

商业尺寸质子交换膜燃料电池性能实验研究

林 林, 吴 睿, 张欣欣

(1. 北京科技大学 机械工程学院热能工程系, 100083 北京, linlin@ustb.edu.cn)

摘 要: 实验测试了不同电池操作温度和反应气加湿温度下, 反应面积为 256 cm^2 商用质子交换膜燃料电池的性能, 通过对极化曲线的测量, 重点分析了操作温度与加湿温度对不同厚度质子膜含水量及电池阴极水泛滥的影响. 结果表明, 质子膜含水量及阴极液态水移除主要取决于加湿温度和操作温度的最佳匹配. 当操作温度低于加湿温度时, 电池性能随操作温度升高而提高; 反之, 电池性能随操作温度升高而下降. 在相同电池温度和加湿温度下, Core 57 电池性能优于 Core 5621, 因为较薄的 Core 57 更容易保持膜的含水量. 低操作温度下, 较薄的 Core 57 电池阳极或阴极仅需一侧加湿即可维持膜的含水量, 因此一侧加湿时的电池性能优于两侧加湿时的. 而对于较厚的 Core 5621, 无论操作温度高低, 阴阳极两侧需同时加湿才能保证膜的含水量; 因此, 对于采用较厚质子膜的商用燃料电池, 操作时必须保证阴阳极同时加湿.

关键词: 电池性能; 质子交换膜燃料电池; 极化曲线; 水的传递

中图分类号: TK 91

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2011)03-0117-05

Experimental investigation of membrane thickness and operating conditions on PEM fuel cell performance

LIN Lin, WU Rui, ZHANG Xin-xin

(Department of Thermal Engineering, School of Mechanical Engineering, University of Science and Technology Beijing, 100083 Beijing, China, linlin@ustb.edu.cn)

Abstract: This study used two kinds of proton exchange membranes Gore 5621 and Gore 57 to fabricate $16 \text{ cm} \times 16 \text{ cm}$ proton exchange membrane fuel cell with serpentine flow field. The performances of both cells were tested experimentally at various operating conditions. The cell performance was found to be closely relative to the membrane hydration, cathode flooding and a proper combination of cell temperature and humidification temperature. At a specified cell temperature and humidification temperature, Gore 57 had better performance than Gore 5621, since thinner membrane Gore 57 can maintain very good hydration with a small amount of water, which made the cell operate at a higher cell temperature and lower humidification temperature. At the lower cell temperature the performance of Gore 57 cell was better with dry air or dry hydrogen than humidified air or humidified hydrogen, while at the higher cell temperature the cell performance was worse with dry air or dry hydrogen. The performance of Gore 5621 cell was worse with dry air or dry hydrogen than humidified air or humidified hydrogen for all cell temperatures, which indicates that for thicker membrane Gore 5621, cathode humidification and anode humidification are all important to improve cell performance.

Key words: cell performance; proton exchange membrane fuel cell; polarization curves; liquid water transport

质子交换膜燃料电池具有操作温度低、启动

迅速、能量密度高、结构设计简单等特点, 特别适合定置型发电系统和传输工具的能源供应上. 水管理是质子交换膜燃料电池的关键技术之一, 通常, 反应气需加湿以维持质子交换膜足够的湿润性, 才能保证氢离子在膜内的有效传输, 但过高的

收稿日期: 2010-12-07.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50836001).

作者简介: 林 林(1968—), 男, 博士, 副教授;

张欣欣(1958—), 男, 教授, 博士生导师.

反应气湿度及阴极反应生成液态水不能有效移除又可能导致阴极水泛滥发生,产生传质限制^[1-4].

质子交换膜燃料电池的水管理可通操作条件的优化匹配实现.近年来,国内外燃料电池公司和研究机构对此开展了大量实验研究,但公开发表的文献多集中于反应面积 $< 25 \text{ cm}^2$ 的小尺寸电池,对于适用于汽车等动力装置的反应面积在 $200 \sim 600 \text{ cm}^2$ 的商用质子交换膜燃料电池报道极少^[5-10].具有长流道的商用质子交换膜燃料电池在很多方面性能与小尺寸质子交换膜燃料电池不同,如:反应物的输运、膜中水的分布、液态水的移除等^[11-12].

本文实验研究了电池操作温度和反应气加湿温度对反应面积为 256 cm^2 的蛇形流场质子交换膜燃料电池性能的影响,为探析质子交换膜厚度对电池水管理和电池性能的影响,分别采用了2种不同厚度的质子交换膜 Core 5621 和 Core 57 加工单电池.该研究有助于进一步了解燃料电池尺寸对电池内部传输特性和电池性能的影响,也可为大尺寸燃料电池数学建模提供实验数据.

1 实验

1.1 系统组成

实验系统的详细介绍见文献[13].实验系统由气体供应系统、流量控制系统、温度控制系统、增湿系统、电子负载系统、数据采集系统和单电池组成.气体供应系统提供氢、氧或空气作为阳极和阴极燃料,同时提供氮气用于在实验前后充入系统管路和单电池以排除其他气体.流量控制系统用以控制燃料入口流量.温度控制系统包括1个加热棒、T型热电偶和 Omega CN760000 PID 温度控制器,用于控制电池操作温度.增湿系统通过控制加湿瓶中水的温度调节燃料的入口加湿温度.电子负载系统和数据采集系统均集成于 Advanced Screener Test Station Hydrogenics FCATS S-2000 燃料电池测试平台内部,其最大输出功率 $2\,000 \text{ W}$,最大输出电流 400 A ,用于测量燃料电池极化曲线.在测试电池极化曲线时,设定电池操作电压恒定,最初电压设定为 0.975 V ,每次实验按照 0.05 V 递增.实验中保持阴阳极燃料入口化学计量比恒定,阳极为 1.4 ,阴极为 4.0 .

1.2 电池材料和尺寸

测试燃料电池由本实验室自组装.质子膜作为质子交换膜燃料电池关键组件,主要作用是隔离阴阳极燃料,防止电子从阳极穿过阴极,同时使质子从阳极疏运到阴极.质子在质子膜中的传输

阻力与质子膜的含水量密切相关,在相同操作条件下,不同厚度的膜中水的传递和分布特性差异显著,因此膜厚度将影响其质子传输能力.本文分别使用反应面积为 $16 \text{ cm} \times 16 \text{ cm}$ 的 GORE-TEX[®] PRIMRA5621 (Core 5621) 和 GORE-TEX[®] PRIMRA57 (Core 57) 质子膜制成单电池. Core 5621 质子膜厚度为 $35 \mu\text{m}$,阴极催化层催化剂为 $\text{Pt}(0.6 \text{ mg}/\text{cm}^2)$,阳极催化层催化剂为 Pt,Ru 合金($0.45 \text{ mg}/\text{cm}^2$). Gore 57 质子膜厚度 $18 \mu\text{m}$,阴极和阳极催化层催化剂载量分别为 0.4 、 $0.2 \text{ mg}/\text{cm}^2$.气体扩散层采用 GDL 10BC 碳纸(SGL 公司),其尺寸和厚度分别为 $16 \text{ cm} \times 16 \text{ cm}$ 和 $366 \mu\text{m}$.端板材料为铝合金,面积 $22 \text{ cm} \times 22 \text{ cm}$,厚度 4 cm .集流板材料采用高导电铜,其表面镀金以降低接触电阻,面积为 $16 \text{ cm} \times 16 \text{ cm}$,厚度为 0.2 cm .双极板为纯石墨板(SCHUNK 公司),面积为 $20.5 \text{ cm} \times 20.5 \text{ cm}$,厚度为 0.3 cm ,在其上刻蚀蛇形流场,流场面积 $16 \text{ cm} \times 16 \text{ cm}$.气封垫片采用特氟龙制成,面积 $20.5 \text{ cm} \times 20.5 \text{ cm}$,厚度 0.03 cm .

2 结果与讨论

2.1 电池操作温度影响

图1~3给出了燃料入口加湿温度维持恒定时,2种电池在不同电池操作温度下的极化曲线.由图1可见,当燃料入口加湿温度保持 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,对于 Core 5621,当电池温度低于燃料入口加湿温度时,电池性能随电池操作温度增加而提升,但电池温度高于燃料入口加湿温度时,电池性能随电池温度增加而降低.这是因高操作温度可增加催化剂反应活性,同时可促进液态水蒸发,防止过多液态水积累在阴极多孔层孔隙内,阻碍氧气传输,从而可提高电池性能.然而,当电池操作温度高于加湿温度时,尽管催化层反应活性随电池温度增加进一步提高,但质子交换膜内部因水分过分蒸发而使膜干化,导致离子在膜内传输阻抗增加,电池性能下降.对于 Core 57,当电池温度从 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 增加到 $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,电池性能连续提升.这是因为 Core 57 质子膜厚度较薄,较少的水分就可保证薄膜的含水量,因此,即使电池温度稍高于加湿温度,仍可保证质子膜的含水量,电池性能因此随温度增加继续提升.可见电池性能随电池温度增加而提升的前提条件是保证质子膜具有足够的含水量.图1还表明,Gore 57 和 Gore 5621 电池性能在电池温度 $30 \sim 65 \text{ }^\circ\text{C}$ 相差很小,Core 57 性能略高于 Core 5621,而当电池温度进一步升高到 $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,

Core 57 性能明显优于 Core 5621. 这是因为燃料加湿温度高时,入口燃料中水蒸气含量高,同时当电池温度较低时,电池内部液态水蒸发速率低,从而可保证 2 种厚度薄膜中均有充分的水分,质子传导能力相当,电池性能相差较小. 但随电池温度进一步升高,电池内部液态水蒸发速率加快,电池内部水的移除能力提高,而较厚的薄膜需要更多的水分维持质子传导,因此较厚薄膜中水含量不足,欧姆阻抗增大,其电池性能低于 Core 57.

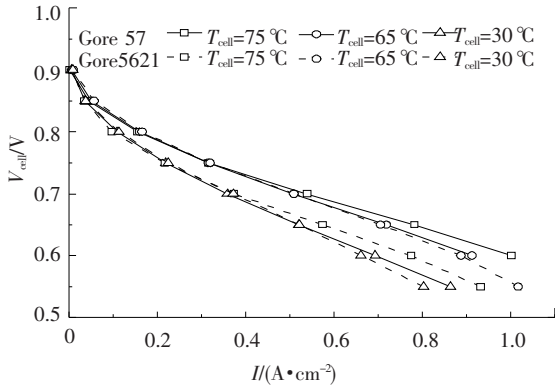


图 1 加湿温度 70 °C 时电池操作温度对 2 种燃料电池性能影响

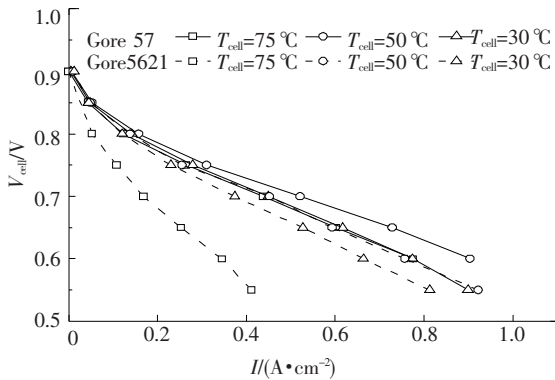


图 2 加湿温度 50 °C 时电池操作温度对 2 种燃料电池性能影响

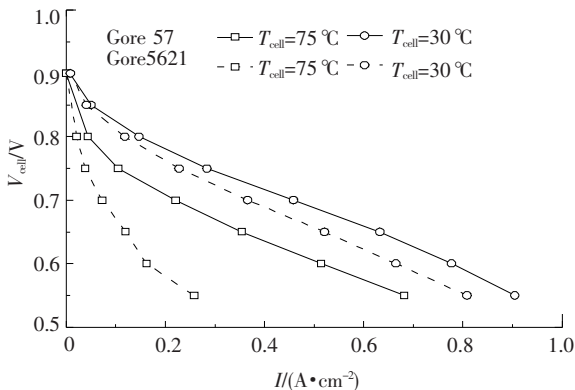


图 3 加湿温度 30 °C 时电池操作温度对 2 种燃料电池性能影响

图 2 和图 3 进一步验证,对于 Core5621,当电池温度低于燃料加湿温度时,电池性能随电池温度增加而提升,但当电池温度高于燃料加湿温度

时,电池性能随电池温度增加而下降. 对于 Core 57,电池性能随电池操作温度增加同样表现出先提升随后下降的趋势,但由于其质子膜的含水量较容易满足,电池性能开始下降的临界温度应高于 Core 5621.

图 2 表明,当燃料入口加湿温度保持 50 °C 时,电池温度在 30 和 50 °C 时,Core 57 性能比 Gore 5621 高,说明当燃料入口加湿温度降低时,由于入口燃料中水蒸汽含量降低,在较低的电池温度下就可体现出薄膜厚度对于薄膜含水量和欧姆阻抗的影响. 而电池温度增加至 75 °C 时,Gore 57 电池远优于 Core 5621,说明在低的加湿温度和高的电池温度下,由于 Core 5621 质子膜厚度较厚,其含水量远低于 Core 57,电池欧姆阻抗过高,因而电池性能大大下降. 图 3 表明,当燃料入口加湿温度进一步降低到 30 °C 时,由于入口燃料含水量较低,在电池温度为 70 °C 时,由于较强的蒸发效应,Core 57 质子膜的含水量也将不足,因此电池性能相对于操作温度 30 °C 时大大下降,但其性能仍远高于 70 °C 电池温度下的 Core 5621.

综上所述,在相同的电池操作温度和燃料入口加湿温度下,Core 57 电池性能均高于 Gore 5621,因为较薄的薄膜只需要少量的水分便可保证薄膜的含水量,故 Gore 57 可在较高的电池操作温度和较低的燃料入口加湿温度下操作. 当燃料入口加湿温度降低时,薄膜厚度的影响力将更加显著. 图 4 给出了 Core 57 和 Core 5621 在不同燃料入口加湿温度下电池获得最佳性能所对应的操作温度. 图 4 表明,最佳的电池性能为 Core 57 在加湿温度 70 °C、电池温度为 75 °C 时. 最差的电池性能为 Core 5621 在加湿温度 30 °C、电池温度 30 °C 时.

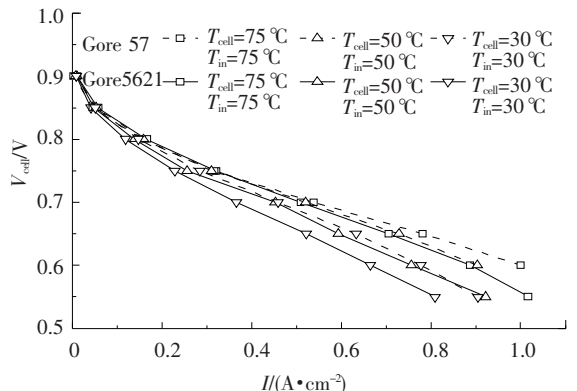


图 4 2 种燃料电池最佳的电池操作温度与加湿温度

2.2 阴阳极加湿温度影响

图 5 给出了阳极燃料为干氢气,阴极燃料为加湿温度 70 °C 的空气时,不同电池温度下 2 种电

池的极化曲线. 结果再次显示, 在相同电池温度下, Core 57 性能优于 Core 5621. 对于 Core 5621 而言, 电池温度为 50 和 65 °C 时性能最佳, 二者相差很小, 电池温度 80 °C 性能最差. 对于 Core 57 而言, 电池温度为 65 °C 时性能最佳, 电池温度为 30 °C 时, 性能最差, 但 30 °C 时的性能也优于 Core 5612 在 50 和 65 °C 时的最佳性能. 此结果说明, 对于 Core 57, 由于薄膜厚度薄, 且阴极燃料加湿温度较高, 阴极入口空气含有较多的水蒸汽, 同时阴极电化学反应生成水, 因此阴极侧水分浓度较高, 由阴极通过反向扩散到达阳极的水可帮助阳极侧薄膜具有较好的含水量, 而 Core 5621, 由于薄膜较厚, 反向扩散的水不足以使阳极侧薄膜具有较好的含水量, 因此其离子阻抗明显高于 Core 57, 电池性能大大低于 Core 57. 对于 Core 57 和 Core 5621, 当电池温度上升到 80 °C 时, 尽管阴极入口燃料包含较多的水蒸气, 但由于水分的过分蒸发, 使反向扩散到达阳极侧质子膜的水分减少, 欧姆阻抗变高, 因此性能随温度上升反而下降. 特别是对于 Core 5621, 由于质子膜较厚, 其含水量越发不足, 因此其性能甚至低于电池温度 30 °C 时.

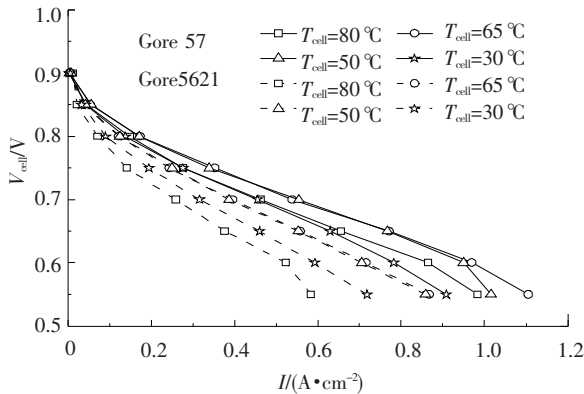


图 5 阳极未加湿、阴极加湿温度 70 °C 时电池操作温度对电池性能影响

图 6 给出了阴极燃料为干空气, 阳极燃料为加湿温度 70 °C 的氢气时, 不同电池温度下 2 种电池的极化曲线. 对于 Core 57 和 Core 5621, 电池温度 50 °C 时性能最佳, 电池温度 80 °C 时性能最差. 同时相同电池温度下, Core 57 性能均优于 Core 5621.

对比图 1 和图 5 可见, 当电池温度为 30 °C 和 65 °C 时, Gore 57 在阳极燃料不加湿条件下电池性能优于阳极加湿温度为 70 °C 时的性能, 此结果表明, 在较低的电池温度下, 因为 Core 57 薄膜厚度薄, 只需少量水分便可保持薄膜足够的含水量, 因此即使阳极燃料不加湿, 由阴极反向扩散的水

分也可使阳极侧薄膜保持足够的含水量. 当阳极燃料加湿温度为 70 °C 时, 氢气燃料中水蒸汽含量高, 在较低的电池温度下, 水蒸汽凝结成液态水, 使多孔电极传质阻力增大, 电池性能反而低于不加湿时. 但电池温度进一步上升到 80 °C 时, Gore 57 在阳极燃料不加湿条件下电池性能开始低于阳极加湿时的性能, 显然由于电池温度较高时, 较强的蒸发效应使电池内部液态水移除速率提高, 反向扩散的水分不足以使阳极侧薄膜具有足够的含水量, 电池性能低于阳极加湿时.

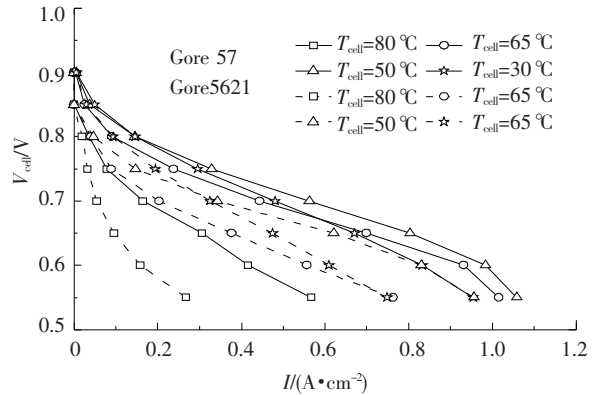


图 6 阳极加湿温度 70 °C、阴极未加湿时电池操作温度对电池性能影响

对比图 1 和图 6 可见, 当电池温度为 30 和 65 °C 时, Gore 57 在阴极燃料不加湿条件下电池性能优于阴极加湿温度 70 °C 时. 此结果表明, 在较低的电池操作温度下, 即使阴极燃料不加湿, 阴极电化学反应产生的水及电渗透效应也可使阴极侧薄膜具有足够的含水量. 当阴极燃料加湿温度为 70 °C 时, 阴极入口燃料中水蒸汽含量高, 在较低的电池温度下, 水蒸汽凝结成液态水, 使多孔电极传质阻力增大, 电池性能反而低于不加湿时. 但电池操作温度上升至 80 °C 时, Core 57 在阴极燃料不加湿条件下的电池性能开始低于阴极燃料加湿时的性能, 显然由于电池温度较高时, 较强的蒸发效应使电池内部液态水移除速率提高, 电化学反应产生的液态水及电渗透效应不足以使阴极侧薄膜具有足够的含水量, 因此电池性能低于阴极加湿时.

然而, 对比图 1 和图 5、6, 对于较厚的 Core 5621 而言, 在相同电池操作温度下, 无论阳极燃料不加湿还是阴极燃料不加湿, 其性能均低于燃料加湿时. 因此对于较厚的质子膜, 阴极和阳极燃料加湿都是非常必要的.

3 结 论

1) 在相同的电池操作温度和燃料入口加湿

温度下,Core 57 电池性能均高于 Gore 5621,因为较薄的质子膜只需要少量水分便可保证薄膜的含水量,故 Gore 57 可在较高的电池操作温度和较低的燃料入口加湿温度下操作.当燃料入口加湿温度降低时,薄膜厚度的影响力将更加显著.

2)在相同入口加湿温度下,2种电池性能均随电池操作温度增加先提升然后下降,对于 Core 5621,该转变温度等于燃料入口加湿温度,对于 Core 57,该转变温度高于燃料入口加湿温度.

3)最佳的电池性能为 Core 57 在加湿温度 70 ℃、电池温度为 75 ℃时.最差的电池性能为 Core 5621 在加湿温度 30 ℃、电池温度 30 ℃时.

4)当阳极燃料或阴极燃料不加湿时,较低的电池操作温度下,Core 57 电池性能高于阳极燃料或阴极燃料加湿时,但较高的电池操作温度下,Core 57 电池性能低于阳极燃料或阴极燃料加湿时.对于 Core 5621,阳极燃料或阴极燃料不加湿时,电池性能均低于阳极燃料或阴极燃料加湿时,因此对较厚的质子膜,阳极燃料和阴极燃料同时加湿是十分必要的.

参考文献:

- [1] YANG H, ZHAO T S, YE Q. Pressure drop behavior in the anode flow field of liquid feed direct methanol fuel cells [J]. *Power Sources*, 2005, 142(1/2): 117 - 124.
- [2] LI X G, SABIR M. Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs Int [J]. *Hydrogen Energy*, 2005, 30(4): 359 - 371.
- [3] WANG X D, DUAN Y Y, YAN W M. Numerical study of cell performance and local transport phenomena in PEM fuel cells with various flow channel area ratios [J]. *Power Sources*, 2007, 172(1): 265 - 277.
- [4] WANG X D, DUAN Y Y, YAN W M, *et al.* Local transport phenomena and cell performance of PEM fuel cells with various serpentine flow field designs [J]. *Power Sources*, 2008, 175(1): 397 - 407.
- [5] AMIRINEJAD M, ROWSHANZAMIR S, EIKANI M H.

Effects of operating parameters on performance of a proton exchange membrane fuel cell [J]. *Power Sources*, 2006, 161(2): 872 - 875.

- [6] YAN Q G, TOGHIANI H, CAUSEY H. Steady state and dynamic performance of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) under various operating conditions and load changes [J]. *Power Sources*, 2006, 161(1): 492 - 502.
- [7] XU H, KUNZ H R, FENTON J M. Analysis of proton exchange membrane fuel cell polarization losses at elevated temperature 120 degrees C and reduced relative humidity [J]. *Electrochim Acta*, 2007, 52(11): 3525 - 3533.
- [8] SUN H, ZHANG G S, GUO L J, *et al.* Effects of humidification temperatures on local current characteristics in a PEM fuel cell. [J]. *Power Sources*, 2007, 168(2): 400 - 407.
- [9] HSIEH S S, CHU K M. Channel and rib geometric scale effects of flowfield plates on the performance and transient thermal behavior of a micro-PEM fuel cell [J]. *Power Sources*, 2007, 173(1): 222 - 232.
- [10] ZHANG J L, TANG Y H, SONG C J, *et al.* PEM fuel cells operated at 0% relative humidity in the temperature range of 23 - 120 degrees C [J]. *Electrochim Acta*, 2007, 52(15): 5095 - 5101.
- [11] YAN W M, MEI S C, SONG C Y, *et al.* Experimental study on the performance of PEM fuel cells with interdigitated flow channels [J]. *Power Sources*, 2006, 160(1): 116 - 122.
- [12] YAN W M, CHEN C Y, MEI S C, *et al.* Effects of operating conditions on cell performance of PEM fuel cells with conventional or interdigitated flow field [J]. *Power Sources*, 2006, 162(2): 1157 - 1164.
- [13] YAN W M, WANG X D, MEI S S, *et al.* Effects of operating temperatures on performance and pressure drops for a 256 cm² proton exchange membrane fuel cell: An experimental study [J]. *Power Sources*, 2008, 185(2): 1040 - 1048.

(编辑 杨波)