

质子交换膜燃料电池水管理技术的现状研究

晁 婧

(宁夏理工学院 宁夏石嘴山 753000)

摘要:合理的水管理是确保质子交换膜燃料电池(PEMFC)高效稳定运行的关键因素。本文综述了PEMFC中水传输的机理,阐述了产水和积水问题对电池性能的影响,重点介绍了电极层优化、流场设计优化及操作策略优化等先进水管理技术的研究进展。此外,还讨论了数值模拟和实验检测等水管理评估手段的最新发展。最后,指出了PEMFC水管理未来的发展趋势和需要解决的挑战。

关键词:质子交换膜燃料电池;水管理;电极层结构优化;流场设计;操作策略优化

引言:

近年来,受国家“碳达峰、碳中和”战略规划的推动,氢能及燃料电池产业蓬勃发展。作为清洁高效的电力来源,质子交换膜燃料电池(PEMFC)凭借其环境友好、能量密度高等优势,在分布式供能、移动源动力等领域展现出广阔的应用前景。然而,PEMFC内部水分子的产生、传输及排出等水管理问题,直接影响着电池的稳定性 and 使用寿命。本文将围绕PEMFC水管理技术的现状进行评述,阐明其重要性并展望未来的发展方向。

1 PEMFC 中的水传输机理

1.1 电解质膜中的反向拖曳效应

在质子交换膜燃料电池的正常运行过程中,质子从阳极经过电解质膜迁移至阴极,与氧气发生还原反应并产生水分子。然而,除了正向的质子迁移过程,一定量的水分子也会发生相反的迁移,即从阴极向阳极的反向扩散。这种现象被称为“反向拖曳效应”。反向拖曳效应的本质是电解质膜中存在极性基团与水分子之间的相互作用力,在电场的驱动下,水分子趋向随质子一起迁移。该效应的存在将导致阳极附近膜区域干燥,降低质子传导性能;而阴极附近膜区域湿度过高,阻碍气体扩散,从而影响整个电池的性能。

1.2 电极层中的相变凝聚和蒸发

电极层由于其多孔结构和疏水/亲水特性,成为水分子在气相和液相之间相变的主要场所。在阴极端,氧化还原反应产生的水以液态首先进入亲水区域,当达到饱和时,液体水将凝聚成小液滴。这些液滴在毛细作用和表面张力的作用下,可能残留在电极层内部或被排出。相反地,当电极层内部湿度较低时,残留水分子会发生蒸发,形成水蒸气扩散到其他区域。由于相变过程存在滞后效应,导致燃料电池启停过程中容易出现临时性积液或干燥的情况,影响电池性能。同时,电极层中蒸发和凝聚也耗散一定的能量,降低电池的热效率。

1.3 微观层面上的液体水流动

在电极层内部,水的存在形态除了气态和液态之外,还包括被束缚在纳米级孔隙中的束缚水。束缚水与周围固体材料存在较强的相互作用力,导致其流动性受到限制。反之,自由液体水则更易于在毛细管道中流动。两种形式的水分子之间存在动态平衡,平衡状态取决于电极层的温湿度条件。当温度升高或湿度降低时,束缚水趋向蒸发析出;反之,水蒸气在过冷或过饱和条件下更容易在孔隙表面产生液相凝结。微观尺度上水分子在不同形态之间的转化,以及液体水在毛细结构中的流动扩散,都会影响电极层的整体水分布状况,进而影响电池性能。这些微观机理对优化电极层结构设计,实现高效水管理具有重要意义。

2 产水和积水问题

2.1 阴极产水

在质子交换膜燃料电池的工作过程中,氢气在阳极被氧化为质

子和电子,质子通过电解质膜迁移到阴极,而电子则通过外电路也运行至阴极。在阴极端,质子、电子与氧气发生还原反应,生成水分子。这一产水过程集中发生在阴极催化层的三相界面区域,即催化剂、电解质膜和气体之间的界面处。由于反应物和产物在阴极端的浓度分布并非完全均匀,因此阴极局部区域的产水量也会存在差异。一般而言,靠近入口的区域由于反应物浓度较高,其产水速率要高于靠近出口的区域。而局部较高的产水量又会导致该区域更容易出现积液现象,从而影响电池性能。同时,不同的运行工况和负载条件也会对阴极产水情况产生影响。如低温、低湿度以及较大电流密度等环境下,阴极端的产水总量往往会增加。这是因为低温条件下反应动力学受到抑制、低湿度会引起膜内部分区域干燥、大电流密度下反应速率加快等因素的共同作用所致。

2.2 积水对 PEMFC 性能的影响

积液现象被认为是影响质子交换膜燃料电池稳定性和使用寿命的重要因素之一。当电极层和气体扩散层内部积聚过量的液态水时,会堵塞这些多孔结构的空隙,阻碍反应物向催化层三相界面的有效扩散,从而引起可利用的活性面积减少,进而限制电化学反应的进行。如果积液情况进一步加剧,甚至会切断部分区域的反应通道,使那些区域内的催化剂完全失去作用,造成电池整体性能的严重降低。同时,电极层内部的积液也会阻碍产物水分子的及时排出,加剧局部积液状况的恶化,形成一个恶性循环。此外,液态水与电极层内固体材料之间还存在着较强的毛细张力和界面张力作用,会加速电极层的老化和结构降解过程,缩短电池的使用寿命。长期处于积液状态不仅会导致PEMFC性能持续下降,还有可能引发难以逆转的永久性损伤。相比之下,干燥情况下虽然也会引发一些类似的问题,如电解质膜离子传导性降低、阴极端热点产生等,但其对电池性能的影响通常不会像积液那样剧烈且迅速。

2.3 传统积水缓解方法的局限性

针对PEMFC积水问题的解决方案通常可分为操作策略、流场优化和电极层改性三大类。其中,操作策略主要包括换气、加湿气体控制等,但这类被动响应的控制手段存在滞后性,难以及时应对局部积液情况。流场优化设计则是通过优化双极板内部流道结构使水平行于流道方向流动,减小流动阻力。常见的流场形式有蛇形流场、金属泡沫流场和微流道流场等。尽管这些流场设计在一定程度上促进了积液排出,但由于流场本身的尺寸效应和积液汇集效应,仍难以根治局部严重积液问题。而电极层改性方法主要涉及基体材料疏水性调控、层内多孔结构设计等,目的是赋予电极层非均匀的疏水/亲水特性来优化局部水分存储和通道,但由于存在多种较为矛盾的设计要求,很难在全局范围内达成最优解。总的来说,上述传统方法在一定程度上能缓解PEMFC积水状况,但仍无法从根本上解决问题,具有针对性和有效性不足的缺陷,迫切需要开发新型的水管理技术来应对这一长期困扰燃料电池的挑战。

3 先进的水管理策略

3.1 电极层结构优化

电极层需要具备合理的疏水/亲水梯度设计,通过精心调控疏水区和亲水区的分布和比例,实现对水分子的高效存储、传输和排出。亲水区域主要负责储存产生的水分子,并将其传输到疏水区域,而疏水区则为反应物气体提供畅通的扩散通道。常见的做法是对碳载体材料的表面进行疏水化改性,或在电极层内引入疏水性聚合物如聚四氟乙烯(PTFE)。此外,电极层还可采用多层结构设计,在亲水的反应层和疏水的扩散层之间设置一过渡层,促进水分子在不同层之间的高效传输。新型电极基体材料的开发也为水管理带来了革命性突破,例如金属有机骨架材料具有高度可设计的多孔结构和亲疏水性;纳米线、碳纳米管等一维纳米材料则在高比表面积的同时能够为水运输提供连续的通道网络。电极层结构的优化不仅有利于提高电极层内部水分子的存储和传输效率,还能实现产水与排水的协同控制,及时将多余水分子排出电池,从根本上解决积液问题。

3.2 流场设计优化

传统的蛇形流场虽然将气流引导成平行流动,但由于存在较大尺寸效应,内部仍易形成水常驻区域,造成局部积液。金属泡沫流场则采用高度多孔互连的三维网状结构,不仅能够大幅提高反应物的利用率,而且为产物水分子提供了畅通的排出通道。微流道设计是将流场进一步微型化的尝试,通过将流道尺寸降低到微米甚至纳米量级,并精心设计流道壁的亲疏水性,可实现对水分子在微纳米尺度上的精细流动控制。除了优化流场形状和尺寸,新型流场结构的设计理念也不断创新,如分布式流场、分层式流场等,能与电极层的疏水/亲水梯度特点相结合,在整个电池内部营造出高度一致且可灵活控制的水分布状态。总的来说,流场优化的目标是从整体上解决传统流场结构存在的大尺寸积液效应,促进局部和整体水分子的高效排出,并与电极层的优化设计相互配合,实现对电池内部水分子状态的精细调控。

3.3 操作策略优化

主要涉及换气和加湿控制两方面的优化。适当的换气策略能够及时将电极层和流场内的积液排出,但如果换气过于频繁,又会导致电池运行波动加剧、反应物利用率降低等不利后果。因此需要通过优化换气周期、时间和流量等参数,实现精细化的局部换气控制,在避免整体性换气带来的能量损失的同时,精准清除特定区域的积液隐患,从而有效延长电池的使用寿命。此外,进气的相对湿度水平也与电池内部水分子的分布状态密切相关。当进气湿度过低时,会引起电解质膜干燥、离子传导性降低,甚至导致热点等一系列问题;而进气湿度过高则容易在电极层内部形成严重的积液现象。因此,需要通过实时监测电池内部的温湿度状况,对进气湿度进行闭环控制调节,及时补充或排出所需的水分,从整体上优化电解质膜和电极层的湿度水平,保证电池处于最佳的运行环境中,从而提高其稳定性和使用寿命。

4 水管理评估方法

4.1 数值模拟

数值模拟在评估和优化 PEMFC 水管理策略方面发挥着重要作用。由于燃料电池内部涉及多相流体运输、电化学反应、相变等多种复杂过程的耦合,需要建立多尺度、多物理场耦合的数值模型来准确描述这些过程。在微观尺度上,需要考虑气-液-固三相流体在电极层内的运输行为,通常采用相场模型或卫生纸渗流模型等方法。相场模型能够自然地处理固-液-气三相界面的演化,尤其擅长捕捉液滴形成和移动等现象。而卫生纸渗流模型则更侧重于描述多孔介质中液体的毛细作用和相变过程。在介观尺度上,需要模拟电极层和流场尺度上水分子的产生、凝结和流动,常用的模型包括多相流体模型、多组分输运模型等。这些模型需要综合考虑相变潜热、

毛细力、界面张力等多种因素对水分子运移的影响。而在宏观尺度,则关注整个电池系统内部各组分的总体输运过程,建立质量、动量、能量等控制方程,并与下层次模型进行理论或数值上的耦合。

多尺度模型的优势在于能够捕捉不同尺度上的相关现象,并通过理论或数值方法实现不同尺度模型之间的耦合,从而高效、准确地描述 PEMFC 内部的复杂过程。除了尺度分离思路,相场模型也是水管理模拟中的重要方法,它通过引入相场参量追踪相界面的演化,可自然处理相变、液滴运动等现象,避免了传统方法中对界面的特殊处理。此外,随着计算能力的不断提高,大规模并行计算在 PEMFC 水管理模拟中的应用也日趋广泛。基于 GPU、异构多核等新型计算架构,使得更加精细和复杂的模型得以实现,如直接数值模拟涡流尺度的多相湍流、利用离散元计算液滴动力学等,为深入理解内部机理和优化设计提供了有力支持。

4.2 实验检测技术

除了数值模拟,实验测试手段也是评估 PEMFC 内部水分布的重要途径。其中,中子/X 射线成像技术具有非侵入性、高分辨率等优点,能够实时可视化燃料电池内部的水分布状况。中子成像主要利用中子与氢元素的强烈散射作用,能够清晰显示水分子的位置和运动轨迹。由于水是唯一含氢的组分,因此中子成像可以很好地区分出液态水和膜水。根据中子能量的不同,可分为热中子、冷中子和热中子三种成像模式,具有不同的渗透深度和分辨率。而 X 射线成像则依赖电子密度对比,不仅适用于检测液态水,还可测量电解质膜中的水含量及其在膜内的分布。实验室和同步辐射源上的成像设备均已被广泛应用于 PEMFC 水管理的研究,并取得了许多重要的可视化成果。

电化学阻抗谱是一种测试电池内部电化学反应动力学的有效方法,电极层和膜内部的积水状况将影响阻抗谱的特征频率和幅值,通过分析阻抗数据可以反映出积液的程度。此技术虽然无法直接观测积液分布,但由于其操作简单、实时性强的优点,非常适合在线监测电池的运行状况。此外,热流特征测量也为评估电池内部水分布提供了新的思路。由于相变过程伴有潜热释放或吸收,通过检测电池表面或内部的温度场分布,并结合数值分析,可以定量估算出相变所释放或吸收的热量,进而推算出积液量及其分布。

结束语:

PEMFC 水管理一直是维持电池高效稳定运行的核心课题。相关研究不断深入,各种先进水管理策略和评估方法也日臻完善。展望未来,PEMFC 水管理技术发展将进一步推进膜电极集成设计、多尺度模型构建、智能操作控制等方面的创新。同时还需加强不同水管理措施之间的耦合集成,实现整体优化。可以预见,随着水管理技术的突破,PEMFC 将向更高效、更耐久、更经济的方向发展,在多元清洁能源体系中发挥更加重要的作用。

参考文献:

- [1]王瑞川,张杰,王继.质子交换膜燃料电池金属双极板流道结构及制造工艺[J].新能源进展,2024,12(01):82-90.
- [2]胡朝阳,田纪云,张江源,等.质子交换膜燃料电池系统阳极排放技术研究[J].内蒙古电力技术,2024,42(01):22-26.
- [3]邵然磊,王鲁元,张兴宇,等.质子交换膜燃料电池非贵金属 Fe-N-C 催化剂的研究进展[J].化学通报,2023,86(12):1426-1433.
- [4]廖真颖.基于交流阻抗的质子交换膜燃料电池闭环水管理技术研究[D].电子科技大学,2022.[5]韩亚伟,姜挥.质子交换膜燃料电池水管理技术的现状研究[J].上海节能,2022,(02):170-174.

作者简介:晁婧(1987-),女,汉族,宁夏石嘴山,宁夏理工学院,副教授,研究生。

本文系宁夏教育厅 2023 年度普通本科高校自治区级一流基层教学组织(宁夏理工学院应用化学教研室)项目成果。