

操作条件对质子交换膜燃料电池性能的影响

耿东森 岳瑞娟 李培金*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 通过测量电池的电流-电压、电流密度-功率和电流密度-时间曲线, 研究了温度、压力和尾气排放速度对质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 性能的影响, 得出了电池较佳的工作条件。实验结果表明: 氢气和氧气的较佳工作压力分别为 0.03 MPa 和 0.3 MPa; 在该压力下, 电池工作温度为 60 °C 时, 电池的最大功率密度可达 0.44 W/cm²; 当尾气排放速度为 20 mL/min 时, 电池能够高效、稳定的运行。

关键词: PEMFC; 操作条件; 尾气排放; 电池性能

中图分类号: TM911.4

由于世界能源危机和环境污染日益严重, 燃料电池特别是质子交换膜燃料电池 (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC), 以其高效、清洁、安全、可靠等突出优点而受到各国政府和研究机构的广泛关注。以其作为动力和辅助动力的汽车、舰船、潜艇相继问世并取得了相当成功。除此以外, PEMFC 在移动电源、家庭电源与分散电站、水下机器人、航空航天等领域亦具有广阔的应用前景^[1-2]。为使 PEMFC 工作时达到理想的工作状态, 电池正常运行前, 除需要对膜电极 (Membrane-Electrode-Assembly, MEA) 进行活化处理外, 电池操作条件的控制亦直接影响到 PEMFC 的性能。本文在自制的膜电极基础上, 着重探讨温度、压力和尾气排放速度对 PEMFC 性能的影响。

1 电池结构与工作原理

一般而言, 质子交换膜燃料电池由双极板、表面涂有催化剂的多孔阳极、多孔阴极和置于两者之间的固体聚合物电解质构成, 图 1 是质子交换膜燃料电池工作原理示意图。电池工作时, 燃料气进入电池的阳极侧, 氧气或空气进入阴极侧, 在阳极板和阴极板上的反应剂流场引导下, 流经整个电极活化面积, 在阴、阳极催化剂的作用下, 发生电化学反应。

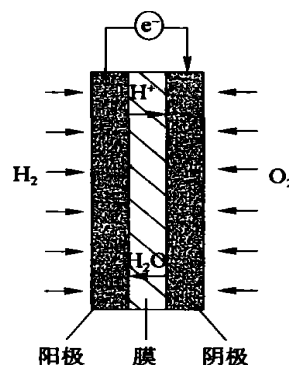
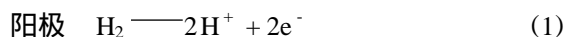
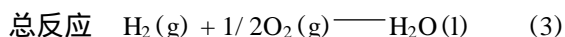
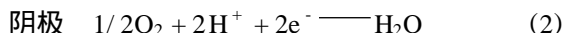


图 1 质子交换膜燃料电池工作原理示意图

Fig. 1 Schematic of PEMFC's working principle

该电极反应产生的电子经外电路到达阴极, 氢离子则经电解质膜到达阴极。氧气与氢离子及电子在阴极发生反应生成水。



2 实验部分

2.1 实验装置

PEMFC 性能测试装置如图 2 所示, 由电路系统、气路系统及负载三部分组成。电池阴极、阳极的压力由气体减压阀来调节, 燃料和氧化剂分别经过增湿器增湿后进入电池, 通过控制增湿器的温度来调节反应气体的温度和湿度。反应后的尾气分别经过冷却、干燥、经流量计排放; 流速由尾气阀控制。负载可以使电池维持恒定的输出电压或电流。

2.2 实验条件

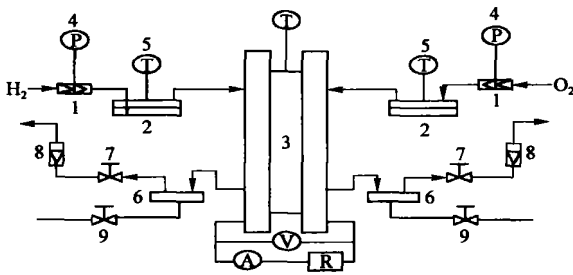
本实验中所用的质子交换膜为溶液浇铸而

收稿日期: 2005-01-13

第一作者: 男, 1971 年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: lipj@mail.buct.edu.cn



1. 减压阀 2. 增湿器 3. PEMF 4. 压力表 5. 温度计
6. 冷凝器 7. 尾气阀 8. 流量计 9. 排水阀

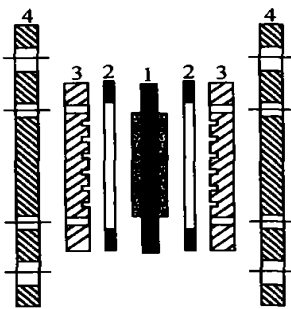
图 2 PEMFC 性能测试装置示意图

Fig. 2 Schematic of PEMFC test rig

成^[3];MEA 由直接涂覆法制备,其有效面积为 5 cm²,Pt/C 的负载量为 0.25 mg/cm²;所用催化剂来自于 Johnson Matthey 公司,Pt 质量分数为 40%。燃料和氧化剂分别是体积浓度为 99.99% 的氢气和 99.5% 的氧气。PEMFC 测试仪为北京世纪富源燃料电池有限公司的 FYCY-5C 测试仪。

2.3 实验方法

将膜电极从去离子水中取出,按膜电极、碳纸、密封垫、双极板的顺序依次组装成单电池,如图 3。然后将单电池接入测试系统。接通各系统,实验在开路状态下分别向两极通入氧气和氢气。由于在电池组装过程中,仍有部分水积累,为防止电极被水淹,电池运行前需打开氢气和氧气尾气阀,利用尾气将膜电极中多余的水分排除,排除电极中多余的水分,使膜电极的水含量达到合适的状态。



1. 膜电极 2. 密封垫 3. 双极板 4. 金属板

图 3 质子交换膜燃料电池结构示意图

Fig. 3 Schematic of PEMFC structure

然后接通负载,使电池在大电流状态短时间放电,在一定程度上对电极进行活化。冲击一段时间后,即可进行温度、压力与尾气排放各操作参数对 PEMFC 性能影响的实验。

3 实验结果与讨论

3.1 工作温度对电池性能的影响

H₂-O₂ 燃料电池是一个气体分子数 n 减少的反应,电池反应的熵变 $S < 0$,电池的温度系数为负值^[4],依据电化学热力学,电池工作温度升高会使电池电动势下降。而依据电化学动力学,电池工作温度的升高有利于提高电催化剂铂的活性,加速氢电化学的氧化,尤其是氧电化学还原速度,降低其化学极化;同时,电池工作温度的升高,使质子膜中质子传导速率加快,从而还能增加质子交换膜的电导,减小膜的欧姆极化。图 4 是在氧气压力为 0.1 MPa、氢气压力为 0.03 MPa 条件下测得的不同温度

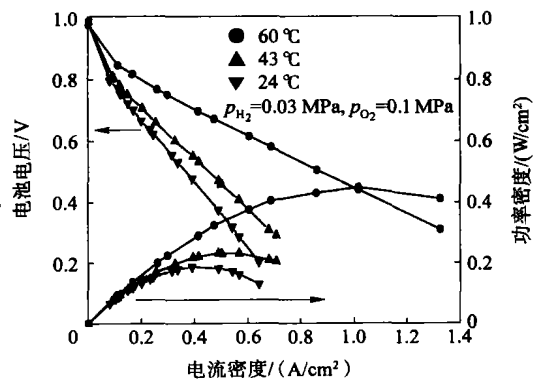


图 4 温度对燃料电池性能的影响

Fig. 4 Effect of temperature on cell performance

时电池的电压-电流密度曲线。由图 4 看出,当电池工作温度从室温 24 升至 60 时,电池性能发生明显改善。如在 0.4 V 时,电池在 24,43 和 60 下的电流密度分别为 0.49,0.56 和 1.15 A/cm²,不同温度下所能达到的最大功率密度分别为 0.18,0.23 和 0.44 W/cm²。所以,对 PEMFC,动力学因素起主导作用,电池工作温度的升高能提高电池的性能。但并非工作温度越高越有利,随着温度的进一步升高,水蒸气分压上升很快,这不仅稀释了反应气体,更主要的是造成膜失水,会导致电池性能下降,所以电池的工作温度应适当控制在一定范围。

3.2 反应气体压力对电池性能的影响

3.2.1 氢气压力变化对燃料电池性能的影响 电池反应实际上是一个氧化还原反应,包括阳极还原剂的氧化反应,阴极氧化剂的还原反应。电池伏安曲线是电池氧化还原反应的集中体现。图 5 是在 $T = 60$, $p_{O_2} = 0.3$ MPa 条件下,仅改变 p_{H_2} 大小的电池伏安曲线。从曲线可以看出,当氢气压力从

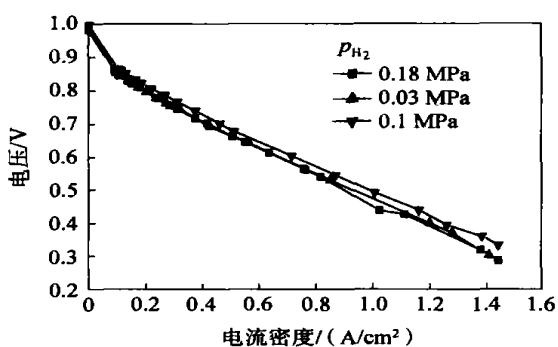


图 5 氢气压力变化对燃料电池性能的影响

Fig. 5 Effect of hydrogen pressure on cell performance

0.03 MPa 变到 0.18 MPa, 电池的发电性能没有明显的差别; 当氢气压力提高到 0.1 MPa 时, 在相同的电流密度下, 电压的提高幅度也只有 5% 左右。其原因在于, 在 PEMFC 氧化还原反应中, 氧的阴极还原反应控制着整个电池反应的反应速度; 氢的阳极氧化需要阴极侧通过膜扩散来的水分子, 由于氢电极侧压力的升高, 会降低水分子的扩散速率, 致使单方面提高氢气的压力对电池的发电性能改善不明显。

3.2.2 氧气压力变化对燃料电池性能的影响 文献[5]曾给出理论的氧气压力 p_{O_2} 对电池电压的影响公式

$$V = \frac{3RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{O_2,2}}{p_{O_2,1}} \right) \quad (4)$$

式中, R 是气体常数, F 为法拉第常数。当温度不变, 电池电压的变化量 (V) 与氧气压力的增加倍数成指数关系, 氧气压力提高, 反应物浓度提高, 增大电池可逆电势; 从动力学角度分析, 增大气体压力还有利于提高交换电流密度, 降低活化过电位。在相同过电位的情况下, 电流密度提高, 电池性能提高。因此从电化学动力学与热力学看, 提高氧气压力均能改善电池性能。图 6 为采用自制电极、氢气压力保持 0.03 MPa, 电池工作温度为 60 °C, 氧气工

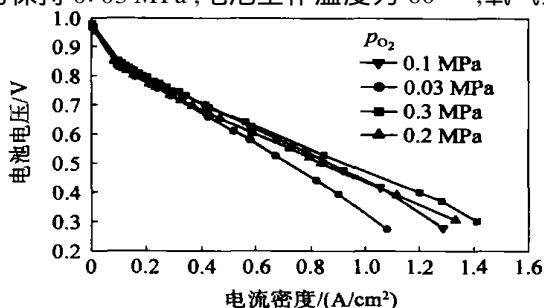


图 6 氧气压力变化对燃料电池性能的影响

Fig. 6 Effect of oxygen pressure on cell performance

作压力变化对电池伏安曲线的影响关系图。由图 6 可知, 电池性能随氧气压力升高而改善, 电池工作的电流密度越高, 工作电压增加越大, 与理论预测一致。如保持外接电压为 0.4 V 时, 当氧气工作压力从 0.03 MPa 变化到 0.3 MPa 时, 电流密度从 0.9 A/cm² 增加到 1.2 A/cm², 提高幅度为 33%。这是因为提高氧气工作压力, 会加快水分子在全氟磺酸膜中的扩散过程, 有利于提高两极反应速度, 有利于改善氧气通过电极扩散层向催化层的传质, 有利于减少浓差极化。从图 6 还可以看出, 当氧气压力增加到 0.2 MPa 时, 电池性能改善幅度减少。继续提高反应气压力, 会增加电池密封难度, 氧气工作压力一般选在 0.2 ~ 0.3 MPa 之间^[2]。

3.2.3 尾气排放量对电池性能的影响 本实验室采用减压稳压器控制反应气的工作压力, 尾气排放采取连续排放方式, 通过尾气阀控制尾气流量。由于 H₂-O₂ 燃料电池反应在阴极有水的生成, 本实验在关闭氢气排放阀的基础上, 着重研究氧气尾气排放量 (v) 对电池性能的影响。图 7, 8 和 9 分别为电池在尾气排放速率为 20, 0 和 50 mL/min 时电流密

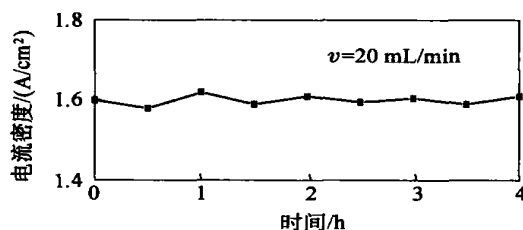


图 7 电流密度与时间的关系

Fig. 7 Current density vs time

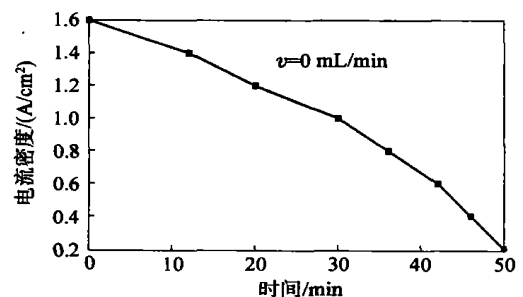


图 8 电流密度与时间的关系

Fig. 8 Current density vs time

度随时间的变化关系图。图 7 表明, 当尾气排放速率为 20 mL/min 时, 随着反应的进行, 电流密度随时间几乎没有变化, 这说明随尾气一起排放出的水含量与电池反应水的含量达到了稳态。图 8 结果表

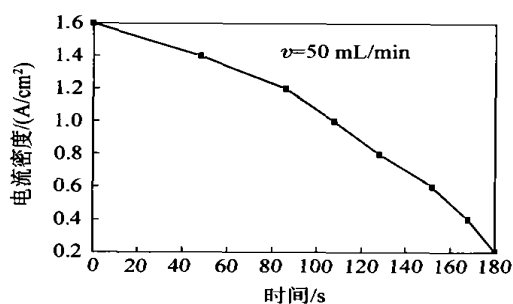


图 9 电流密度与时间的关系

Fig.9 Current density vs time

明, 当将尾气关掉时, 电池运行不到一个小时, 电流密度就从 1.6 A/cm^2 降低到 0.2 A/cm^2 。这说明随着反应的进行, 膜电极中积聚的水越来越多, 逐渐使电极淹没, 最终导致电池不发电。图 9 为尾气排放速率为 50 mL/min , 电流密度随时间变化的关系图。从图 9 可以看出, 电流密度在短短的 3 min 内由 1.6 A/cm^2 降低到 0.2 A/cm^2 , 其主要原因在于随阴极氧气排放出的水量大于电池生成水的量, 使得电极急剧失水, 质子传导受阻, 从而致使电池性能下降。即氧气尾气排放量过大, 容易造成电极失水, 导致电池性能下降; 排放量过小, 易造成电极被水淹没。因此, 尾气排放量的大小对电池性能有重要影响。只有当尾气排放速率与电池生成水的速率相当时, 电池才能稳定、高效地运行。

4 结论

1) 对 PEMFC 这种低温 $\text{H}_2\text{-O}_2$ 燃料电池, 动力学因素起主导作用, 在一定的温度区间内升高电池工作温度, 有利于提高电池性能。

2) 提高反应气工作压力有利于提高电池性能。相对而言, 提高氧气工作压力比提高氢气工作压力电池性能更明显。考虑到气体压力过高会增大电池密封的难度, 气体工作压力一般控制在 $0.2 \sim 0.3 \text{ MPa}$ 之间。

3) 尾气排放量的大小对电池性能有重要影响。只有当随尾气排放掉的水的速率与电池生成水的速率相当时, 电池才能稳定、高效的运行。

参 考 文 献

- [1] PRATER KB. Polymer electrolyte fuel cells: a review of recent developments [J]. J Power Sources, 1994, 51: 129
- [2] 衣宝廉. 燃料电池-原理·技术·应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003, 6-9, 241
- [3] 岳瑞娟, 耿东森, 李培金. 质子交换膜的持水能力对燃料电池性能的影响[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2004, 26(4A): 47
- [4] 吕鸣祥. 化学电源[M]. 天津: 天津大学出版社, 1992, 344-346
- [5] DHAR H P. On solid polymer fuel cells [J]. Electroanal Chem, 1993, 357(1-2): 237

Effects of operational parameters on the performance of proton exchange membrane fuel cells

GEN G Dong-sen YUE Rui-juan LI Pei-jin

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The performance of a single proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) was studied in terms of different operating parameters such as the cell temperature, pressure and the reaction gas emission. The current-voltage, current-power and time-current curves were presented. Experimental results show that the optimal pressures are $p_{\text{H}_2} = 0.03 \text{ MPa}$ and $p_{\text{O}_2} = 0.3 \text{ MPa}$, and the maximum power density of the PEMFC is $0.44 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ at the cell temperature of 60°C under such pressures. PEMFC could run steadily and effectively when the volume flow of the reaction gas emission was 20 mL/min .

Key words: PEMFC; operating conditions; gas emission; cell performance

(责任编辑 朱晓群)