

直接甲醇燃料电池*

汪国雄 孙公权[†] 辛勤 衣宝廉

(中国科学院大连化学物理研究所 大连 116023)

摘要 文章简要介绍了直接甲醇燃料电池(DMFC)的主要特点、工作原理、应用前景、技术状态及其商业化面临的挑战. 开发能够提高甲醇氧化和氧还原动力学速率的低成本电催化剂, 制备具有高质子电导率、低甲醇渗透率的电解质膜, 实现高性能、长寿命的电极、膜电极制备技术以及系统集成技术的突破对 DMFC 商业化至关重要.

关键词 直接甲醇燃料电池(DMFC), 电催化剂, 膜电极(MEA), 系统集成

Direct methanol fuel cells

WANG Guo-Xiong SUN Gong-Quan[†] XIN Qin YI Bao-Lian

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract The characteristics, principle, prospective applications and commercial challenges of direct methanol fuel cells (DMFCs) are briefly reviewed. The current technological status and commercialization challenges are presented. The development of low-cost electrocatalysts to increase the rate of methanol oxidation and oxygen reduction, new polymer electrolyte membranes with high ionic conductivity and low methanol cross-over, the fabrication of membrane and electrode assemblies with high performance and a breakthrough in system integration are crucial to the commercialization of DMFCs.

Key words direct methanol fuel cell, electrocatalysts, membrane and electrode assembly, system integration

1 引言

直接甲醇燃料电池(DMFC)是将燃料(甲醇)和氧化剂(氧气或空气)的化学能直接转化为电能的一种发电装置. DMFC 研究始于 20 世纪 60 年代, Shell, Exxon 以及 Hitachi 等公司在该领域做了大量工作^[1]. 20 世纪 90 年代初, 由于全氟磺酸膜(Nafion[®])的成功应用, 电极性能大幅度提高, DMFC 的研究与开发引起了许多发达国家的关注. 美国喷气推进实验室(JPL)、Los Alamos 国家实验室(LANL)、西部保留地大学(CWRU)等单位在电催化剂、电解质膜和膜电极(MEA)、电池系统等方面的研究取得了可喜成就. 2001 年 5 月, 美国陆军研

究室(ARL)组织了由 22 个单位参加的技术合作联盟, 重点开发单兵作战武器电源的 DMFC. 2002 年 8 月, MTI Mirco Fuel Cells 公司展示了空气自呼吸(air-breathing)式用于 PDA、手机电源的 DMFC 样机. 2003 年 2 月, 美国总统布什试用该样机进行了长时间通话. 在 DMFC 作为笔记本电脑电源的研制方面, 日本 NEC 公司于 2003 年 9 月披露了总重约 900g、燃料容量为 300 ml 的样机, 连续工作 5 小时, 最大输出功率达 24 W, 输出电压为 12 V, 声称电池

* 国家高技术研究发展计划(批准号: 2003AA517040)资助项目; 国家自然科学基金(批准号: 20173060)资助项目; 中国科学院知识创新工程领域前沿项目(批准号: K2001D1, K2003D2) 2003-10-30 收到初稿, 2003-12-16 修回

[†] 通讯联系人. E-mail: gqsun@dicp.ac.cn

的性能为全球最高,产品期望在2004年商业化.此外,2003年8月,德国 Smart Fuel Cell(SFC)公司推出了世界上第一个面向终端用户的 DMFC 独立系统 SFC A25,使用 2.5 L 甲醇燃料可在全功率下工作 70—80 小时.此外,许多国际著名公司加入了 DMFC 研发的行列,如美国的 Intel, Motorola, Ball Aerospace, Lynntech, H Power, Giner Electrochemical Systems, 日本的 Hitachi, Toshiba, Sony, 韩国的 Samsung 等等,这无疑将大大加速 DMFC 的商业化进程.国内 DMFC 的研究始于 20 世纪 90 年代初,目前有 20 余个单位先后开展了 DMFC 研究工作,并取得了长足进展,但总体水平与国外先进水平相比仍有一定差距.

DMFC 技术之所以成为国际上研究与开发的热点,主要在于其广阔的应用前景.从技术层面上讲,DMFC 的研究和开发目前依然面临着以下挑战:即常温下燃料甲醇的电催化氧化速率较慢,贵金属电催化剂易被 CO 类中间产物毒化,电流密度较低;电池工作时甲醇和水从阳极至阴极的渗透率较高,致使电池性能下降,水热管理复杂,使用寿命尚不理想.

2 工作原理

直接甲醇燃料电池的工作原理如图 1 所示^[2]:

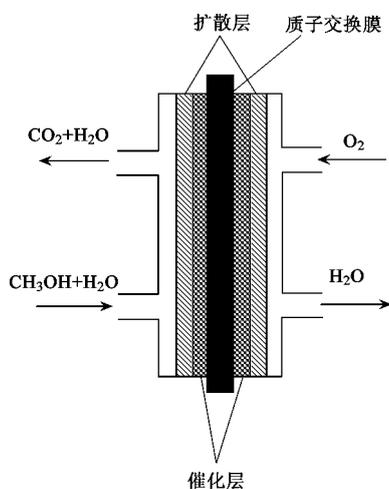
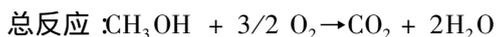
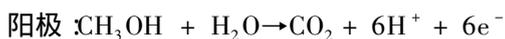


图 1 直接甲醇燃料电池工作原理



甲醇水溶液进入阳极催化层中,在电催化剂的

作用下发生电化学氧化,产生电子、质子和 CO_2 . 其中电子通过外电路传递到阴极, CO_2 从阳极出口排出,质子通过电解质膜迁移至阴极;在阴极区,氧气在电催化剂的作用下,与从阳极迁移过来的质子发生电化学还原反应生成水,产物水从阴极出口排出. 电池总反应的产物是 CO_2 和水. 在标准状态下,该电池的理论开路电压为 1.18V,但在实际工作中电池电压远远小于此值.

DMFC 具有许多优点,如燃料资源丰富,成本低廉,存储携带方便;与氢/氧质子交换膜燃料电池(PEMFC)相比,DMFC 不存在氢气的制备、储存、运输以及安全等问题;工作时燃料直接进料,无需外重整处理,结构简单,响应时间短,操作方便;与常规的二次电池相比,DMFC 的理论比能量密度高,约为 6000Wh/kg,而镍镉电池约为 40Wh/kg,镍氢电池约为 100Wh/kg,锂离子电池约为 600Wh/kg;

DMFC 的研究与开发目前主要集中在高效电催化剂、阻醇电解质膜等关键材料和新型电极、膜电极(MEA)的制备以及系统集成等核心技术方面.

3 关键材料与核心技术

3.1 电催化剂

电催化剂是 DMFC 的关键材料之一,直接影响阳极甲醇氧化和阴极氧还原速率,电池的工作性能和使用寿命等.

鉴于甲醇电化学氧化速率较慢和电催化剂易被甲醇氧化所产生的 CO 等中间体毒化等问题,加入某些助剂有利于提高甲醇电催化氧化活性. PtRu 是目前研究最广泛的阳极电催化剂体系,也是被英国 Johnson Matthey 公司认为性能最好的催化剂体系^[3],多组元体系也得到了一定的研究^[4].

由于甲醇从阳极至阴极的渗透率较高,阴极的混合电位效应致使电池的性能与稳定性受到严重影响. 阴极电催化剂的研究除了要考虑催化活性以外,还要考虑耐甲醇能力. 一般认为,当 Pt 粒子直径在 2.5—3.0nm 时,催化剂对氧电催化还原反应活性较高^[5],但是抗甲醇能力较差. 较为有效的方法是研制 Pt 基双组元或多组元催化剂^[6—9]. 此外,非贵金属催化剂,如过渡金属大环化合物、过渡金属氧化物、Chevrel 相的八面体过渡金属硫化物(M_6X_8 , M 为 Mo 等高价态的过渡金属, X 为 S, Se, Te 等硫族元素)以及吸附在活性炭上的无定型过渡金属硫化物等由于具有较强的抗甲醇性能而得到了广泛的研

究^[10]。

DMFC 电催化剂的制备技术对其催化活性、电子导电性、稳定性和使用寿命至关重要。目前使用较多的制备方法有胶体法、直接液相还原法、有机硼化合物液相还原法(也称为 Bönemann 法)、Adams 法、羰基化合物分解法、电化学还原沉积法和物理方法等^[11]。不同方法制备的电催化剂在化学组成、微区结构、晶面取向、金属粒径大小、孔隙率、催化活性、稳定性、制备过程、环境污染等方面有所不同。周振华等人综合了液相还原法制备过程简单和胶体法制备电催化剂粒径较小的优点,利用改进的乙二醇法,制备了在纳米尺度内,粒径大小可控、高分散的铂基电催化剂,表现了良好的催化活性、稳定性与使用寿命,该方法工艺简单、成本低廉、无污染^[12]。

近年来,催化化学、材料科学、分子科学的发展为解决上述问题提供了有利契机。分子设计、组合化学、谱学技术等应用,为开发新型的、可改善低温醇类燃料阳极氧化动力学过程并抑制电极催化剂毒化的阳极催化剂和耐甲醇阴极催化剂材料提供了有力的技术支持。

3.2 电解质膜

电解质膜也是 DMFC 的关键材料之一。目前采用的电解质膜主要是美国 Du Pont 公司生产的全氟磺酸膜 Nafion 系列,该膜具有良好的质子电导率、耐酸碱性、化学稳定性、机械强度和使用寿命,是 H₂/O₂ 质子交换膜燃料电池(PEMFC)和 DMFC 使用的主导电解质膜。然而,在 DMFC 中由于甲醇和水具有相似的分子结构和物理性质,Nafion 膜对甲醇和水的浓差扩散和电迁移扩散选择性较低,甲醇从阳极至阴极的渗透率较大,通常在开路条件下,能造成相当于 100 mA/cm² 的电流损失,降低了电池性能和燃料利用率。此外,该膜在水溶液中溶胀率较高,价格较贵。

为了克服上述缺点,国际上投入了大量人力、财力研究开发复合膜和新型电解质膜材料。如美国的 Gore 膜,日本的 Flemion 膜和 Aciplex 膜,美国的聚苯并咪唑(PBI)膜和德国 Kerres 等人开发的酸碱交联膜等相继问世。

复合电解质膜近年报道较多。美国 Gore Associates 公司研制了以聚四氟乙烯为骨架的 Nafion 复合膜^[13];美国 Du Pont 公司研制了至少由两层不同 EW 值(每摩尔磺酸根基团所含干树脂的重量)树脂制备的复合膜,高 EW 值的一层(甲醇渗透率低、质子导电率低)靠近 DMFC 阳极一侧,低 EW 值的一

层(甲醇渗透率高、质子导电率高)靠近 DMFC 阴极一侧,该复合膜用于 DMFC,电流效率得到显著提高^[14]。Deluga 等人通过磺化聚苯并咪唑(PBI)制备了 SPBI,然后将 SPBI 附加在 Nafion 膜上制成复合膜,这样既保持了较高的电导率,又降低了甲醇渗透率^[15]。Kim 等人制备了 Pd 浸渍的复合 Nafion 膜,其质子电导率略有降低,但甲醇渗透量与 Nafion 膜相比降低了一个数量级,提高了在较高甲醇浓度下的单电池性能^[16]。Antonucci 等人将具有高吸水能力的 SiO₂ 与 Nafion 树脂共混制膜^[17];Jung 等人采用水解凝胶方法将 SiO₂ 浸入 Nafion 膜中^[18],这两种方法制得的有机/无机共混膜降低了甲醇渗透率,提高了在较高工作温度下的稳定性。Wang 等人制备了磷酸掺杂的 PBI 膜,这种膜具有可在低水蒸气压下传导质子,水的电迁移系数(每摩尔质子所结合的水分子数)接近零,以及可在较高的温度(150—200℃)下工作等优点^[19],但是这种膜存在低温时质子传导率较低,机械强度较差,电池运行过程中 H₃PO₄ 流失以及 PBI 在电池工作条件下的稳定性等问题。

此外,聚醚醚酮(PEEK)、聚醚砜(PES)、聚砜(PS)、聚酰亚胺(PI)和聚磷腈(POP)等具有良好的热稳定性和机械强度的聚合物,通过磺化引入磺酸根基团用作固体电解质以及离子液体用作电解质的研究也有很多报道^[20]。

3.3 膜电极(MEA)制备

膜电极(MEA)是 DMFC 的核心部件。DMFC 多孔扩散电极通常是由碳纸或碳布组成的扩散层和电催化剂、质子导体、粘结剂等组成的催化层构成(碳纸或碳布经过炭粉和粘结剂整平处理),其性能很大程度上取决于制备工艺。目前,报道的 MEA 制备方法主要有涂膏法、薄层法、电化学沉积法、化学沉积法、真空溅射法等^[21],其中美国 LANL 开发的薄层电极制备工艺具有一定代表性。该工艺制备的 DMFC 膜电极,电极催化剂负载量为:阳极约 2.2mg/cm²PtRuO_x,阴极约 2.3mg/cm²Pt 黑,在 130℃和 0.5 MPa 氧气下,性能达到 400mW/cm²;在 110℃和 0.3 MPa 空气下,性能达到 250mW/cm²^[22]。

MEA 的微观结构对其性能、稳定性、使用寿命起决定性作用。目前 DMFC 膜电极还存在电极催化剂负载量较高和催化剂利用率较低等问题。将 Nafion 聚合物均匀地分布在贵金属纳米粒子附近的炭表面上,以形成较多的三相反应区,增加微孔的孔径或者减小 Nafion 胶束的大小,可提高电极贵金属利用率,降低其负载量。中国科学院大连化学物理研究

所最近开发成功关键组分具有一定取向的 MEA, 尤其是它在微尺度范围内的有序化, 使电子、质子、反应物、产物、中间体等传输、迁移得以明显改善, 电极性能大幅度提高。

此外, DMFC 工作时, 阴极区水量不断增加, 如: 阴极氧气发生电化学还原反应生成的水, 从阳极渗透到阴极的甲醇发生化学反应生成的水, 以及阳极燃料中的水通过浓差扩散和电迁移作用迁移至阴极区的水, 电极有效三相界面逐渐减少, 而且空气中的 N_2 滞留在电极的微孔中, 这些都阻碍了氧气向催化层的扩散, 增加了传质极化, 电池性能受到严重影响。文献[23—26]还报道了以下研究工作: 通过在阴极催化层中加入聚四氟乙烯(PTFE)浸渍过的炭粉或者造孔剂(如 $(NH_4)_2CO_3$ 等) 增加电极的疏水性和气体通道, 在 150—180℃ 下, 对催化层中的 Nafion 进行热处理, 使部分磺酸基团降解以提高其疏水性, 制备具有微孔梯度分布的阴极, 来降低空气中氧气的传质阻力。

MEA 的稳定性与使用寿命对 DMFC 的实际应用意义重大。影响 MEA 稳定性的因素较多, 如催化剂、电解质膜材料的性能、电极结构、工作环境、水热管理等等。

3.4 系统集成

电子产品的多功能化、小型化和智能化是当今世界技术发展的大趋势, 其电源则是电子产品的重要组成部分。DMFC 用于电子产品或 MEMS 器件的微电源, 体积和重量是有一定限制的, 系统集成无疑是 DMFC 研制的核心技术之一。DMFC 的系统集成涉及微系统的设计、封装、优化, 系统内质量传输、迁移, 化学反应, 水热管理, 物料平衡等动态诊断、控制、优化等技术。

DMFC 系统集成除了电池本身集成外, 还涉及微型泵、微型阀、微型扇、微型 DC/DC 转换器、微型传感器等微型部件的集成, 这对制造技术提出了更高的要求。MEMS 是近年来最重要的制造技术之一, MEMS 技术的引入, 可使电池结构紧密合理, 系统尺寸和质量全面减小。美国 Motorola 公司利用 MEMS 技术开发微型 DMFC 系统, 用于手机、个人掌上电脑以及笔记本电脑等可移动电源, 锂离子电池充电器。他们使用多层陶瓷结构, 将甲醇浓度传感器、气液分离器、微型泵以及电子控制和转换单元植入多孔陶瓷结构中, 设计开发出面积为 $5\text{ cm} \times 10\text{ cm}$, 厚 0.5 cm (不含电子控制单元和燃料储罐) 的平板式 DMFC 电池组, 整个系统净输出功率达到 100 mW ,

连续工作一星期, 性能未见明显下降。美国 CWRU, Standford 和 Minnesota 大学先后开展了基于 MEMS 技术的 DMFC 研究。MTI Mirco Fuel Cells 公司更倾向于使用相对简单的被动型水管理技术, 不使用泵和配管, 采用多孔材料通过类似毛细管现象的原理, 将空气电极生成的水用来稀释高浓度甲醇燃料, 此技术已经成功地应用于手机的空气自呼吸 DMFC 系统。

4 商业化前景与技术挑战

DMFC 潜在的应用前景, 可能主要集中在分散电源(偏远地区小型分散电源、家庭不间断电源), 移动电源(国防通讯移动电源、单兵作战武器电源、车载武器电源、电动摩托车或助动车等移动电源), 电子产品电源(手机、PDA、摄像机、笔记本电脑等电源), MEMS 器件微电源以及传感器件等领域。DMFC 的商业化受许多因素影响, 诸如技术成熟程度、国家政策导向、研发资金投入、市场需求、制造成本等等。

尽管目前世界上有许多公司声称其产品(如以 DMFC 为电源的手机、笔记本电脑、PDA、充电器等) 将于 2004 年或 2005 年商业化, 但就技术而言, 目前仍有很多挑战, 如(1)活性高、稳定性好、使用寿命长、成本低、抗 CO 等中间体毒化的阳极电催化剂和耐甲醇阴极电催化剂材料的开发(2)质子电导率高、甲醇渗透率低、化学稳定性好、机械强度适中、价格易被市场接受的阻醇电解质膜材料的开发(3)高性能、长寿命电极、MEA 和电池组制备技术的改善(4)DMFC 系统集成与微型化技术的突破等。这些因素可能直接影响 DMFC 产品的商业化进程。尽管如此, 近几年 DMFC 的快速发展预示着 DMFC 商业化的历史时刻必将到来。

参 考 文 献

- [1] Arico A S, Srinivasan S, Antonucci V. Fuel Cells, 2001, 1: 1
- [2] 衣宝廉. 燃料电池——原理、技术、应用, 北京: 化学工业出版社, 2003. 219[Yi B L. Fuel Cells-principle, Technology and Applications. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 219 (in Chinese)]
- [3] Hogarth M P, Ralph T R. Platinum Metals Rev., 2002, 40: 146
- [4] Reddington E, Sapienza A, Gurau B *et al.* Science, 1998, 280: 1735
- [5] Takasu Y, Iwazaki T, Sugimoto W *et al.* Electrochem. Comm., 2000, 2: 671

- [6] Mukerjee S , Srinivasan S , J. Electroanal. Chem. , 1993 , 357 , 201
- [7] Freund A , Lang J , Lehmann T *et al.* Catal. Today , 1996 , 29 279
- [8] Poirier J A , Stoner G E. J. Electrochem. Soc. , 1995 , 142 : 1127
- [9] Uribe F A , Zawodzinski Jr T A. Electrochem. Acta , 2002 , 47 3799
- [10] 周卫江. 低温直接醇类燃料电池阳极催化剂研制. 博士学位论文. 中国科学院大连化学物理研究所 2003. 27 [Zhou W J. Research on the anode catalysts for low-temperature direct alcohol fuel cells. Dissertation for Ph. D. Dalian Institute of Chemical Physics , Chinese Academy of Sciences , 2003. 27 (in Chinese)]
- [11] 周振华. 直接甲醇燃料电池 高分散高负载铂基电催化剂的制备规律研究. 博士学位论文. 中国科学院大连化学物理研究所 2003. 15 [Zhou Z H. Direct methanol fuel cell : studies on the preparation of highly dispersed Pt based electrocatalysts with high loading. Dissertation for Ph. D. Dalian Institute of Chemical Physics , Chinese Academy of Sciences , 2003. 15 (in Chinese)]
- [12] Zhou Z H , Wang S L , Zhou W J *et al.* Chem. Comm. , 2003 , 3 394
- [13] Verbrugge M W , Hill R F , Schneider E W. AIChE Journal , 1992 , 38 93
- [14] Cropley C C , Laconti A B , Kosek J A *et al.* WO 9714189
- [15] Deluga G A *et al.* In : Annu. Battery Conf. Appl. Adv. , 15th. New York : Institute of Electrical and Electronics Engineers , 2000 , 51—53
- [16] Kim Y M , Park K W , Choi J H *et al.* Electrochem. Comm. , 2003 , 5 571
- [17] Antonucci P L , Arico A S , Creti P *et al.* Solid State Ionics , 1999 , 125 #31
- [18] Jung D H , Cho S Y , Peck D H *et al.* J. Power Sources , 2002 , 106 :173
- [19] Wang J T , Wainright J S , Savinell R F *et al.* J. Applied Electrochemistry , 1996 , 26 751
- [20] 于景荣. 质子交换膜与 MEMS 微型燃料电池的研究. 博士学位论文. 中国科学院大连化学物理研究所 2003. 15 [Yu J R. Study on proton exchange membranes and micro fuel cells based on MEMS. Dissertation for Ph. D. Dalian Institute of Chemical Physics , Chinese Academy of Sciences , 2003. 15 (in Chinese)]
- [21] 邵志刚. 质子交换膜电极三合一组件制备、优化及应用. 博士学位论文. 中国科学院大连化学物理研究所 2000. 6 [Shao Z G. Proton exchange membrane & electrode assemblies : preparation , optimization and applications. Dissertation for Ph. D. Dalian Institute of Chemical Physics , Chinese Academy of Sciences , 2000. 6 (in Chinese)]
- [22] Ren X M , Wilson M S , Gottesfeld S. J. Electrochem. Soc. , 1996 , 143 :L12
- [22] Middelmann E. Fuel Cells Bulletin , 2002 , 11 9
- [23] Shukla A K , Stevens P , Hamnett A *et al.* J. Appl. Electrochem. , 1989 , 19 383
- [24] Arico A S , Creti P , Giordano N *et al.* J. Appl. Electrochem. , 1996 , 26 959
- [25] Fisher A , Jindra J , Wendt H. J. Appl. Electrochem. , 1998 , 28 277
- [26] 孙公权 , 汪国雄 , 樊小颖等. 中国专利 , CN 200310102638. 8 [Sun G Q , Wang G X , Fan X Y *et al.* China Patent , CN 200310102638. 8 (in Chinese)]

光学元件库 — 欧普特科技

北京欧普特公司参照国际通常规格及技术指标，备有完整系列的精密光学零部件（备有产品样本供参考）供国内各大专院校、科研机构、实验室随时选用，我公司同时可为您的应用提供技术咨询。

光学透镜：平凸，双凸，平凹，双凹，消色差胶合透镜等。直径 1~150mm；焦距 1~1000mm；材料包括光学玻璃，紫外石英玻璃，有色光学玻璃，红外材料。

光学棱镜：1~50mm 各种规格直角棱镜，及其它常用棱镜。

光学反射镜：各种尺寸规格的镀铝，镀银，镀金，及介质反射镜。直径 5~200mm。

光学窗口：各种尺寸规格，材料的光学平面窗口，平晶。直径 5~200mm。

各种有色玻璃滤光片：规格 5~200mm(紫外，可见，红外)。

紫外石英光纤：进口紫外石英光纤，SMA 接口光纤探头，紫外石英聚焦探头。

单位：北京欧普特科技有限公司

地址：北京市海淀区知春路 49 号

希格玛大厦 B 座 #306 室

电话：010-88096218 / 88096217

传真：010-88096216

邮编：100080

网址：www.goldway.com.cn

电子邮件：optics@goldway.com.cn

sms@goldway.com.cn

联系人：聂曼珊女士

石冀阳小姐