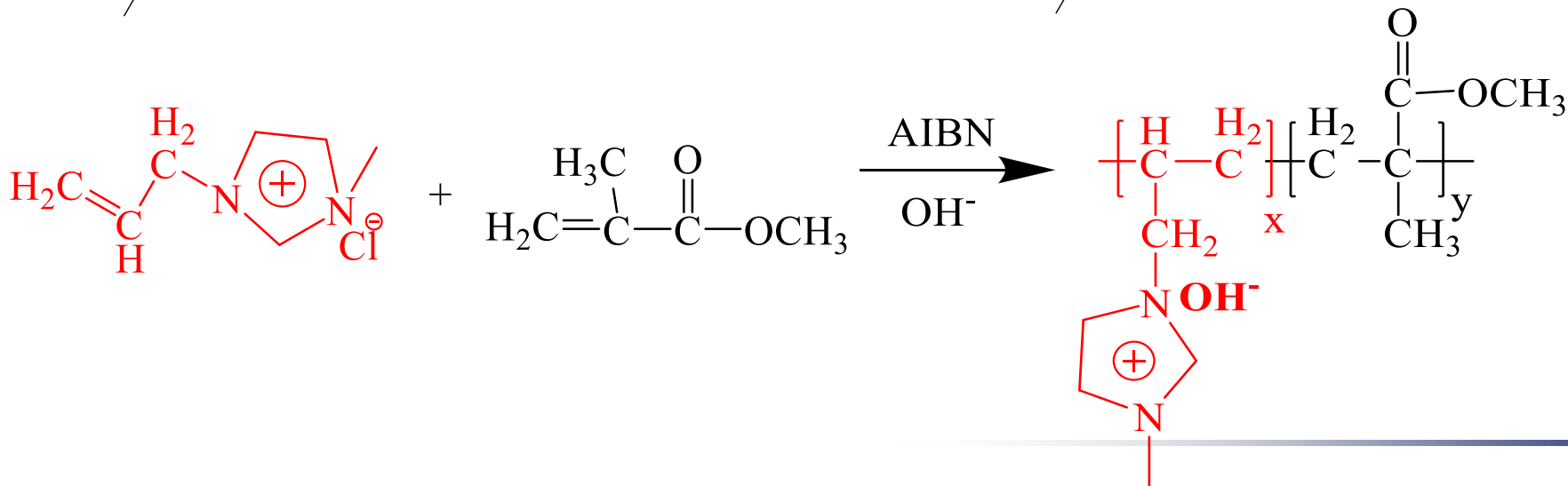
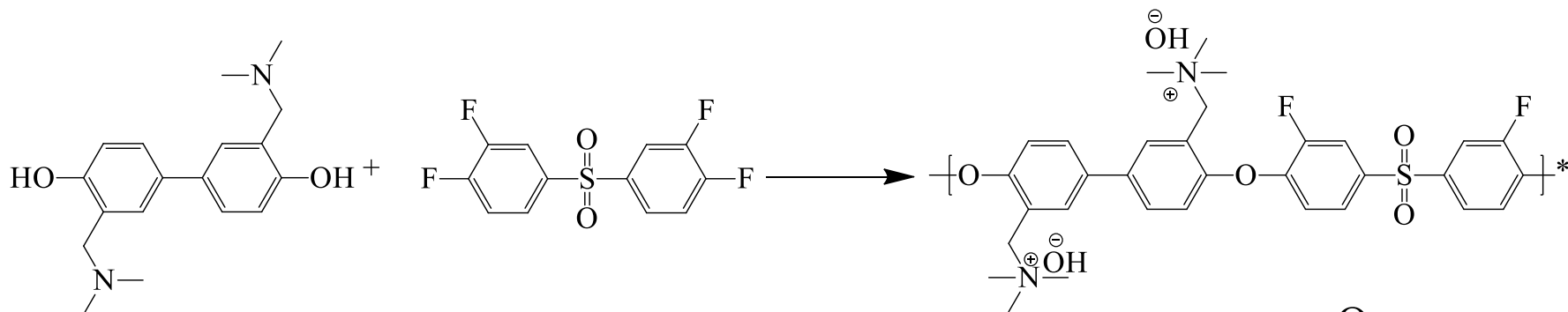
- 优点: 合成路线简单
- 缺点: 常使用剧毒物质、难以精确控制反应率



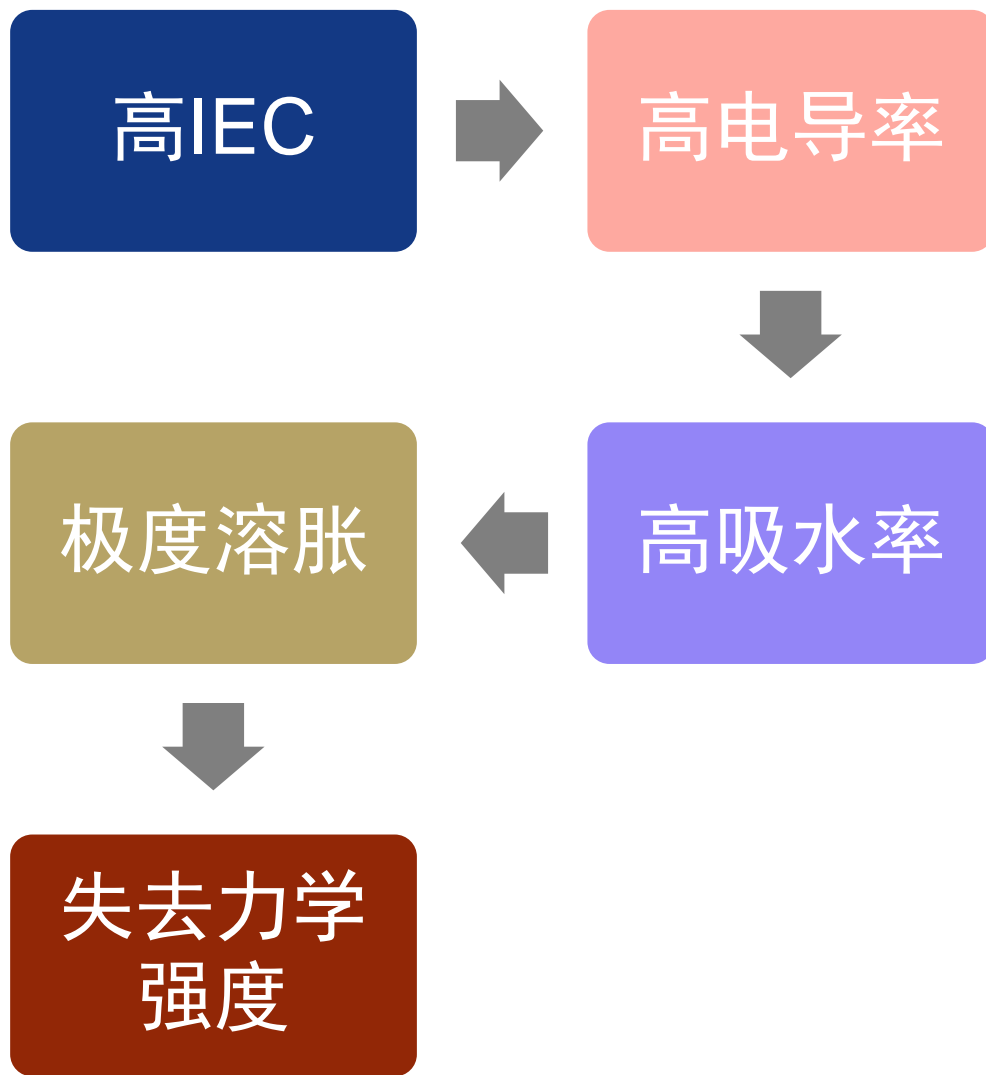
氯甲醚、碘甲烷剧毒

从单体出发：

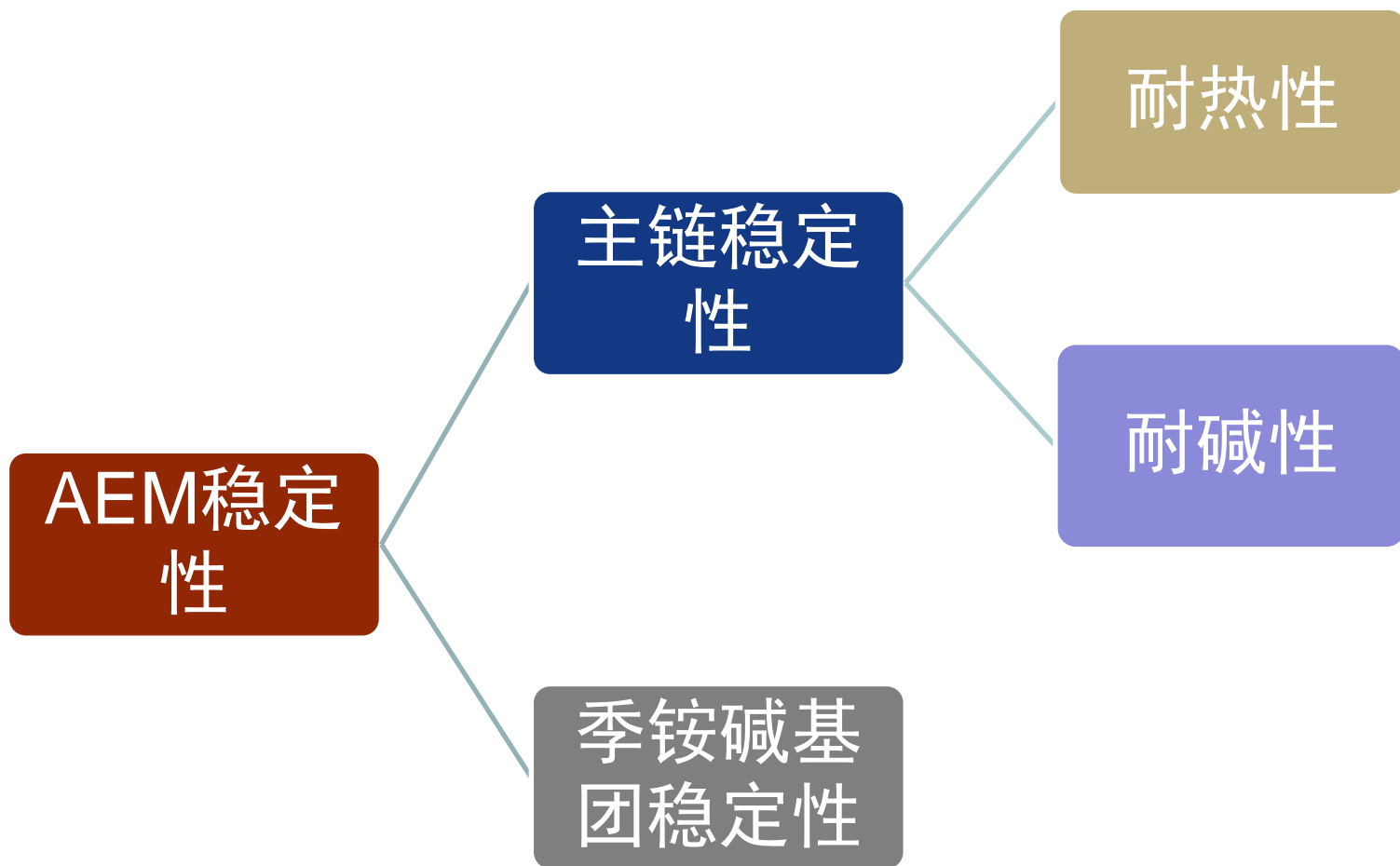
- 优点：反应路线绿色、环保
- 缺点：较难选择合适的聚合物



阴离子交换膜存在的问题 (一)



阴离子交换膜存在的问题（二）



1. 请说明氢能的主要制备（生产）方式及主要的储氢技术有哪些？
2. 质子交换膜燃料电池的特点和应用领域有哪些？

1. 质子交换膜须满足哪些性能要求？请分别予以说明。
2. 目前商业化质子交换膜主要是什么？它有何优点和缺点？
3. 研究中的质子交换膜主要有哪几类？