

研究论文

中压氢-氧质子交换膜燃料电池的运行特性

刘 靖¹, 万忠民^{1,4}, 万军华¹, 丁刚强², 涂正凯³, 刘 伟⁴

¹ 湖南理工学院通信学院, 湖南 岳阳 414006; ² 华中科技大学化学与化工学院, 湖北 武汉 430074;

³ 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070;

⁴ 华中科技大学能源与动力工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 通过设计阴极流道宽度为 1 mm 与 2 mm 的单电池, 研究了不同温度下闭口中压氢-氧质子交换膜燃料电池的运行特性。结果表明: (1) 2 mm 的电池有较好的闭口稳定运行特性, 在 $800 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下, 1 mm 的电池闭口运行时, 大约经过 3 min, 电压从 0.7 V 下降到 0.5 V, 而 2 mm 的流场结构能实现电池 53 min 的运行; (2) 电池性能随温度的升高而下降, 相对于 65℃ 运行, 温度为 80℃ 时, 1 mm 的电池闭口运行时, 大约经过 1.7 min, 电压从 0.69 V 下降到 0.5 V, 此时为维持电池的高性能运行, 氧气侧所需的排放时间越短; (3) 电池的内阻随温度的升高而增大, 高温时增幅较小。

关键词: 中压; 氢-氧; 质子交换膜燃料电池

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2012.z1.035

中图分类号: TK 124

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157(2012)S1—204—04

Operation characteristic of proton exchange membrane fuel cell under medium-pressure

LIU Jing¹, WAN Zhongmin^{1,4}, WAN Junhua¹, DING Gangqiang², TU Zhengkai³, LIU Wei⁴

¹ School of Information Engineering, Hunan Institute of Science and Technology, Yueyang 414006, Hunan, China;

² College of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074,

Hubei, China; ³ State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China; ⁴ College of Energy and Power Engineering, Huazhong University

of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China)

Abstract: The operation characteristics of proton exchange membrane fuel cells with the channel width of 1mm and 2 mm under a medium-pressure are addressed, and the effect of temperature on the operation characteristic is investigated in detail. The results show that fuel cell with a 2 mm channel width can realize the long time operation in a closed-ended situation. The voltage of the 1mm width cell can drop from 0.7V to 0.5V in 3min, while the 2 mm width cell can last for more than 53min. Moreover, the temperature has a significant effect on the performance, the voltage of the 1mm width cell can drop from 0.69V to 0.5V in

2012-03-28 收到初稿, 2012-04-10 收到修改稿。

联系人: 万忠民。第一作者: 刘靖 (1969—), 男, 博士。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51106045, 50774034); 湖南省自然科学基金项目 (11JJ4032); 湖南省教育厅优秀青年基金 (09B041)。

Received date: 2012-03-28.

Corresponding author: WAN Zhongmin, zhongminwan @ hotmail. com

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (51106045, 50774034) and the Natural Science Foundation of Hunan Province (11JJ4032).

less than 1.7 min. The resistance of the cell is increasing with the temperature, but the amplitude is smaller in high temperature.

Key words: medium-pressure; hydrogen and oxygen; proton exchange membrane fuel cell

引言

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 发电不经过燃烧过程, 不受卡诺循环的限制, 不仅具有很高的能量转换效率, 而且因为其产物是纯水, 不会造成环境污染, 被认为是汽车动力系统、固定电站以及潜艇的动力源的主要替代产品^[1-5]。相对于汽车、电站用的氢-空燃料电池, 潜艇用氢-氧燃料电池由于对氢气排放特殊要求, 阳极的氢气往往采用 dead-ended (无排放出口) 方式, 电池的运行特性更加复杂^[4-5]。常用的氢-空燃料电池, 采用空气压缩机将流道中的液态水随尾气一起吹离电池堆, 以降低电池的堵水概率^[6-10]; 而对于闭口氢-氧燃料电池, 流道中主要是气体的化学反应形成的微弱流动, 特别是在电池出口处, 流速几乎为零, 此时, 风力不足以克服液滴本身的黏滞力, 因而大大增加了电池积水的概率。现有的潜艇用燃料电池技术中阴、阳极都采用短时脉冲排放 (purge) 的方式^[2-3], 利用尾气阀开启瞬间电池内外较高的压力差, 使气体形成强制对流冲击, 将流道中的液滴吹出电池。虽然这种脉冲排放的方式能解决排水问题, 但脉冲时电池内外较大的压力差, 大量的气体将被浪费, 大大降低了燃料的利用率。此外, 大量的尾气排放将给尾气处理带来沉重的负担, 同时, 由于尾气阀过于频繁的开启, 将引起膜的疲劳损伤, 大大降低膜的寿命, 带来极大的安全隐患。而合理的电池结构设计, 将大大增强电池的排水性能^[11-14], 本文通过设计不同的氢-氧燃料电池流场结构, 研究不同的流道结构、工作温度、氧气尾气排放方式等对电池的排水特性以及工作性能的影响。

1 实验设计

1.1 实验系统

本实验采用的是活性面积为 75 cm^2 的单电池, 膜电极由武汉理工新能源有限公司提供, 扩散层厚度 $2.5 \times 10^{-4} \text{ m}$, 质子交换膜的厚度 $2.5 \times 10^{-5} \text{ m}$, 催化层厚度 $1.2 \times 10^{-5} \text{ m}$, 采用平行流场。测试系统为加拿大 Greenlight 公司生产的单电池测试台 G50, 测试系统示意图如图 1 所示。

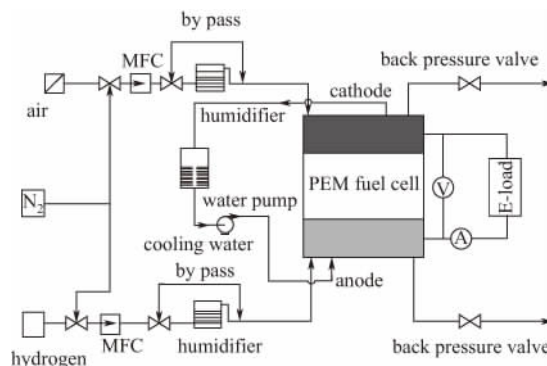


图 1 测试系统示意图

Fig 1 Schematic diagram of test system

1.2 实验方案

测试条件为: 阳极采用 99.99% 高纯氢气, 阴极采用 99.99% 高纯氧气, 阴、阳两极的工作压力分别为 0.26 和 0.23 MPa; 氢气、氧气均不加湿。实验过程中, 阳极流场的宽度为 2 mm, 深度 1 mm, 岸宽 2 mm, 阴阳两极的排气管增设电磁阀以控制尾气的开启, 并将尾气管路放入环境温度为 10°C 的水浴锅中。为了研究阴极流场结构对电池性能的影响, 阴极流场设计了宽度为 1 mm 与 2 mm 的不同流场结构。在进行测试之前, 采用恒定电流模式控制负载加载, 改变电流阶跃大小方式对电池进行活化处理。

2 结果与讨论

2.1 流道结构对电池性能的影响

图 2 中, 两种不同的流场结构都从开路经过 5 min 后加载到 $800 \text{ mA} \cdot \text{cm}^2$, 并保持在此电流密度下运行。图 2(a) 中经过大约 3 min 后, 电池电压迅速下降到 0.5 V 以下, 此时打开氧气侧尾气阀, 并排放 1 s, 电压瞬间反弹到 0.71 V。此后, 当电压降到 0.6 V 时, 重复相同的排放策略。可以看出, 当氢-氧尾气排放口全部堵死时, 电压有规律地大约每过 2 min 从 0.71 V 衰减到 0.6 V, 其主要原因是阴极生成的水不能及时从电池移除, 可能在扩散层表面形成液膜, 阻塞气体的传质和催化层的排水。而对于 2 mm 的流道结构, 大约需要

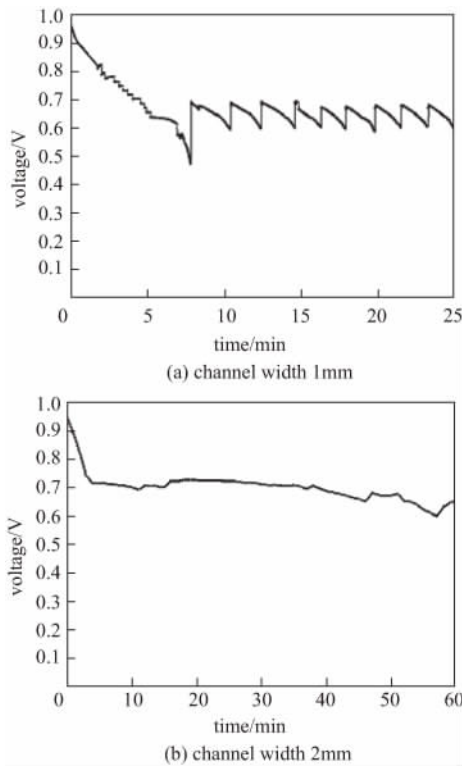


图 2 不同流道结构对电池性能影响

Fig. 2 Performance influenced by different channel structure

53 min, 电压才从 0.7 V 降低到 0.6 V。同时, 能清楚地观测到液体从氧气尾气出口不停地滴出, 并在尾气管中汇聚。因而, 可以看出, 当电池的流场宽度为 2 mm 时, 电池可在 dead-ended (无排放出口) 方式下处于高性能工况运行大约 1 h, 即此时的流场有良好的自排水特性。

2.2 工作温度对电池性能的影响

图 3 给出了流道宽度为 1 mm, 电流密度为 $800 \text{ mA} \cdot \text{cm}^2$ 时不同温度下电池的运行特性。可以看出, 当温度为 65°C 时, 电压经过 2 min 从 0.71 V 衰减到 0.6 V, 而在 80°C 时, 约经过 1.7 min 电压就从 0.69 V 衰减到 0.5 V, 可能原因是温度越高, 水蒸气分压越大, 使得反应区域的氧气浓度降低, 电池性能下降。同时可以看出, 当电池性能衰减到 0.5 V 并打开尾气电磁阀时, 电池的性能瞬间反弹, 并偶尔超过上一循环的最高电压, 主要原因是, 电池在闭口运行时, 膜电极中残留的液态水在极短的时间内被脉冲形成的大气流带出电池, 堵水情况得到缓解, 因而电池性能上升。

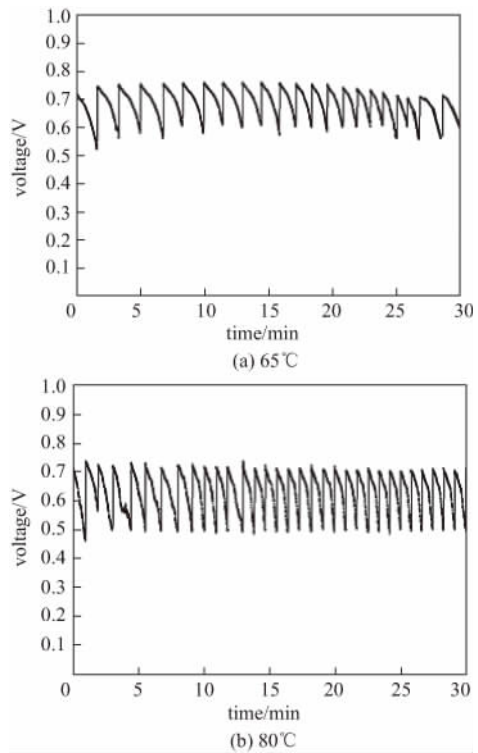


图 3 不同工作温度对电池性能的影响

Fig. 3 Performance influenced by different working temperature

2.3 电池工作温度与内阻的关系

开口燃料电池中, 阴极生成的水在过量气流的作用下被吹扫出电池, 一定的温度波动范围内 ($\pm 2^\circ\text{C}$), 电池的内阻变化不大。对于闭口电池, 电池内部的水主要发生气液两相动态转变, 其中一相的平衡打破将变成不可逆过程, 进而可能导致电池的大面积水淹。图 4 给出了流道为 2 mm 时, 电池的内阻与温度的关系曲线。可以看出, 电池的内阻随温度的升高而增大。一方面由 2.2 节分析可知, 温度升高, 由于氧气分压降低导致浓度极化影

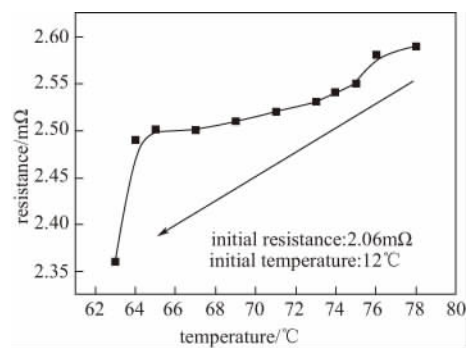


图 4 内阻与温度的关系

Fig. 4 Internal resistance according to temperature

响增大；另一方面，由 2.1 节分析可知，此时由于“堵水”使得反应面积减小，传质极化影响增大，使得电池的内阻增加。同时可以看出，在 65℃ 左右，电池的运行温度对内阻的影响较大。可能原因是，与 67℃ 相比，温度较低时（63℃），催化剂的活性相对较低，从而导致液相水生成速率减慢，电池水淹速率下降。

2.4 漏气量

对于脉冲排放电池，电磁阀的开合过程将对膜形成高压冲击，高频率的冲击过程可能导致膜的疲劳损伤，或者膜电极与双极板的密封结合处出现拉伸松动，进而造成膜电极窜气，引发爆炸危险。实验测试过程中，由于氢气侧压力始终维持在 0.23 MPa，而氧气侧因排水的需要大约每 2 min 阀门开启 1s，在开启瞬间膜电极两侧处于较高的压力差（0.13 MPa），此时膜电极可能因机械疲劳出现漏气的状况。图 5 给出了更恶劣条件：单侧压差 0.20 MPa，每分钟阀门开启 3 次时膜电极的漏气量随时间的变化。可以看出，虽然漏气量略有增加，但 2 h 后，漏气量基本不变，因而，脉冲排放对膜电极在一定的时间内的损伤可能性不高。

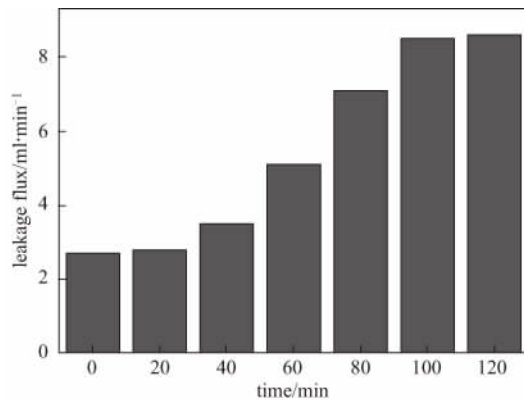


图 5 漏气量随时间的变化

Fig 5 Leakage flux according to time

3 结 论

本文通过对 75 cm² 的中压氢-氧质子交换膜燃料电池的不同条件下的运行特性研究发现：

(1) 氢-氧质子交换膜燃料电池必须有较宽的流场结构才能实现电池的长时间自排水运行；

(2) 电池的性能随温度的上升而降低，对于窄流场结构，为维持电池的高性能运行，氧气侧尾气的排放频率随温度的升高而增大。

References

- [1] Larminie J, Dicks A. Fuel Cell Systems Explained [M]. New York: John Wiley & Sons Inc., 2000: 140-160
- [2] Vielstich W, Gasteiger H A, Lamn A. Handbook of Fuel Cells—Fundamentals, Technology and Applications [M]. New York: John Wiley & Sons Inc., 2003: 125-160
- [3] Hammerschmidt A E, Siemens A G. Fuel cell propulsion of submarines//Advanced Naval Propulsion Symposium [C]. Arlington, VA, USA, 2006
- [4] Zhang F Y, Yang X G, Wang C Y. Liquid water removal from a polymer electrolyte fuel cell [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, 153 (2): 225
- [5] Ahmed D H, Sung H J, Bae J, et al. Reactants flow behavior and water management for different current densities in PEMFC [J]. *Int. J. Heat Mass Tran.*, 2008, 51: 2006
- [6] Pan M, Tang H L, Jiang S P, et al. Self-assembled membrane-electrode-assembly of polymer electrolyte fuel cells [J]. *Electrochem. Commun.*, 2005, 7 (2): 119-124
- [7] Jung S H, Kim S L, Kim M S, et al. Experimental study of gas humidification with injectors for automotive PEM fuel cell systems [J]. *J. Power Sources*, 2007, 170: 324
- [8] Chen C Z, Wu Y H. Gravity effect on water discharged in PEM fuel cell cathode [J]. *Int. J. Hydrogen. Energ.*, 2010, 35: 2888
- [9] Wang X D, Huang Y X, Cheng C H, et al. An inverse geometry design problem for optimization of single serpentine flow field of PEM fuel cell [J]. *Int. J. Hydrogen. Energ.*, 2010, 35 (9): 4247
- [10] Han M, Chan S H, Jiang S P. Investigation of self-humidifying anode in polymer electrolyte fuel cells [J]. *Int. J. Hydrogen. Energ.*, 2007, 32: 385
- [11] Jordan L R, Shukla A K, Behrsing T, et al. Diffusion layer parameters influencing optimal fuel cell performance [J]. *J. Power Sources*, 2000, 86: 250
- [12] Okada T, Wakayama N I, Wang L B, et al. The effect of magnetic field on the oxygen reduction reaction and its application in polymer electrolyte fuel cells [J]. *Electrochim. Acta*, 2003, 48: 531
- [13] Nguyen T V, Knobbe M W. A liquid water management strategy for PEM fuel cell stacks [J]. *J. Power Sources*, 2003, 114: 70
- [14] Zhan Z G, Xiao J S, Pan M, et al. Characteristics of droplet and film water motion in the flow channels of polymer electrolyte fuel cells [J]. *J. Power Sources*, 2006, 160 (1): 1-9