

热物理参数对燃料电池内传质过程的影响

郭航^{1,2} 马重芳^{1,2} 汪茂海² 叶芳² 王焱² 俞坚² 王朝阳³

(1. 西安交通大学能源与动力工程学院, 西安 710049; 2. 北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100022;
3. Electrochemical Engine Center, Pennsylvania State University, University Park, PA 16802, USA)

摘要 本文利用自行设计的实验系统, 对自制的镀金不锈钢极板液态进料直接甲醇燃料电池的性能进行了测试。实验结果表明, 较高的氧气压力和流量、较大的甲醇溶液流量、较高的电池温度均有助于强化燃料电池内部的传质过程。另外, 在甲醇溶液浓度不超过 2.0 kmol/m^3 的范围内, 提高浓度有助于缓解催化层反应物不足的问题, 从而改善燃料电池的性能。本文从机理上对这些实验结果进行了分析。

关键词 直接甲醇燃料电池; 传质; 热物理参数; 实验研究

中图分类号: TM911 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-231X(2004)01-0148-03

INFLUENCE OF THERMOPHYSICAL PARAMETERS ON THE MASS TRANSFER IN FUEL CELLS

GUO Hang^{1,2} MA Chong-Fang^{1,2} WANG Mao-Hai² YE Fang²
WANG Yan² YU Jian² WANG Chao-Yang³

(1. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China ;
2. College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China ;
3. Electrochemical Engine Center, Pennsylvania State University, University Park, PA 16802, USA)

Abstract The performance of the liquid feed direct methanol fuel cell was tested in a self designed experimental system. Two self-made gold plated stainless steel polar plates were installed in the fuel cell. The experimental results indicated that higher pressure and flow rate of oxygen, higher flux of aqueous methanol solution and higher temperature of the fuel cell make a contribution to enhance the mass transfer in fuel cells. The experimental results also showed that increasing the concentration of methanol solution within the limits of concentration of 2.0 kmol/m^3 is helpful to alleviate shortage of reactant in catalyst layer and improve the performance of the fuel cell. The mechanism of the experimental phenomena was analyzed in this paper.

Key words direct methanol fuel cells; mass transfer; thermophysical parameters; experimental study

1 前言

燃料电池作为一种高效而且环境效益好的发电装置, 越来越受到人们的重视^[1]。直接甲醇燃料电池 (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC) 采用甲醇直接参与电池反应, 不需要重整及净化。液态甲醇燃料易于管理和储存, 补充便捷, 使系统更趋简单和小型化, 有望在便携式电源、独立的分布式发电装置以及交通工具动力源等领域得到广泛应用。

目前国际上针对 DMFC 的研发仍然集中在开发阻醇电解质膜、寻找新型的催化剂等领域, 对其中的热物理现象的研究刚刚起步。近两年国内学者虽

然已经开始针对 DMFC 的热物理问题展开研究, 但多为数值模拟, 系统的实验数据仍不多见。

燃料电池中的诸多问题往往涉及不同学科且相互关联和影响^[2], 不过其性能仍可通过分析电池在不同电流密度下的实际工作电压曲线, 即极化曲线, 来加以分析和评价。极化曲线一般可分为活化极化区、欧姆极化区、浓差极化区三段 (图 1)。在燃料电池的电流密度较高时, 反应物在燃料电池的电极表面由于电化学反应被迅速消耗, 造成了电化学反应位置周围的反应物浓度低于主流区的浓度, 而由于反应物向电化学反应位置的传输以及生成物的离

收稿日期: 2003-11-16; 修订日期: 2003-11-20

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No.50236010, No.50028605); 北京工业大学青年基金项目 (No. Z05040201)

作者简介: 郭航 (1970-), 男, 北京市人, 讲师, 在职博士生, 主要从事热物理及燃料电池方面的研究。

开速率相对缓慢, 因而无法维持电化学反应所需的反应物供给量, 导致电池性能迅速下降, 这是产生浓差极化区的主要原因。可见, 在浓差极化区, 传质问题是影响燃料电池性能的主要原因。本文即通过对不同实验工况下极化曲线的分析, 探索热物理参数对 DMFC 内传质过程的影响。

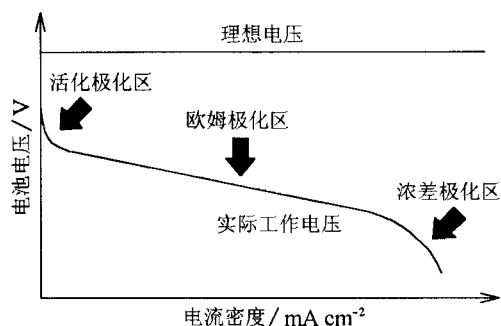


图1 直接甲醇燃料电池的极化曲线

2 实验系统及实验工质

2.1 实验系统

作者自行设计的实验系统主要由阳极供液及排放系统、阴极供气及排放系统、加热及温度控制系统、压力测量及控制系统、电池外电路负载等部分组成。自制的液态进料直接甲醇燃料电池采用镀金的不锈钢极板, 选用 Nafion117 膜作为固体电解质, 阳极催化剂为载量为 4 mg/cm^2 的 PtRu , 阴极催化剂为载量为 4 mg/cm^2 的 Pt 。

2.2 实验工质

实验中采用纯度为分析纯的甲醇 (CH_3OH 含量不低于 99.5%) 与去离子水配制成一定浓度的甲醇水溶液作为直接甲醇燃料电池的阳极燃料。阴极的氧化剂采用高纯氧, O_2 含量不低于 99.995%。

3 实验结果及分析

3.1 温度的影响

实验结果如图 2 所示。可以看到, 80°C 时燃料电池的性能要好于 70°C 时的, 这一方面是催化剂活性随温度升高而提高的必然结果, 同时可以看到, 80°C 时的极化曲线由欧姆极化区过渡到浓差极化区所对应的电流密度要高于 70°C 时的, 这说明温度提高后, 由于分子运动的加剧, 使得反应物向电化学反应位置的传输以及生成物的离开加快, 传质过程由于温度的上升得以强化, 原先在 70°C 时浓差极化区存在的传质不足问题在温度升高后得以一定程度的缓解, 相同电流密度下的电池输出电压得以提高, 电池性能得到改善。

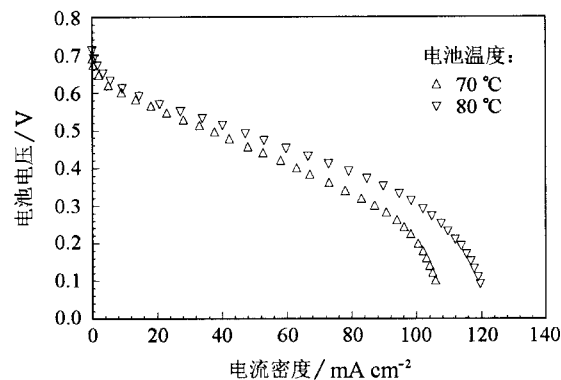


图2 电池温度对燃料电池性能的影响

3.2 压力的影响

在阴极出口压力分别为 0.10 MPa 和 0.15 MPa 的情况下测得的实验结果如图 3 所示。可以看到, 提升阴极流道内的氧气压力后, 电池的输出电压, 特别是极化曲线浓差极化区段的输出电压有明显提高。这主要是由于氧气压力的提高有助于强化氧气从流道向电极催化表面的传质, 从而提高了直接甲醇燃料电池的性能。

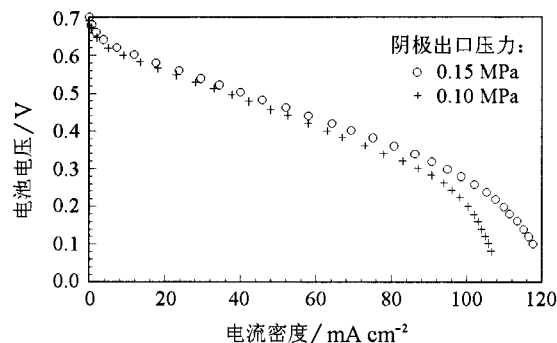


图3 阴极压力对燃料电池性能的影响

3.3 流量的影响

对于甲醇溶液的流量对电池性能的影响这一问题, 不同的研究者得到的结论并不一致。Scott 等人的实验结果表明: 在欧姆极化区及浓差极化区, 直接甲醇燃料电池的性能随流量的增加而下降^[3]。而 Gurau 等人的实验结果却是: 当电池的温度分别为 60°C 和 80°C 时, 使用浓度为 0.5 kmol/m^3 的甲醇溶液, 在欧姆极化区, 燃料电池的性能几乎不受阳极流量影响; 在浓差极化区, 电池的性能随流量的增加而增加^[4]。上述不同的研究者得到不同结论的原因尚无定论, 作者认为, 膜电极组件制备工艺不同及运行参数的一致应是其原因之一。

本文实验得到了与上述文献不同的规律。从图 4 可看到, 在欧姆极化区, 阳极进口甲醇溶液流量就对直接甲醇燃料电池的性能产生了影响, 随着流量的增加, 电池电压下降。但在浓差极化区, 情况发生

了变化,高流量时的电池电压比低流量时的高。产生这种现象的原因在于,由于本文在实验时采用控制出口压力恒定的方法,因此流量的增加使流道沿程的压力得到提升,从而加剧甲醇从阳极透过质子交换膜向阴极串流,使欧姆极化区燃料电池性能下降。而在浓差极化区,能否向催化层及时提供足够的反应物成为主要问题,而流量、沿程压力的增加有助于这一问题的缓解。同样,由于提高阴极氧气的流量促进了较高电流密度下的传质过程,因而在浓差极化区,电池的输出特性随氧气流量的增加而提高(图5)。

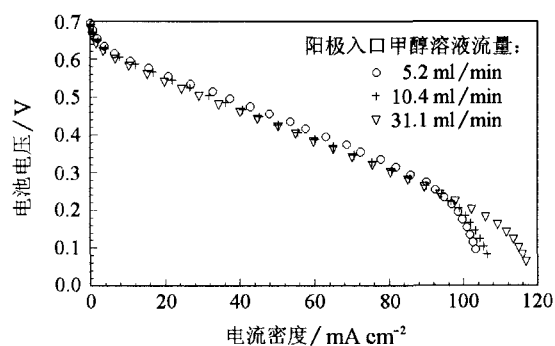


图4 阳极进口甲醇溶液流量的影响

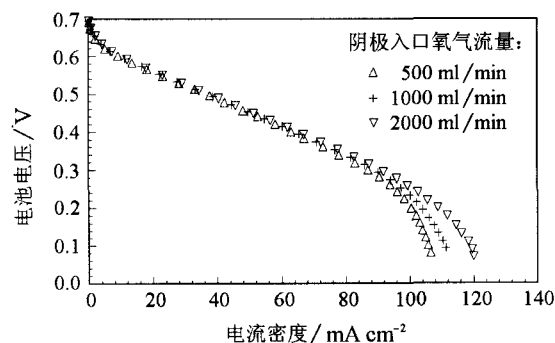


图5 阴极进口氧气流量的影响

3.4 甲醇溶液浓度的影响

图6是在不同甲醇溶液浓度下得到的实验结果,图中的甲醇水溶液浓度单位为M(即 kmol/m^3)。从图中可以看到,在电流密度较低的时候,甲醇的浓度越高,燃料电池的输出电压越低。这主要是受到甲醇串流的影响。在此情况下,产生甲醇串流的原因除了由于阴、阳两极的甲醇浓度差导致的扩散外,还由于电渗作用使质子也携带了部分甲醇分子从阳极通过质子交换膜到达阴极。甲醇串流降低了阴极电位并使整个电池的输出电压下降。随着电流密度的上升,燃料电池电化学反应的反应物需要量也随之增加,此时浓度最低的工况(0.3 M)率先出现了电化学反应位置上的反应物不足的现象,极化曲线逐渐进入浓差极化区,电池性能迅速下降。甲

醇溶液的浓度越高,极化曲线进入浓差极化区段对应的电流密度越大,这表明浓度的提高在一定范围内有助于解决传质不足问题,从而改善燃料电池在较高电流密度下的性能。不过,甲醇溶液的浓度并非越浓越好。因为随着浓度的增加,甲醇串流将越来越严重,对阴极催化剂的毒化也越来越严重,过高的甲醇溶液浓度会使直接甲醇燃料电池的性能严重衰减。

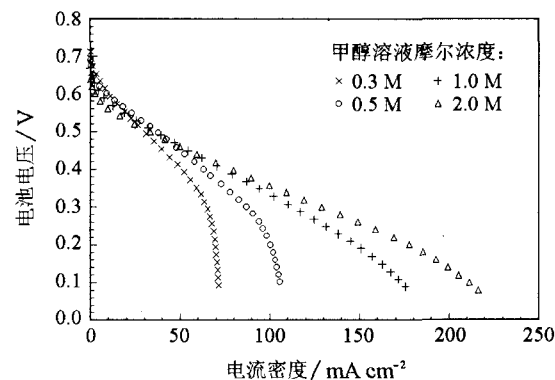


图6 甲醇溶液浓度对燃料电池性能的影响

4 结 论

(1) 在欧姆极化区和浓差极化区,阳极进口甲醇溶液流量的影响规律是不同的。在浓差极化区,较高流量有助于强化燃料的传质过程,其电流密度比同一电池电压下的低流量时的高。

(2) 阴极侧氧气压力、流量的提高有助于强化氧气从流道向电极催化表面的传质,从而可以提高直接甲醇燃料电池的性能。

(3) 电池温度在一定范围内的上升有助于缓解浓差极化区存在的传质不足问题。

(4) 甲醇溶液浓度的提高在一定范围内有助于解决传质不足问题,从而改善燃料电池在较高电流密度下的性能。不过,甲醇浓度并非越高越好。

参 考 文 献

- [1] 郭航, 马重芳, 肖劲松, 等. 汽车用质子交换膜燃料电池性能实验研究. 中国公路学报, 2001, 14(4): 103-105
- [2] Guo H, Ma C F, Wang M H, et al. Heat and Mass Transfer and Two Phase Flow in Hydrogen Proton Exchange Membrane Fuel Cells and Direct Methanol Fuel Cells. In: Shah R K. Proceedings of First International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology. New York: ASME, 2003. 471-476
- [3] Scott K, Taama W M, Kramer S, et al. Limiting Current Behaviour of the Direct Methanol Fuel Cell. Electrochimica Acta, 1999, 45(6): 945-957
- [4] Gurau B, Smotkin E S. Methanol Crossover in Direct Methanol Fuel Cells: a Link Between Power and Energy Density. Journal of Power Sources, 2002, 112(2): 339-352