

DOI: 10.13208/j.electrochem.130621

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(2): 184-188

Artical ID:1006-3471(2014)02-0184-05

Http://electrochem.xmu.edu.cn

自增湿阴极开放式 PEMFC 的温度调控

赵思臣^{1,2*}, 王 奔¹, 贾秋红^{2,3}, 韩 明⁴, 谢玉洪^{1,4}

(1. 西南交通大学电气工程学院, 四川 成都 610031; 2. 西南交通大学机械工程学院, 四川 成都 610031;
3. 重庆理工大学机械工程学院, 重庆 400054; 4. 淡马锡理工学院清洁能源研究中心, 新加坡 529757)

摘要: 温度对自增湿阴极开放式质子交换膜燃料电池(PEMFC)的性能有着重要的影响. 依据自制的常压自增湿型 PEMFC 及温度控制设备搭建测试平台, 测试了燃料电池在不同工作温度下的输出特性曲线—伏安曲线和功率输出曲线. 通过拟合得到了电极过程动力学参数, 分析了工作温度影响电池性能的主要原因.

关键词: 质子交换膜燃料电池; 自增湿; 输出特性曲线; 最佳工作温度; 温度控制

中图分类号: TM911.4

文献标识码: A

目前, PEMFC 采用固体聚合物膜电解质, 质子在膜中以水合质子的形式从阳极迁移到阴极. 质子传导率与膜的水含量几乎呈线性关系, 膜的含水量越高, 其质子传导率越大^[1-2]. 为保证膜处于良好的水合状态, 通常需反应气体预增湿, 而增湿设备导致电池系统复杂化, 且消耗额外能量. 自增湿燃料电池省去了外增湿设备, 简化电池系统, 提高燃料电池比功率输出. 自增湿 PEMFC 依据电池内的水平衡控制, 水的唯一来源由阴极电化学反应产生. 燃料电池的水平衡和热平衡管理是影响膜水含量的两大因素, 并相互耦合. Ciureanu 等^[3]研究燃料电池的阻抗响应, 提出液态水在阴极集聚是极限电流密度的主因. 葛善海等^[4]提出了用于研究 PEMFC 膜中水分布、水传递量分布、电流密度分布等的二维数学模型, 并系统考察了电池温度与水传递和膜中水分布关系. Buchi^[5]、Bemadid^[6]和于景荣^[7]等分析了自增湿操作 PEMFC 的可行性, 若反扩散水量不小于电迁移水量, 就有可能实现 PEMFC 自增湿稳定操作. Chan 等^[8]建立了电池性能重要参数(质子交换膜电导率和膜中水反扩散运动净转移量)的相互关系, 在不增湿、空气化学计量比等于 2 的条件下, 电池可稳定工作的温度达 65℃. Riascos 等^[9]依据 PEMFC 电化学、动力学模型, 分别仿真电池在有/无自增湿操作下的电压、电流、温度等重要参数变化规律曲线, 提出一种考虑电池最佳工作温度的控制, 并证明了其有效性. 但文中只有模型仿真的

数据和图像, 未给出实验数据. 目前对自增湿、常压的电池系统温度控制和最大输出功率点跟踪的相关研究仍较少.

本文采用新加坡淡马锡理工学院清洁能源研究中心自主设计开发的质子交换膜燃料电池单电池, 在常压、反应气体自增湿的条件下, 研究不同负载电压下电池的输出特性和电池最佳工作温度点, 讨论了电池系统在不同负载时散热风扇和加热垫的控制. 以期为电池堆或大电池系统的温度控制和最大输出功率点跟踪提供指导, 优化燃料电池的输出特性, 确保系统稳定运行.

1 实验系统及方案

1.1 设 备

实验平台的搭建如图 1 所示. 实验设备包括: 自行设计的 PEMFC 单电池实验装置(单电池设计参数及相关信息如表 1); Metrohm 的 Autolab 燃料电池测试平台; Hargraves 微型隔膜泵, 供给氧化剂; Sunon 散热风扇; RS 加热垫 (12 V, 2.5 W); 自行设计制作的温度控制电路; Goodwill Instruments 直流电源, 为控制电路、冷却风扇、加热垫和电磁阀供电; Soundtech Eletronic 数字温度计, 测量范围 -50 ~ 1300℃; 微机 (Dell-Optiplex 330) 及 Nova 1.9 软件. 电子负载由 Autolab 实验测试平台提供. 工作电压、数据采样周期、采样点数目、采样信号源、测试时间等相关参数预先通过 Nova 软件在计算

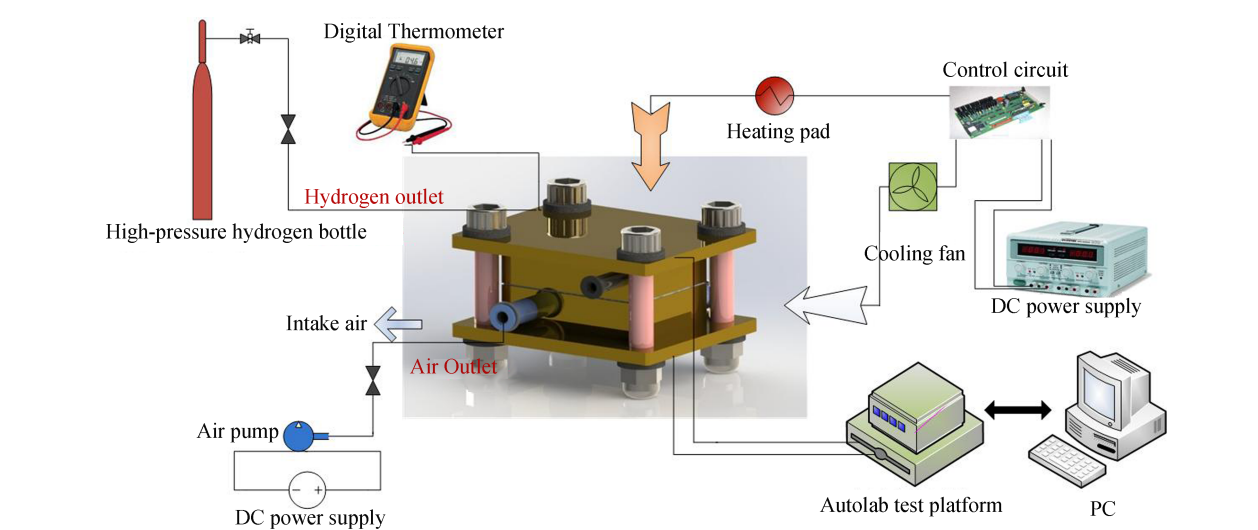


图 1 实验系统设备连接结构框图

Fig. 1 Structure diagram of the experimental system

表 1 电池设计参数

Tab. 1 Physical parameters of the fuel cell

Parameter	Value
Dimensions (Length × Width × Height)	78 mm × 68 mm × 36 mm
Anode flow field	Porous (porosity 70%)
Effective volume of the anode flow channel	0.44 cm ³
Cathode flow field	Straight channel
Effective volume of the canood flow channel	2.74 cm ³
Effective working area of a single cell	14.88 cm ²

机设置.

1.2 条件设置

阳极氢气(纯度 99.9%)由高压储气罐经减压阀供给,设定压力 0.4×10^5 Pa. 氢气尾气由电磁阀间歇式排放,周期 10 s,持续 0.2 s. 阴极氧气由微型低压空气泵不断吸入空气供给,阴极流场形成微弱

负压(模拟阴极开放式燃料电池系统的运行方式),空气计量比约 12. 电池外部环境温度 25 °C.

1.3 温度控制

用自行设计的温度控制器调控电池温度. 用模糊控制算法控制加热垫和风扇的工作电压实现温控. 图 2 为温度控制结构框图,设定目标温度和升温速度,单片机经模糊运算产生电压控制信号,由 D/A 转换运算放大器放大,驱动温控设备.

2 结果与讨论

2.1 伏安特性曲线

图 3 给出 PEMFC 不同温度的伏安特性曲线. 从图 3 中可以看出,电池输出电压损失有 3 种极化过程. 低电流密度区主要是电极活化极化,其与催化剂活性、反应物浓度、电极粗糙度和压力有关. 电流密度升高,伏安曲线呈现一直线段,此时欧姆极化占据主导. 高电流密度区伏安曲线下垂,即电池电压快速下降,出现浓差极化. 结果表明,温度对电池伏安特性有较大影响,且不同极化控制区各异.

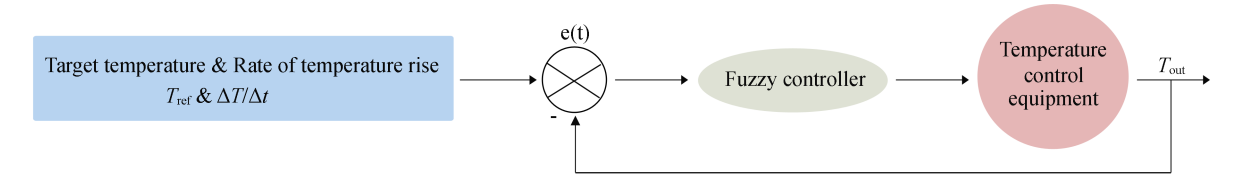


图 2 线性升温系统控制结构框图

Fig. 2 Structure diagram of the linear heating control system

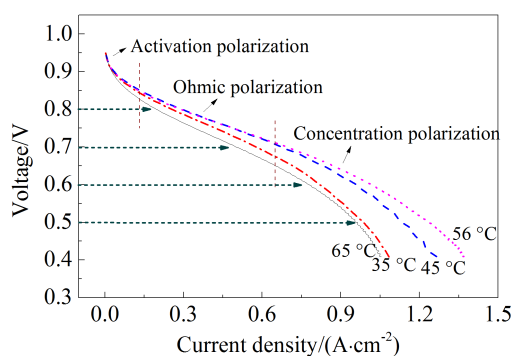


图 3 不同温度 PEMFC 伏安曲线

Fig. 3 Voltage-current density curves of PEMFC at different temperatures

在工作温度 35 ~ 56 °C 范围, 温度升高, 电池输出电压增大. 当工作温度于 65 °C 时, 其性能反而降低. 这主要源于燃料电池内部水热平衡的差异.

2.2 电池功率输出特性曲线

图 4 示出不同工作温度电池输出功率密度与电流密度曲线. 从图 4 中看出, 不同工作温度电池最大输出功率有明显差异. 该电池最大输出功率密度 $0.58 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 输出电流密度 $1.04 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 此时工作温度为 56 °C. 燃料电池最大输出功率-工作温度曲线如图 5 所示. 在工作温度范围内, 随工作温度提高, 燃料电池最大输出功率逐增, 50 ~ 56 °C 的曲线平台区为电池最佳工作温区. 续之升温, 最大输出功率剧减.

2.3 电池动力学分析

忽略电池传质的影响, 据 Srinivasan 等^[10-11]提出的燃料电池电极模拟方程表达式为: $E = E_0 - Ri - b \log i$. 式中, b 为 Tafel 斜率, E_0 为 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电池电动

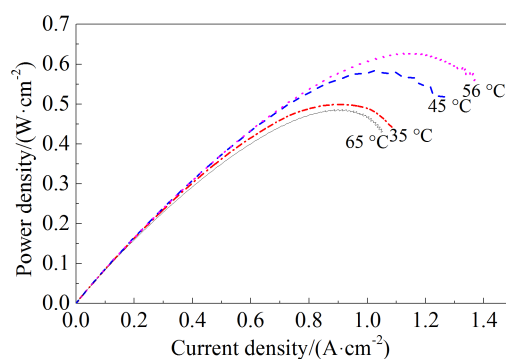


图 4 不同温度 PEMFC 功率电流曲线

Fig. 4 Power density-current density curves of PEMFC at different temperatures

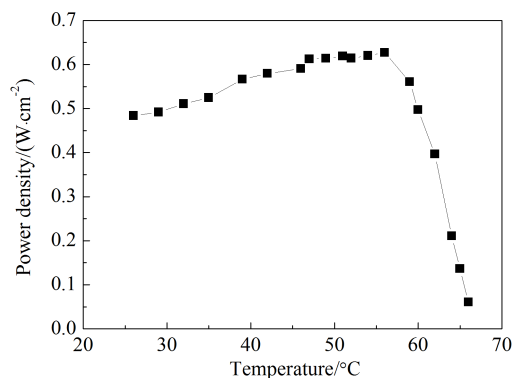


图 5 不同温度 PEMFC 输出功率变化曲线

Fig. 5 Output power density of PEMFC at different temperatures

势, R 为电池内阻. 据 Origin 8.5 拟合工具箱, 用非线性最小二乘法回归电池极化曲线, 并将 PEMFC 的动力学参数列于表 2.

表 2 不同温度下 PEMFC 电极动力学参数值

Tab. 2 Electrode kinetic parameters of PEMFC at different temperatures

$T/^\circ\text{C}$	E_0/V	$R/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	b/V	R^2
30	0.8323	0.23924	0.03429	0.99941
35	0.83423	0.2252	0.03455	0.99949
40	0.83442	0.21126	0.0341	0.99953
45	0.82826	0.19863	0.0362	0.99954
50	0.82619	0.1961	0.03555	0.99968
56	0.82181	0.1957	0.03557	0.99957
60	0.81575	0.20237	0.04049	0.99976
65	0.79998	0.24957	0.04309	0.99985
70	0.77745	0.30579	0.04228	0.99989

图6给出电池工作温度-电池内阻拟合曲线。从图6看到,在30~56℃工作温度区间,其内阻随工作温度提高逐渐减小,而在高于56℃区域其内阻迅速增大。据文献^[12]报道,燃料电池内阻主要来自电极材料和材料之间的电子迁移阻力以及电解质膜质子传导阻力。其中,质子传导阻力与燃料电池工作温度和膜中水含量密切相关。工作温度和膜中水含量升高将有利于加快质子传导速率。然而温度升高使电解质膜与之气相界面水平衡的饱和蒸汽压增大,膜含水量减少,膜电阻率增加。低温区电池内部环境中水的饱和蒸汽压较低,阴极侧空气排出携带的水量不足以造成电解质膜含水量降低。此时,温度升高,膜中质子传导率逐渐加快,膜电阻降低。而电池温度较高时,电池内部环境水的饱和蒸汽压快速增加,阴极侧空气排出携带水量随之增加,电解质膜快速失水,膜电阻急剧增加。

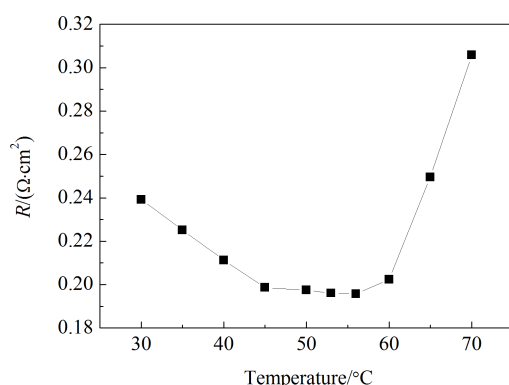


图6 PEMFC 工作温度-电池内阻拟合曲线

Fig. 6 Fitting results of R at different temperatures

3 结 论

运行温度直接影响着 PEMFC 输出性能,温度过低或过高均不利于电池高效工作,故应选取最佳工作温度点。电池工作温度影响电池质子交换膜的水含量(即欧姆电阻),电池从起始工作温度升高,其欧姆电阻先减后增。设计控制电路,依据电池负载电压调整电池温度,实现电池温度最大功率点的跟踪。

参考文献(References):

[1] Zawodzinski T A (Jr.), Derouin C, Radzinski S, et al. Water uptake by and transport through nafion® 117 mem-

branes [J]. Journal of The Electrochemical Society, 1993, 140(4): 1041-1047.

[2] Zawodzinski T A (Jr.), Springier T E, Davey J, et al. A comparative study of water uptake by and transport through ionomeric fuel cell membranes [J]. Journal of Electrochemical Society, 1993, 140(7): 1981-1985.

[3] Ciureanu M, Roberge R. Electrochemical impedance study of PEM fuel cells. Experimental diagnosis and modeling of air cathodes[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105(17): 3531-3539.

[4] Ge S H(葛善海), Yi B L(衣宝廉), Xu H F(徐洪峰). Model of water transport for proton-exchange membrane fuel cell (PEMFC)[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (化工学报), 1999, 50(1): 39-47.

[5] Buchi F N, Srinivasan S. Operating proton exchange membrane fuel cells without external humidification of the reactant gases - Fundamental aspects[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1997, 144(8): 2767-2772.

[6] Bemad D M, Verbrugge M W. A mathematical model of the solid-polymer-electrolyte fuel cell[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1992, 139(9): 2477-2491.

[7] Yu J R(于景荣), Yi B L(衣宝廉), Han M(韩明), et al. Operating proton exchange membrane fuel cells without external humidification[J]. Chinese Journal of Power Sources (电源技术), 2001, 25(5): 327-329.

[8] Chan S H, Han M, Jiang S P. Guidelines for stable operation of a polymer electrolyte fuel cell with self-humidifying membrane electrolyte assembly[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2007, 154(5): B486-B493.

[9] Riascos L A M, Pereira D D. Limit operating temperature in polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2009, 156(9): B1051-B1058.

[10] Srinivasan S, Ticianelli EA, Derouin C R, et al. Advances in solid polymer electrolyte fuel cell technology with low platinum loading electrodes[J]. Journal of Power Sources, 1988, 22(3/4): 359-375.

[11] Srinivasan S, Velew OA, Parthasarathy A, et al. High energy efficiency and high power density proton exchange membrane fuel cells — Electrode kinetics and mass transport[J]. Journal of Power Sources, 1991, 36(3): 299-320.

[12] James L, Andrew D. Fuel cell system explained (Second edition)[M]. Chichester: John Wiley & Sons, 2003: 22-24.

Effect of Temperature on the Self-Humidifying Open-Cathode Proton Exchange Membrane Fuel Cell

ZHAO Si-chen^{1,2*}, WANG Ben¹, JIA Qiu-hong^{2,3}, HAN Ming⁴, XIE Yu-hong^{1,4}

(1. School of Electrical Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China; 2. School of Mechanical Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China; 3. College of Mechanical Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China; 4. Clean Energy Research Center, Temasek Polytechnic, 529757, Singapore)

Abstract: Based on the experiments about the output characteristics of a home-made temperature-controlled PEMFC system with atmospheric pressure and no external humidifying condition in different loading voltages and operating temperatures, the optimum operating temperature at different loading voltages can be obtained by tracking the output characteristics of PEMFC operating over a range of temperatures. By analyzing the fitted data the kinetic parameters are evaluated and the effect of different operating temperatures on the PEMFC performance is discussed from a view of electrode kinetics.

Key words: proton exchange membrane fuel cell; self-humidifying; optimum operating temperature; output characteristic curve; temperature control