

电化学氧还原的 理论基础和应用技术

Fundamental and Applications of
Electrochemical Oxygen Reduction

■ 沈培康 著

广西科学技术出版社

电化学氧还原的 理论基础和应用技术

Fundamental and Applications of
Electrochemical Oxygen Reduction

■ 沈培康 著



广西科学技术出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

电化学氧还原的理论基础和应用技术 / 沈培康著. —
南宁: 广西科学技术出版社, 2018. 12
ISBN 978-7-5551-1007-1

I. ①电… II. ①沈… III. ①电化学—氧还原反应—
研究 IV. ①0646

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 188903 号

DIANHUAXUE YANGHUANYUAN DE LILUN JICHU HE YINGYONG JISHU

电化学氧还原的理论基础和应用技术

沈培康 著

责任编辑: 饶 江
助理编辑: 马月媛
装帧设计: 韦宇星

责任校对: 袁 霞
责任印制: 韦文印

出 版 人: 卢培钊
出版发行: 广西科学技术出版社
邮政编码: 530023

社 址: 广西南宁市东葛路 66 号
网 址: <http://www.gxkjs.com>

经 销: 全国各地新华书店
印 刷: 广西恒邦彩色印刷有限公司
地 址: 南宁市高新区振华路 28 号
开 本: 787 mm×1092 mm 1/16
字 数: 324 千字
版 次: 2018 年 12 月第 1 版
书 号: ISBN 978-7-5551-1007-1
定 价: 68.00 元

邮政编码: 530007

印 张: 15.25
印 次: 2018 年 12 月第 1 次印刷

版权所有 侵权必究

质量服务承诺: 如发现缺页、错页、倒装等印装质量问题, 可直接向本社调换。

序

氧还原反应 (Oxygen Reduction Reaction, ORR) 是指氧气发生的还原反应。包括二电子反应和四电子反应。二电子反应是把氧气还原为 H_2O_2 ，四电子反应是把氧气还原为 H_2O 。氧还原反应是化学领域一个非常重要的反应，如新能源材料的能量转化和储存（包括燃料电池、超级电容器、锂二次电池、金属-空气电池）及钢铁等工业材料的腐蚀都涉及氧还原。

显而易见，我们研究氧还原，还涉及材料的作用机理。以燃料电池以及其他电化学过程为例，氧还原反应是关键步骤之一，目前主要依赖昂贵的贵金属催化剂（如铂）。随着研究的深入，各种非铂（非贵金属）催化剂初露峥嵘，显示出良好的电催化活性，如掺氮的碳材料。然而，目前对这类碳基催化剂的工作机理研究甚少，碳原子和氮原子的排列与催化活性之间的关系仍是一个谜，这阻碍了人们进一步开发更高性能的能代替贵金属的催化剂。最近，日本筑波大学的研究人员在美国《科学》杂志上发表文章 (Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts. *Science*, 2016, 351: 361–365)，明确了掺氮碳材料的催化结构，并提出了反应的工作机制。为了解开这个谜团，该团队利用具有明确 π 共轭和可控氮原子掺杂的石墨（高定向热解石墨）模型催化剂，模拟潜在的竞争位点并分析反应过程。其中，吡啶型氮主要出现在材料的边缘。通过图案化衬底来改变边缘的数目，该团队能够控制吡啶型氮的存在，并测试它如何影响催化性能。结果显示，活性催化位点与吡啶型氮相关。二氧化碳吸附实验进一步表明，吡啶型氮创建了路易斯碱位点。进一步的分析表明，氮掺杂碳材料的氧还原活性位点实际上是邻近吡啶型氮的那些具有路易斯碱性的碳原子，而不是吡啶型氮原子本身。Nakamura 教授指出：“明确催化剂的活性位点，并了解反应机理使非铂催化剂向前迈了很大一步，也使得优化反应的重点转移到提高催化剂的性能上。”但是，尽管如此，还是不能在实验上证实这个结果。实际上近期出现的环境球差电镜可以在原子水平上直接检测催化剂活性点 (Direct atomic-level insight into active sites of a high-performance PGM-free ORR catalyst. *Science*, 2017, 357: 479–484)。

涉及氧还原知识的学科非常多，很多电化学书籍都有阐述，但是比较简略。特别是涉及方法基础、测试技巧方面的知识均不完善，使读者在理论理解和实验实施

上均有较大难度。沈培康教授早年师从国际著名的电化学家 A. C. C. Tseung 教授，长期从事电化学领域的工作，特别是电化学能源的转化与储存的关键材料与技术的开发和创新。他在氧还原机理及应用、燃料电池、超级电容器、水分解、锂电池、纳米电催化，以及立体构造石墨烯材料制备和应用方面都有独特的见解和贡献。沈培康教授集三十多年在电化学领域的教学和实践经验，在他的学生的辅助下写了这本专著，不仅有基础理论的论述、实验方法的介绍，更有做好实验和测试的技巧披露，是一本不可多得的基础和应用兼容的专业书，值得相关人员借鉴和参考。

蒋三平

(澳大利亚科廷大学 约翰·科廷杰出教授)

2018年10月10日

前 言

在传统化石燃料资源日趋减少、环境污染日益严重的今天,作为继水力、火电、核能之后第四代发电装置的燃料电池,以其高效、无污染得到越来越多的关注。燃料电池是一种不经过燃烧、直接将储存在燃料和氧化剂中的化学能通过电化学反应高效、无污染地转化为电能的发电装置。燃料电池不经过热机过程,不受热机卡诺循环的限制,因而能力转化效率高,且在产生电能的同时几乎不排放污染气体,这是现有的传统能源无法做到的。燃料电池被公认为是 21 世纪最有潜力的能源之一。

膜电极组件是质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 的核心组分,而膜电极组件中的阴极和阳极的催化剂是决定膜电极组件性能的关键。从催化的角度来讲, Pt 基的催化剂是目前性能最佳的催化剂,也是目前商业化 PEMFC 使用的催化剂。此外, Pd、Au、Ru、Ag、Fe、Co、Ni 等催化剂也被广泛研究。为了制备一种高催化性能的氧还原电催化剂,通常在其制备过程中,都会将催化剂负载于高比表面积为载体材料上,这是因为催化剂载体材料能起到支撑和分散活性组分、传质、导电和导热的作用,部分催化剂载体材料还兼有助催化剂作用。催化剂载体材料一般可分为碳载体材料和非碳载体材料两种。碳载体材料主要包括炭黑、介孔碳、碳纳米管、碳纳米纤维、石墨烯等,非碳载体材料主要包括氧化物、碳化物、氮化物等。

在我们的生活和生产中,氧还原是一个非常重要的过程。在能源领域中的低温燃料电池、金属-空气电池、氧传感器及过氧化氢的制备等都涉及氧的还原过程。因此,在研究催化剂材料的氧还原性能时,需要从氧还原反应的机理出发,详细讨论氧还原反应的测量技术,探讨获得氧还原极化曲线的关键技巧及对实验数据进行解析,从而得到评价氧还原性能的正确实验方法及测试过程中需要注意的事项,使实验测试技术的效率、实用性有效提高。

本书一共六章,主要介绍了电化学氧还原反应的机理、测试方法、催化氧还原材料、催化剂的制备技术及氧还原催化剂的应用。本书内容不仅包含规范的电化学理论阐述和实验程序介绍,更重要的是包括了我们总结出来的许多操作经验和实验技巧,比如怎么校正普通参比电极与可逆氢电极的电极电位、怎么制备在盘电极上的均匀催化剂薄膜等,可供电化学和相关研究领域的教师、研究生和本科生学习参考。本书篇幅有限,内容较为简洁,大家在阅读的时候需要细细思考和体会,理解所述的原意,并在实验中加以练习。

本书在广西科学技术出版社的大力支持下终于可以和读者见面了。为了出版这本书，我组织了以前众多的学生参与，总结了几十年工作的成果和体会，以及我们一些独特的见解。

在本书的编著过程中，林晓君、何春勇、李运勇、魏小兰等完成了有关重要章节的编著。赵祖珍、罗水平、朱金良、李永亮、汤敏参与了相关章节的编著。在此非常感谢他们的贡献。

希望本书能为大家带来一些启迪，并有助于工作的顺利开展。

沈培康

2018年10月30日

目 录

第一章 绪论

1.1 氧还原反应概述	1
1.2 氧还原反应的动力学机制	1
1.2.1 质子交换膜燃料电池的工作原理	3
1.2.2 质子交换膜燃料电池的动力学过程	3

第二章 氧还原反应机理

2.1 氧还原反应机理概述	7
2.2 二电子与四电子还原反应机理	12
2.2.1 氧还原起始步骤	14
2.2.2 氧还原反应控制因素	15

第三章 氧还原反应测试

3.1 氧还原反应机理及测试手段	19
3.1.1 氧还原反应机理	19
3.1.2 氧还原反应测试手段	21
3.2 电化学氧还原反应的研究方法	22
3.2.1 循环伏安法	22
3.2.2 旋转圆（环）盘电极	24

3.3 氧的电化学还原反应测试	29
3.3.1 参比电极	30
3.3.2 工作电极	34
3.3.3 电解质浓度对 Pt/C 催化剂氧还原性能测量的影响	36
3.3.4 电极成膜技术	40
3.4 氧还原反应测试注意事项	46
3.5 氧的电化学还原曲线分析	50
3.5.1 氧的电化学还原曲线概述	50
3.5.2 质量活性与比活性	52
3.6 电化学比表面积测定	56
3.6.1 常用电化学比表面积测定方法概述	56
3.6.2 氢吸附区的积分电量	57

第四章 催化氧还原材料

4.1 催化剂载体材料	62
4.1.1 碳载体材料	62
4.1.2 非碳载体材料	70
4.2 Pt 基催化剂	72
4.2.1 Pt 原子团簇	73
4.2.2 Pt 基合金 ORR 催化剂	76
4.2.3 Pt 基纳米结构 ORR 催化剂	81
4.2.4 M@Pt 核壳结构 ORR 电催化剂	86
4.3 Pt-助催化剂体系	90
4.3.1 过渡金属氧化物 ORR 助催化剂	91
4.3.2 过渡金属碳化物 ORR 助催化剂	91
4.3.3 石墨烯和掺杂石墨烯 ORR 助催化剂	93

4.4 非 Pt 基催化剂	94
4.4.1 Pd 基 ORR 催化剂	95
4.4.2 其他非 Pt 贵金属基 ORR 催化剂	106
4.4.3 其他非贵金属基 ORR 催化剂	108
4.5 非金属催化剂	118
4.5.1 掺杂碳纳米管	119
4.5.2 硼掺杂碳纳米管	125
4.5.3 掺杂石墨烯	126
4.5.4 氮掺杂石墨烯	127
4.5.5 其他杂质原子掺杂石墨烯	129
4.5.6 共掺杂石墨烯	131
4.5.7 其他掺杂碳材料	132

第五章 催化剂的制备技术

5.1 实验室常用制备技术	138
5.1.1 浸渍法	138
5.1.2 水热与溶剂热法	140
5.1.3 溶胶-凝胶法	141
5.2 多元金属催化剂的制备方法	143
5.2.1 共还原法	143
5.2.2 晶种生长法	144
5.3 物理技术制备与辅助	146
5.3.1 溅射法	146
5.3.2 超声化学法	147
5.3.3 微波法	149
5.4 催化剂的后期处理和活化	149
5.4.1 腐蚀	150
5.4.2 去合金化	151
5.4.3 组分重组	151

5.4.4 表面净化	152
5.4.5 电化学活化	153
5.5 催化剂批量制备实例和探讨	153
5.5.1 增加反应的容量	154
5.5.2 固相还原法	155
5.5.3 液滴反应器连续合成	155
5.5.4 绿色合成	157

第六章 氧还原催化剂的应用

6.1 燃料电池	158
6.1.1 起峰电位	158
6.1.2 半波电位	163
6.1.3 极限电流	166
6.2 金属-空气电池	172
6.2.1 金属-空气电池概述	172
6.2.2 金属-空气电池分类	174
6.3 二次锂-空气电池	184
6.3.1 二次锂-空气电池概述	184
6.3.2 二次锂-空气电池氧还原电催化过程	185
6.3.3 二次锂-空气电池氧还原电催化剂分类	187
6.3.4 二次锂-空气电池氧还原电催化剂展望	192
参考文献	193

第一章 绪论

1.1 氧还原反应概述

在我们的生命过程中,氧是维持人体细胞持续进行物质和能量代谢的不可缺少的元素。没有氧气机体就不可能从营养物质中获得供一切生命过程所需的能量。这是因为氧气是人体唯一能接受电子的物质,但过量地吸入氧气会造成中毒。目前的研究认为,氧气的中毒主要是体内产生了过多的活性氧。体内最常见的活性氧是超氧阴离子、过氧化氢等。人体的生命过程实际上是氧化还原过程,因此,了解氧还原过程(Oxygen Reduction Reaction, ORR)对了解生命过程很有帮助。

在我们的生活和生产中,氧还原也是一个非常重要的过程。在能源领域中的低温燃料电池、金属-空气电池、氧传感器及过氧化氢的制备等都涉及氧的还原过程。实际上,氧还原的高过电位、复杂的动力学机制,严重制约了燃料电池等新能源的发展。因此,这个反应的相关研究进行得非常广泛。仅在2012年,与其相关的研究性英文论文就超过800篇。但是,大部分从事氧还原反应研究的人员,还不是很清楚氧还原相关理论的概念,在实验上存在一些测试技术问题。因此,我们从发表的文献上看到的相当多的氧还原曲线或数据都不尽如人意,很多情况下不是材料的问题,而是测试方法的问题。目前,商业Pt/C催化剂作为氧还原活性对比基准,其氧还原活性低于 $100 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1}$ 的现象仍存在。此外,标准测试条件下极限电流数值低于 $6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 或者低的氧还原起始电位的现象就更加常见了。直接进行参比电极间的数据转换并未给予必要说明的研究性文章比比皆是。然而电势每移动10 mV,催化剂质量活性可以变化 $20 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1}$,因此,这些文献中报道的催化剂的超高活性的真实性受到质疑。此外,不同文献、不同的研究团队的氧还原测试条件如扫描速度、旋转速度、催化剂载量等设定不同,不仅会影响测试结果,而且不利于客观地定性或定量比较不同催化剂的催化活性。

因此,需要从氧还原反应的机理出发,详细讨论氧还原反应的测量技术,探讨获得氧还原极化曲线的关键技巧并对实验数据进行解析,从而得到评价氧还原性能的正确实验方法并对测试过程中需要注意的事项进行总结,使实验测试技术的实用性有效提高。

1.2 氧还原反应的动力学机制

随着科技的高速发展,人们生活质量日益改善,对能源的需求也在不断增长。迅速

递增的工业和人口,造成地球上可用资源缺口逐日增大,传统化石燃料资源在不久的将来将面临枯竭的局面。世界能源组织调查报告显示,在未来的100~200年内,煤、石油、天然气等矿物质能源将耗尽。此外,大量焚烧化石燃料,衍生出了 CO_2 、 N_2O 以及硫化物等对大气、人体有害的污染物,造成严重的环境污染。因此,急需寻找一种高效、安全、清洁、经济的能源利用手段,解决能源合理利用的当务之急。燃料电池成为潜力巨大的首推新能源。

燃料电池是一种直接将燃料与氧化剂反应生成的化学能转换为电能电化学设备,不受卡诺循环的限制,实际工作转换效率可高达40%~60%。理论上,只要不断供给氧化剂和燃料,燃料电池就可以不断工作产生电能。燃料电池的燃料主要为富氢气体,二氧化碳的排放量比热机发电减少约40%;如果燃料为纯氢气,其电化学反应产物仅为水,从根本上减少一氧化碳、氮化物和硫化物等大气污染物的排放。因此燃料电池成为继水力、火电、核能之后的第四代发电装置,被列为未来世界十大科技之首。

1839年,英国William Grove研究水电解反应时,发现了水电解反应的逆反应在一定条件下也可以发生,进而提出了第一个燃料电池模型。1889年,Mond等人以氢气为燃料,氧气为氧化剂,铂为电极反应催化剂,成功制备出了与近代广泛使用的燃料电池结构类似的电池装置,并命名为“燃料电池”。20世纪60年代,燃料电池作为辅助电源,应用在美国国家航空航天局的阿波罗飞船上。随后,燃料电池的研究进入快速发展阶段,各种形式燃料电池的发电装置相继问世,如磷酸燃料电池、熔融碳酸盐电池、固体氧化物燃料电池,燃料电池的研究重心由航空航天向地面发电装置转移。

目前,超过92%的燃料电池装置为质子交换膜燃料电池,结构示意图如图1.1所示。1957年,Willard T. Grubb首次发现了质子交换膜燃料电池,并将其命名为离子交换树脂膜燃料电池(IEM),美国通用电气公司随后将其改为质子交换膜燃料电池,缩写为PEMFC。第一个人造航天器双子座将质子交换膜燃料电池纳入能源装置的考虑范围,利用太阳能电池产生的氢气和氧气提供燃料以及氧化剂,但是燃料电池的电极与膜接触不良,导致起始电流密度很小。为了改善这种不良接触,电池中充入了强酸溶液,这也使得反应生成的水并非中性。高温下,第一代PEMFC很不稳定,故双子座航天器将膜材料换成磺化聚苯乙烯。1970年,DuPont发明了Nafion(全氟化磺酸)膜,这种膜在温度高于100℃时也能保持热稳定性,而且离子导体不易解离,化学稳定性高,但是价格昂贵,迄今为止,也只有少数几个团队能够生产价位适宜的Nafion膜。双子座航天器使用的质子交换膜燃料电池的功率约为 $50\text{ W}\cdot\text{ft}^{-2}$ 。20世纪70年代中期,美国通用电气公司将燃料电池技术和专利转给了美国联合技术公司和德国西门子公司。1983年,加拿大Ballard公司进一步探索质子交换膜燃料电池,包括尝试新的膜如Dow化学膜,将热稳定性提高至120℃,压力提高至700 kPa。1993年,德国戴姆勒-奔驰汽车公司将这种只需要消耗水又只生成水的燃料电池用于汽车,引起世界的广泛关注,掀起了全球研究开发燃料电池电动车的热潮。时至今日,质子交换膜燃料电池已经深入航天、交通、

通信、军事等领域，是各个国家政府企业资金投入的热点，也使燃料电池的研究与开发得到长足的进步。

1.2.1 质子交换膜燃料电池的工作原理

燃料电池膜电极由三个基本单元组成，分别是阴极、阳极和电解质。阴极、阳极分别与导电材料连接。在一个常见的酸性燃料电池中（图 1.1），阴极、阳极催化剂都是铂，阳极通入燃料氢气，阴极通入氧化剂氧气。铂颗粒载在高比表面积碳载体，提高其利用率和催化活性。在阳极，氢气氧化生成氢离子。质子通过质子交换膜向阴极传导，但是由于膜无法传递电子，故电子只能通过外电路传递。在阴极，氧气（通常是通入空气）在催化剂的作用下催化还原，然后和质子反应生成水。总的化学方程式如下：



在一定温度下，这个反应在可逆条件下的理论输出电压如下：

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2}^*} \right)^2 \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}^*} \right) \right] \quad (1.2)$$

式中， p_{H_2} 、 p_{O_2} 等分别是氢气和氧气的分压； E^0 是可逆电极电势； n 表示反应转移电子数，对于反应式（1.1）来说，转移电子数为 2； F 是法拉第常数。在室温、常压下，氢氧燃料电池的理论电压为 1.229 V。但是，在实际使用中，由于阻抗、膜传质的影响，实际电压远低于 1.229 V（具体分析见 1.2.2）。

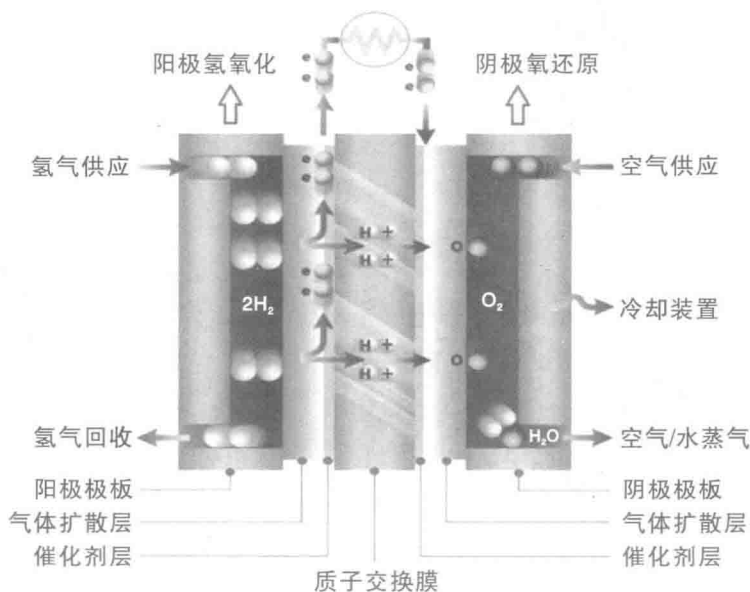


图 1.1 PEMFC 结构示意图

1.2.2 质子交换膜燃料电池的动力学过程

式（1.3）是不同动力学过程对质子交换膜燃料电池电势损失的贡献。

$$E_{\text{cell}} = E - \eta_{\text{HOR}} - i \cdot R_{\text{H}^+, \text{anode}}^{\text{effective}} - i \cdot R_{\Omega} - i \cdot R_{\text{H}^+, \text{cathode}}^{\text{effective}} - \eta_{\text{ORR}} - \eta_{\text{mt}} \quad (1.3)$$

式中, E_{cell} 是一个质子交换膜燃料电池在电流密度为 i 时的实际开路电势, E 是非平衡条件下的理论电势, η_{HOR} 是氢氧化反应过电势, $i \cdot R_{\text{H}^+, \text{anode}}^{\text{effective}}$ 和 $i \cdot R_{\text{H}^+, \text{cathode}}^{\text{effective}}$ 是质子在阳极和阴极催化剂层传导引起的电压降, $i \cdot R_{\Omega}$ 是电子传导和质子在膜上的传递引起的电压降, η_{ORR} 是氧还原反应的过电势, η_{mt} 是传质阻抗引起的电压降。下面将通过对式 (1.3) 各个部分的说明, 进一步分析引起质子交换膜燃料电池电压降的原因。

在上面各项电势损失中, 质子和电子传导电阻引起的电压降, 可能是最好理解的。电子传导电阻和质子在膜上的传导电阻 R_{Ω} 可以用下式表示:

$$R_{\Omega} = R_e + R_{\text{mem}} \quad (1.4)$$

式中, R_e 是质子交换膜燃料电池的电子传导电阻, 包括电池本身的电阻以及接触电阻; R_{mem} 是质子在膜中传导的电阻。 R_e 可以根据欧姆定律直接测试无膜燃料电池通电时的电压降来获得。测试时要将膜去掉, 因为原位测试时的结果不仅仅包括燃料电池本身固有的电子传导电阻 R_e , 也包含了质子在膜上传导的电阻 R_{mem} , 因此将这二者的贡献都归纳到 R_{Ω} 中。

电子传导电阻主要包括电子导电材料本身的电阻 (气体流道、气体扩散层、催化剂层), 界面接触电阻 (气体流道与气体扩散层、气体扩散层与催化剂层)。气体扩散层、催化剂层是多孔介质, 气体流道为迂回的管道 (几乎没有电子传导的区域), 因而电子传导电阻与电池的内压以及导电材料的面积有关。

R_{mem} 是质子由阳极向阴极传递时所遇到的阻力, 取决于质子膜的导电性, 与相对湿度 RH 和温度有关。虽然非原位分析可以得到膜的电导率, 但是原位测试不仅可以得到质子膜电阻, 而且可以简化燃料电池整体电势损失中这部分的计算。质子膜电导率和膜电阻之间的关系如下:

$$R_{\text{mem}} = \frac{\delta_{\text{mem}}}{\kappa_{\text{mem}}} \quad (1.5)$$

式中, δ_{mem} 是质子膜厚度, κ_{mem} 是质子膜电导率。和前面电子传导电阻的测试一样, 质子膜电阻也很难在目前的原位测试 (交流阻抗或断电流法) 结果中单独剥离出来。测试结果除了 R_{mem} 外, 还含有一部分的电子传导电阻 R_e 。因此, 将电子传导电阻 R_e 、质子在膜中传导的电阻 R_{mem} 合并到 R_{Ω} 中, 代入燃料电池整体电势降。

$$E_{\text{cell}} = E - i \cdot R_{\Omega} \quad (1.6)$$

质子膜的另外一个作用就是阻隔氢气向阴极扩散。一旦氢气扩散通过了质子膜, 并和阴极催化剂层接触, 将与阴极的氧气发生反应 (寄生反应), 产生一个附加的阴极电流。这个渗透电流与氢气渗透率的关系如下:

$$i_r = 2FK_{\text{H}_2}(T, \text{RH}) \frac{p_{\text{H}_2}}{\delta_{\text{mem}}} \quad (1.7)$$

式中, i_r 是渗透电流; K_{H_2} 是氢气的膜渗透率, 受温度 T 和相对湿度 RH 的影响; p_{H_2}

是氢气的分压。渗透电流 i_x 一般约为几毫安, 在高电流放电区域可以忽略不计, 而在低电流放电区域贡献很大, 无法忽略。这个渗透电流与质子穿透膜产生的电流机理不一致, 因此将其归类到动力学过电势方程中, 而且这个电流不能用于质子膜或者催化剂层欧姆校正中。

另一种质子交换膜燃料电池的电阻来自质子在阴极或阳极催化剂层的扩散。由于阴极的反应动力学很慢, 质子很难在催化剂与质子膜的接触面上就立刻发生反应, 而是像穿越质子膜一样, 扩散进入催化剂层进而逐步反应, 这一部分扩散距离产生了电阻。一般催化剂层由碳载铂催化剂和质子导电黏结剂构成, 电导率比质子膜要低, 关系式如下:

$$\kappa_{\text{eff}} = \kappa_{\text{mem}} \cdot \frac{\epsilon_i}{\tau} \quad (1.8)$$

式中, κ_{eff} 是催化剂层的有效电导率, ϵ_i 是高聚物的体积分数, τ 是弯曲度。将有效扩散系数与质子在催化剂层中的电阻联系起来, 可以得到下式:

$$R_{\text{H}^+}^{\text{effective}} = \frac{\delta_{\text{cl}}}{3\kappa_{\text{eff}}} \quad (1.9)$$

式中, $R_{\text{H}^+}^{\text{effective}}$ 是质子在阴极或阳极催化剂层传递时的电阻, δ_{cl} 是阴极或者阳极催化剂层的厚度。分母中的常数 3 是假设电流在催化剂层均匀分布得到的, 可以根据催化剂的利用率进行补偿。把这部分的电势损失考虑进去, 电压损失公式变为:

$$E_{\text{cell}} = E - i \cdot R_{\text{H}^+, \text{anode}}^{\text{effective}} - i \cdot R_{\Omega} - i \cdot R_{\text{H}^+, \text{cathode}}^{\text{effective}} \quad (1.10)$$

式 (1.10) 将质子在阳极催化剂层的电阻额外列出, 因为这部分的阻抗一般可忽略, 主要是由于氢气在阳极发生氧化反应的交换电流密度很大, 这个反应在电极和膜的界面上就可以发生, 不存在质子进一步扩散的问题。

最后是氧还原和氢氧化动力学过程的影响。对于氧还原反应来说, 交换电流密度的数量级很小, Newman 提出了下面的归一化交换电流密度公式:

$$i_{\text{OCT}, p_{\text{O}_2}} = i_{\text{OCT}}^* \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}^*} \right)^{\gamma} \left(\frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}^+}^*} \right)^{\beta} \left(\frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^*} \right)^{\alpha} \quad (1.11)$$

式中, $i_{\text{OCT}, p_{\text{O}_2}}$ 是氧还原反应的交换电流密度, 与温度, 氧气的分压 p_{O_2} , 以及水的活度 $a_{\text{H}_2\text{O}}$ 和质子的活度 a_{H^+} 有关。 i_{OCT}^* 是在温度 T 下, 氧分压 $p_{\text{O}_2}^* = 101.3 \text{ kPa}$, $a_{\text{H}^+}^* = a_{\text{H}_2\text{O}}^* = 1$ 时的归一化交换电流密度。 γ 、 α 、 β 是反应动力学级数。交换电流密度决定了反应速率进而影响过电势, 关系式如下:

$$\eta_{\text{ORR}} = b \cdot \log \left[\frac{i + i_x}{10 \cdot (L_{\text{cat}} \cdot A_{\text{Pt, el}}) \cdot i_{\text{OCT}, p_{\text{O}_2}}} \right] \quad (1.12)$$

式中, η_{ORR} 是氧还原过电势, b 是塔菲尔斜率 (Tafel), 为 $\frac{2.303 RT}{a_e F}$, L_{cat} 是阴极铂载量, $A_{\text{Pt, el}}$ 是膜电极中铂的有效表面积。一般来说, 氧的还原过电位很高 (在小于 $1.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度范围内, 过电位超过 400 mV), 使得氧还原反应过程成为制约

电池性能的重要因素。

对于阳极的氢氧化反应来说, 由于交换电流密度很大, 反应过电位很小, 因而反应过电势对质子交换膜燃料电池整体压降的贡献不大。将氧还原和氢氧化化的过电位加入式(1.10), 得:

$$E_{\text{cell}} = E - \eta_{\text{HOR}} - i \cdot R_{\text{H}^+, \text{anode}}^{\text{effective}} - i \cdot R_{\Omega} - i \cdot R_{\text{H}^+, \text{cathode}}^{\text{effective}} - \eta_{\text{ORR}} \quad (1.13)$$

以上讨论的各种电压降除了 $i \cdot R_{\Omega}$, 其余的压降都与氢氧化反应和氧还原反应的动力学过程有关。然而, 流道的设计、扩散层的性能以及质子交换膜燃料电池各原件的结构和设计都会影响氧气的传递。如果氧气无法顺利到达催化层的反应区域, 最可能是因为凝水影响了传质, 这也将引起电池整体电势的损失。根据材料以及测试条件不同, 高电流区域, 传质损失约150 mV。因此, 最终的质子交换膜燃料电池各部分电势贡献可以总结为式(1.13)。这些损失在极化曲线上各电流密度区域的贡献如图1.2所示。

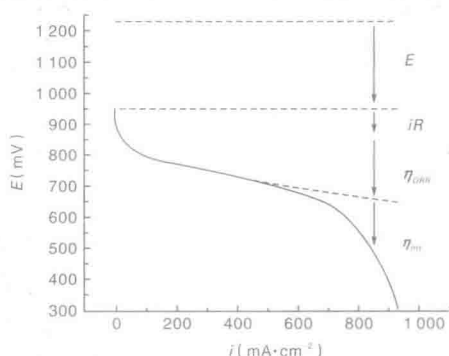


图 1.2 PEMFC 电压损失示意图

图中, iR 对应式(1.13)中的 $\eta_{\text{HOR}} + i \cdot R_{\text{H}^+, \text{anode}}^{\text{effective}} + i \cdot R_{\Omega} + i \cdot R_{\text{H}^+, \text{cathode}}^{\text{effective}}$ 。综上所述, 质子交换膜燃料电池传质引起的电势降很难量化或者避免。其余的影响因素都有相应的定量分析方法和优化方法。如前面所提到的, 氢氧化动力学过程很快, 阳极过电位以及质子传递电阻都很小, 在优化电池性能方面不做重点考虑, 有时甚至可以忽略。膜电阻可以通过减小膜的厚度来改善。质子在阴极催化剂层的电阻也可以通过减小催化剂层厚度或者减小铂载量等优化。而降低氧还原过电位则是目前研究最多的, 主要方法是开发新型催化剂, 增大氧还原反应的交换电流密度, 优化催化剂和电极性能, 减小氧还原过电位。在改善传质损失方面, 目前主要的研究方向是改善气体扩散层和催化剂层材料性能, 优化气体扩散层与催化剂层界面结构等。但是, 凝水发生的准确位置以及水渗入气体扩散层和催化剂层的机制目前尚未明确, 给相关的研究增加了难度。