

质子交换膜燃料电池的原理与技术

曾 勋

(黄冈市广播电视大学,湖北 黄冈 438000)

摘 要:在各类型的燃料电池中,质子交换膜燃料电池(PEMFC)是最接地气的,它更加接近生活。在过去的 20 多年里,质子交换膜燃料电池已经取得了跨越式的进展,这让人们看到了它市场化商品化的曙光。本文注重讲述质子交换膜燃料电池的结构极其原理,并对其研究现状和发展前景进行剖析,以推动质子交换膜燃料电池技术取得更大的进步。

关键词:质子交换膜燃料电池;单电池;电堆技术;多孔扩散层

中图分类号:TM911.4

文献标识码:A

文章编号:1005-5312(2018)06-0258-03

一、质子交换膜燃料电池的结构

一个完整的质子交换膜由以下几个部分组成,质子交换膜、导电多空扩散层、膜与扩散层之间的催化剂、电池连接件与双极板。质子交换膜燃料电池原理示意图,如图 1 所示。

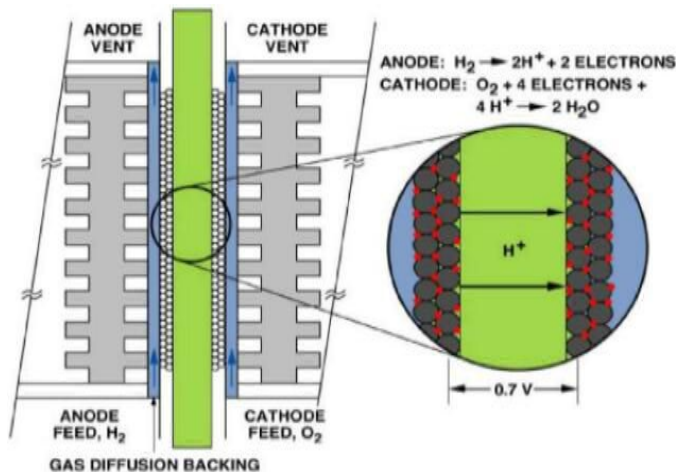


图 1 质子交换膜燃料电池原理示意图

质子交换膜在燃料电池中比较特殊,它既起到了蓄电池中隔膜隔绝正负极的作用,也相当于蓄电池中的电解质。所以它有电子绝缘性和质子导电性。这也要求质子交换膜必须既要有蓄电池中隔膜的机械性能和化学稳定性,也要有电解质的导电特性。目前比较成熟的商业质子交换膜有杜邦化学公司的 Nafion 系列膜和 Dow 系列膜。它位于上述原理图的中央绿色的部分,导通 H^+ ,隔绝电子。

两个多空扩散层位于上述示意图质子交换膜的两边蓝色的部分,它既有集流体收集电流的作用,也是气体扩散的主要通道。多空扩散层具有较大的比表面积,以便于气体扩散和电流集流。另外它还要提供机械支撑,反应产物也经过这个多空扩散层排出。

质子交换膜与多空扩散层中间的部分是催化层,也是实验室中的电极。它是燃料和氧化剂分开进行电化学反应的场所,是整个电池的核心。目前,无论阴极还是阳极,大多采用 Pt 基或 Pd 基金属催化剂。氧气在阴极的还原反应速率较低,所以一般阴极 Pt 含量为阳极的 6 到 10 倍。虽然 Pt 系列的合金催化剂具有较好的催化性能,但是也存在明显的问题。Pt 是一种贵金属,价格昂贵,这使得燃料电池的成本增加。它在催化性能上也不尽

如人意,存在中间产物 CO 的毒化作用,稳定性和使用寿命都有待提高。当下对催化剂的研究也主要集中在改善这方面的问题。

二、质子交换膜燃料电池的电催化机理及催化剂

质子交换膜燃料电池中,常用的燃料是 H_2 ,氧化剂是空气中的 O_2 ,即所谓的氢氧燃料电池。阳极进行 H_2 的氧化反应 (HOR),阴极进行的是 O_2 的还原反应 (ORR)。它运行温度不高,80 摄氏度即可,并且还具有功率密度高、启动快、对功率变化易匹配等优点。对氢氧燃料电池的电催化机理的研究,是寻找更加廉价、性能更好的催化剂的基础。

(一)ORR 电催化机理

目前,对 ORR 具体电催化机理还不是完全了解,但普遍认同的一个观点是:在金属 Pt 表面发生的 O_2 还原反应存在一个多步骤的四电子反应机理。四电子的 ORR 过程高度不可逆,这也给实验上测试它的热力学可逆电势增加了难度。电极的电极电势对电极的表面结构与特性的影响很大,它的实际电流密度比起它的交换电流密度大得多,这些也让 ORR 的研究变得复杂。

科学家基于简单的解离机理,假定 ORR 过程只存在吸附氧 O_{ad} 以及羟基 OH_{ad} 两种中间态。在热力学平衡电势下,Pt 表面吸附 O_{ad} 和 OH_{ad} 非常牢固,这增加了反应进一步进行的难度。提高电极电势,可以减弱这种强力吸附,使得催化剂表面的电子传递和质子传递顺利进行。这也是 Pt 表面的 ORR 过电势产生的原因。

根据没有特定速控步骤的动力学模型,ORR 过程包含四个步骤:

首先解离吸附 (DA);

其次,还原吸附 (RA),即产生吸附的 O_{ad} 和 OH_{ad} ;

第三步是 O_{ad} 还原形成 OH_{ad} ;

最后的是 OH_{ad} 还原脱附 (RD)。

在氮掺杂碳基催化剂和酸性条件下存在两种可能的 ORR 催化机理—4 电子转移过程和 2+2 电子转移过程。在四电子过程中,两个 H^+ 分别连在两个 O 原子上,使 O-OH 键发生断裂,产生 -OH 并与多余的质子进一步反应生成水分子;而 2+2 途径中,吸附态 OOH 与 H 结合形成吸附态双氧水分子,再与多余 H^+ 发生反应生成最终产物水,在这个过程中并未发生键的断裂。以下是这两种过程催化机理的示意图(如图 2 所示)。

(二)ORR 催化剂

为了进一步改善 Pt 催化剂的性能并降低 Pt 的含量,人们开始提高 Pt 的面积比活性。改变 Pt 的面积比活性的基础理论

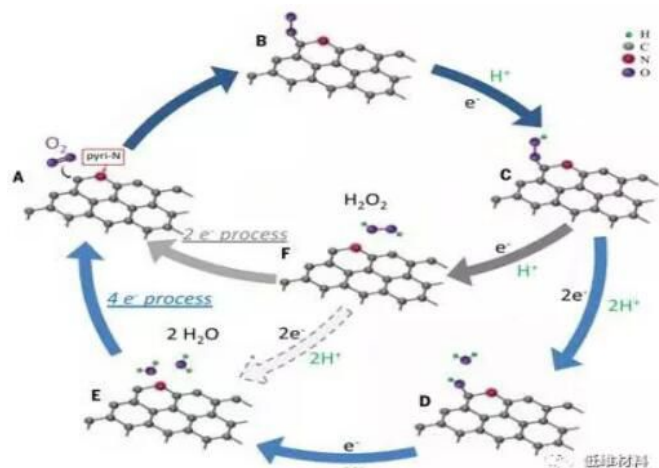


图2 氮掺杂碳基催化剂在酸性条件下的ORR催化机理图

是, Pt 与其它金属发生相互作用后, 表面 Pt 原子的几何结构以及电子结构发生改变。目前改善催化剂大概有这么几个方向, Pt 合金催化剂、Pt 单层催化剂、Pt 纳米线、Pt 纳米管、形貌与晶向可控的纳米 Pt 基合金催化剂、非 Pt 催化剂等。大部分的 Pt 基二元合金都在 Pt 表面存在偏析现象, 改变初始催化剂比表面积和电极结构对它的催化活性影响很大。Pt 单层催化剂在降低 Pt 载量方面有着突出的优点。Pt 的原子利用率为 100%, 而且可以通过改变基底金属来调节 Pt 的活性与稳定性。不同形貌的单层 Pt 催化剂如 Pt_{ML}/Pd/C、Pt_{ML}/ 空心 Pd/C、Pt_{ML}/ 纳米 PdAu、Pt_{ML}/ 空心 Pd/WNi/GDL 等的研究如火如荼。Pt 及 Pt 合金的纳米线或纳米管催化剂的特点是具有较小的局部曲率, 因此与 O_{ad} 和 OH_{ad} 的吸附较弱, 表现出高的面积比活性。由于 Pt 是一种昂贵的贵金属, 为了大幅度降低成本, 非 Pt 催化剂应运而生。当前研究的比较多的非 Pt 催化剂有 Pd 基合金如 Pd-Co-Au/C、Pd-Ti/C 等和过渡金属-N₄ 杂环化合物。过渡金属-N₄ 杂环化合物是完全的非贵金属催化剂, 研究的比较多, 但存在 ORR 催化活性较低、稳定性不高和催化机理不明等诸多问题。

三、单电池与电堆技术

质子交换膜燃料电池的电流密度和输出电压是不可任意改变的, 为了适应实际需要, 往往需要多个小型的单电池串联和并联。多个单电池的串并联便组成了电堆。而且对于大型的输电设备而言, 质子交换膜燃料电池的水热管理也很重要。燃料电池在 100 摄氏度以下工作, 水以液态的形式排出。而且质子交换膜对含水量有要求, 要想保持高的导电性能就要保持高的湿润度。同时, 水的分布对气体传质和电池功率输出都影响。电堆技术中很重要的一点就是要保持水热平衡。

为了保持水热平衡, 电堆有两大关键技术, 电堆的冷却和增湿。有两种冷却方式液冷和空冷。为了保持电池的含水量, 现有增湿堆、纤维管增湿器、熔轮增湿器等技术。此外为了保持各个部分都能正常工作, 密封结构的设计和密封材料的选择也是其关键技术。

四、直接甲醇燃料电池

与氢氧燃料电池相比, 甲醇燃料电池的阳极燃料采用液态的甲醇, 克服了 H₂ 作为气体在储存运输方面的缺陷。没有了笨重的储气罐和安放装置, 整个电池体系大大简化。这使得质子交换膜燃料电池的优势更加突出。但是, 目前甲醇燃料电池还是一个不成熟的技术, 它还存在以下问题。首先, 大部分的质子交

换膜对甲醇都有一定的渗透性, 这就降低了燃料的利用率, 破坏力电池的结构与性能, 所以开发新型的符合要求的质子交换膜尤为关键。其次, 甲醇的电化学活性较低, 甲醇分解释放电子和质子的能量壁垒更高, 该反应的动力学速度较低, 因而开发新的阳极催化剂也势在必行。

对于甲醇氧化催化剂而言, 与大部分催化剂实用的要求一样: 高性能, 具有高的催化活性和催化效率, 能够使用较长时间; 其次是低价格, 这就意味着催化剂的原料丰富, 制备工艺简单。

(一) 甲醇氧化催化机理

甲醇的电话氧化机理要比氢气复杂得多, 它是个多电子过程, 有许多中间产物和中间步骤, 这就决定了它的研究更加困难。

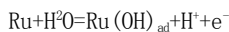
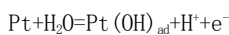
甲醇氧化的中间产物 CO 的产生一般来说不可避免, 但这样又导致了一个重要的问题。CO 是一个较为稳定的中间产物, 他可以占据 Pt 原子上的活性位点, 阻止甲醇氧化的催化反应进一步进行。这就是 Pt 催化剂的毒化作用。目前, 甲醇燃料电池中最实用的甲醇氧化催化剂是 PtRu 合金。Pt 与 Ru 合金化后, 既可以抑制 CO 的毒化作用, 又可以使得甲醇催化氧化的速率和活性增加。

PtRu 合金之间的协同作用产生的抑制毒化的效果, 可以用双功能理论来解释。

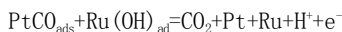
第一步是甲醇的吸附作用:



第二步是 PtRu 对水的解离, 吸附羟基:



最后一部是 CO 和 OH 的反应形成 CO₂, 这便完成了 CO 的去除, 达到抑制催化剂中毒的效果。



PtRu 合金催化剂的催化效果在很大程度上依赖于组成、相貌、粒径、结构和合金化的程度。目前来说, PtRu 在合金化比例为 1:1、粒径在纳米级别时, 可以有较高的催化活性和利用率。

(二) 甲醇氧化催化剂的制备方法

为了获得更加广泛的分布和最大化的利用率, 催化剂一般由多空碳材料支撑。高性能催化剂需要具备以下几个条件: 纳米尺寸及颗粒分布范围窄; 合金化程度高; 催化剂均匀分布; 纳米粒径的组成是唯一的。这可以作为催化剂优劣的判断依据。目前常见的制备方法有浸渍法、胶体法、微乳法等。

浸渍法的特点是: 将含有 Pt 的前驱体和另一种待合金化的金属前驱体在一定温度下液相还原。常用的还原剂有 Na₂S₂O₃、NaBH₄、Na₂S₂O₅、N₂H₄、蚁酸等。例如 PtRu 合金制备时常采用的前驱体是 H₂PtCl₆ 和 RuCl₃。

这个方法在制备时就可以确定合金的比例, 可以省去很多不必要的步骤。但缺点很明显, 它很难直接控制催化剂的纳米粒径和形貌, 要获得高分散的催化剂需要仔细控制合成步骤。另外制备过程中使用的前驱体来源并不广泛, 他们的合成配制比较麻烦。

胶体法则是一种比较经济实用的制备方法。它第一步是得到 PtRu 的胶体, 其次是将该胶体沉积在多空碳载体上, 最后采用还原剂还原混合物。

最后一步, 通过控制还原条件, 可以控制催化剂的粒径大小

和分布。

微乳法和有机金属胶体法的工艺类似,它流程复杂并且在制备过程中使用到昂贵的表面活性剂,不是一种适合大规模生产的方法。

五、质子交换膜燃料电池的前景

质子交换膜燃料电池操作温度低,功率密度高,启动快,其使用价值在各类燃料电池中出类拔萃。然而它到目前为止还只是在航空航天有所应用,各类民用的质子交换膜燃料电池还只是在试用阶段。

这主要是由于它还存在两大技术问题。

第一,高稳定性高活性低成本的长寿的阴阳极催化剂。

第二,既可以充当完美绝缘隔膜又可以充当高效率质子转移通道的离子交换膜。

这两个技术问题的解决还要依赖于我们对催化机理、材料作用机制以及其结构与性质的更深层次的了解。

参考文献:

[1]王宗花,史国玉,夏建飞等.直接甲醇燃料电池Pt基阳极催化剂的研究进展[J].化学学报,2013(09).

[2]钱颖丹.掺杂碳基非贵金属催化剂的制备及催化氧气电化学还原的机制[D].南京:南京师范大学,2016.

[3]彭跃进.质子交换膜燃料电池关键技术研究[D].成都:西南交通大学,2016.

(上接第257页)范、政治伦理等方面的自觉行动。

三、互联网时代下对虚假照片的解构和对真实记忆的追寻

互联网为公民意识的觉醒提供了新的媒介空间。公民记者立足于公民立场开展记忆文本的书写,而已经形成的作为记忆文本的摄影图像也在互联网平台得到了大量的研究和分析,其中的解构性力量破解了传统的权力书写的摄影之魅。

对图像符号的解构就是对图像原始意义的追寻,换句话说,就是探索图像传播的最终效果^①。翟红刚通过解构图像传播的过程,发现了影响摄影图像传播效果的两个因素,一是摄影师的拍摄意图和图片编辑对摄影图像的选择和加工,二是受众对媒介和摄影图像的选择性接触、理解、记忆。^②

新世纪以来,越来越多的艺术家投入到虚假照片的解构工作中来,2003年,艺术家张大力启动了一项浩大的图像整理工程,他四处寻访各地档案馆,在公开发表的政治、历史图像与这些图像的底稿之间发现差别,并结合特定的历史背景,研究、考证出现这些差别的政治因素。整理工程结束后,张大力对两类图片予以并置,试图启发观众对于特定历史的记忆。2010年,历经六年的努力,张大力在广东美术馆顺利展出了130多组作品,展览被命名为《第二历史》。《第二历史》是一件纯档案形式的展示作品,张大力不是这些图片的拍摄者,展览的意义只是在搜集与并置中产生,这为摄影界开展摄影文化建设提供了新的思路。

新事物的诞生必定经历一个漫长的过程才能为人所接受,但是一旦被接受之后,便拥有了无法代替的力量。摄影技术凭借自身的真实性、可靠性为人所信赖,汤天明指出:“摄影的传播特性在于,不管照片与事实有无差距,传播者总是把它当作‘真实’本身加以传递,对于照片,读者也内建着对真实的天然期待。”^③即使“时代局限”论使得本该拥有自由拍摄权的摄影师也不得不

在政治背景下对历史事实进行直接涂抹。所以我们应该承认我们的记忆是不真实的记忆,至少是不完整的记忆这个事实,我们需要做的是像张大力这样去探索“历史”背后真正的历史,然后带到公众面前,让更多的人去接受并且打破原有的记忆盲区,完善自己的记忆框架。

注释:

①顾铮.记录与记忆之关系——以中国当代摄影为例[J].中国摄影家,2015(12):28.

②顾铮.记录与记忆之关系——以中国当代摄影为例[J].中国摄影家,2015(12):29.

③李世敏,吴理财.展示政治:一个新的媒介分析视角[J].新闻与传播研究,2016(07):95.

④张立洁.乌托邦与反乌托邦:当代摄影实践中的集体记忆重塑[J].数位时尚(新视觉艺术),2014(01):21.

⑤延婧.数码时代新闻摄影观念的变革[J].郑州大学学报(哲学社会科学版),2010(03):192.

⑥张立洁.乌托邦与反乌托邦:当代摄影实践中的集体记忆重塑[J].数位时尚(新视觉艺术),2014(01):19.

⑦李世敏,吴理财.展示政治:一个新的媒介分析视角[J].新闻与传播研究,2016(07):101.

⑧杨昊成.毛泽东图像的修改[J].炎黄春秋,2012(12):41.

⑨汤天明.领袖摄影与“第二历史”[J].粤海风,2012(06):42.

⑩汤天明.领袖摄影与“第二历史”[J].粤海风,2012(06):43.

⑪韩丛耀.图像符号的特性及其意义解构[J].江海学刊,2011(05):208.

⑫翟红刚.解构摄影图像的传播过程 兼论影像传播效果的相关因素[J].北京印刷学院学报,2005(01).

⑬汤天明.领袖摄影与“第二历史”[J].粤海风,2012(06):41.