

温度对直接甲醇燃料电池动态性能的影响

汪茂海 郭航 马重芳

(传热强化与过程节能教育部重点实验室及传热与能源利用北京市重点实验室,
北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100022)

摘要 利用可计算机控制的电子负载单元, 本文实验研究了电池温度对液态进料直接甲醇燃料电池单体电池的稳态和动态性能的影响, 并考察了该电池对电池温度变化的动态响应。实验结果表明: 电池稳态性能随着电池温度的升高而提升, 电池对动态负载的响应随着电池的温度的升高而变得更快和更稳定, 升温过程中电池对电池温度变化的响应值要高于降温过程中对应的响应值。

关键词 直接甲醇燃料电池; 电池温度; 动态响应

中图分类号: TM911.4 文献标识码: A 文章编号: 0253-231X(2005)05-0865-03

THE INFLUENCE OF THE CELL TEMPERATURE ON THE DYNAMIC PERFORMANCE OF A DIRECT METHANOL FUEL CELL

WANG Mao-Hai GUO Hang MA Chong-Fang

(Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation Key Lab of Ministry of Education & Heat Transfer and
Energy Conversion Key Lab of Beijing Municipality, College of Environmental and Energy Engineering,
Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract With the aid of a computer-controlled electronic load, the effects of the cell temperature on the transient performance of a direct methanol fuel cell were studied experimentally. The dynamic response of the cell to the variable cell temperature was also explored. The steady-state performance of the cell increases with cell temperature. The responses of the cell to dynamic loads become quicker and more stable at higher temperature. At constant voltage, the transient current of the cell to changeable cell temperatures during increasing temperature is higher than that during decreasing temperature.

Key words direct methanol fuel cells; cell temperature; dynamic response

1 前言

和其它种类的燃料电池相比, 直接甲醇燃料电池系统简单, 燃料能量密度高而且储运方便, 在小型移动电源领域有广阔的应用前景^[1]。

运行参数对电池的性能有着重要的影响。其中电池温度影响催化剂活性^[2], 膜的湿化^[3], 电池内部的传质以及电池的热平衡^[4]。电池温度是否合适是电池能否获得最佳性能的关键参数之一^[5]。

实际应用中, 直接甲醇燃料电池的负载和外部环境是变化的, 因此电池动态性能的研究^[6]很有必要。电池温度对电池动态性能的影响国内外还未见

文献报道。本文研究了不同温度下电池对各种负载变化的响应并考察了电池对温度动态变化的响应。

2 实验

2.1 实验系统

实验系统如文献[7]中所述。系统中所用的可计算机控制的电子负载单元能给电池提供按各种规律变化的负载, 同时还能记录电池温度, 反应物流量, 电池输出电压和电流。

2.2 实验电池

实验用直接甲醇燃料电池由膜电极组件、密封

收稿日期: 2005-03-11; 修訂日期: 2005-07-11

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No.50236010; No.50028605; No.50406010); 中德科学促进中心项目资助 (No.GZ207(101/7)); 北京工业大学博士科研启动基金项目资助 (No.52005014200401); 青年基金项目资助 (No.JQ0504200363)

作者简介: 汪茂海 (1978-), 男, 江西上饶人, 博士生, 主要从事燃料电池研究。

片、扩散层、极板、电流收集器和端板组成。该电池有效面积为 50 cm^2 ，电解质采用杜邦公司的 Nafion117 膜。分别用 Pt/Ru 和 Pt/C 作为阳极和阴极的催化剂，其中 Pt/Ru 和 Pt 的载量都为 0.4 mg/cm^2 。阴阳极的扩散层采用碳布。极板上的流道形式是蛇形，矩形截面流道的当量直径是 0.8 mm 。

3 结果和分析

实验采用甲醇和去离子水溶液作为阳极供给物，阴极的供给物是纯氧。实验中，除了电池温度，其它反应参数保持不变：电池进口温度， 70°C ；甲醇溶液流量， 10 ml/min ；甲醇溶液浓度， 1.0 mol/l ；氧气流量， 700 ml/min ；出口常压。借助可计算机控制电子负载单元提供脉冲式、“三角形”、“梯形”负载变化，每个负载循环中相同的负载变化都要重复三次以考察复现性和加载历史的影响。

3.1 电池温度对电池稳态性能的影响

图 1 所示为不同电池温度下直接甲醇燃料电池稳态情况下的性能曲线。通过在不同电压下获得电流来得到极化曲线，在每个电压下停留 2 min 后记录电流。如图 1 所示，电池性能随着电池的温度升高而提升。原因是提高电池温度能提高催化剂的活性^[2]，增强电池内部的传质^[4]，减少甲醇窜流并能提升 Nafion 膜的质子传导率^[5]。

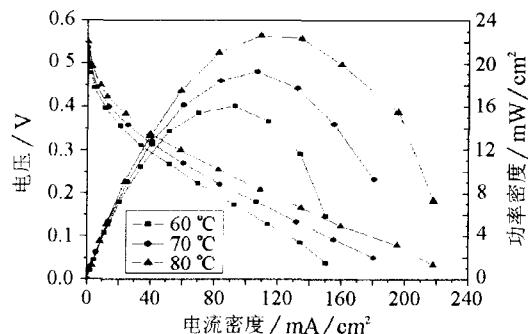


图 1 电池温度对电池稳态性能的影响

3.2 电池温度对电池动态性能的影响

图 2~4 为不同负载循环下电池温度对电池动态响应的影响。各图中的一个共同特点是：电池的响应电压值随电池温度的升高而增加，原因是提高电池温度能促进电化学反应的进行^[2]、增强传质^[4]、减少甲醇窜流和提高膜的质子传导率^[5]。

图 2 为不同电池温度下电池对脉冲式负载的动态响应。定电流工作时间及开路时间都是 60 s 。从图

2 可以看到，电池电压对电流的变化的响应很快。从开路瞬间加载到 20 mA/cm^2 和 40 mA/cm^2 ，电池的开路电压骤降到一个低值，然后又迅速回升，而加载到 100 mA/cm^2 ，却没有回升现象，这是由电极处双电层电容的充电效应引起的，而在高电流时，这个充电过程会很短。而且，由于产生高电流需要更多的甲醇参与反应，同时高的电流也会使得甲醇向催化层的传质不足使得电压随着时间略有下降。从放电状态跳到开路时，电池的开路电压会在瞬时跳到比正常开路高的多的值，然后渐渐回落到正常的开路电压，原因之一是忽然停止反应时，与正常开路状态相比，因扩散引起的甲醇窜流减少，从而降低电池的过电势，另外，卸载瞬间双电层电容的放电效应也会提升开路电压，随后在膜的阳极侧，甲醇浓度会很快升高，扩散作用引起的甲醇窜流增加，提高过电势，电池的开路电压渐渐回落。从图中还能看出，高温时电池的响应更快也更稳定，除了提高温度能提升催化剂活性外，主要原因是增加电池温度会加快电池内部的物质传递，从而缩短了电化学反应和传质过程间达到平衡的时间。

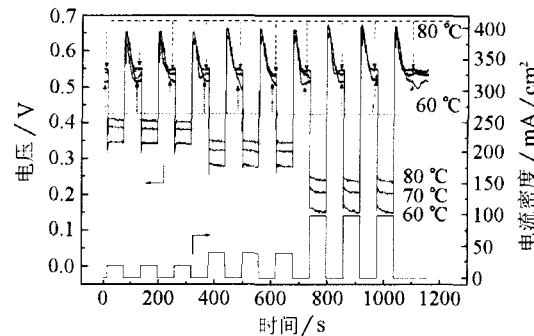


图 2 负载脉冲式变化时电池温度对电池响应的影响

负载按“三角形”变化时电池温度对电池动态响应的影响如图 3 所示。加载斜率为 $10 \text{ mA/cm}^2/\text{s}$ ，重新加载前的开路时间设定为 20 s 。从图中可看到，按持续加载电流时，电压开始下降很快，然后会忽然变慢，这个转折对应于极化曲线中活化极化向欧姆极化区的转变。电压较小斜率下降过程中，各个温度下电池电压的响应值间的差距随着电流的增大而增大，原因是随着电流的增大，电池就有更多的时间反映出因电池温度不同造成的传质上的差异。

图 4 说明的是电池电流按“梯形”时，电池温度对电池动态响应电压的影响。定电流工作 60 s 。加载 / 卸载斜率为 $10 \text{ mA/cm}^2/\text{s}$ ，重新加载前的开路时间为 20 s 。从图中可以看出，持续加载过程中

电池的响应规律和图3中一样。另外, 定电流工作时各个电池温度对应的响应电压值之间的差距要大于持续加载过程。原因是由于化学过程比物理过程快, 那么在电流连续变化的情况下, 电池没有足够的时间在响应电压上体现因温度不同造成的传质差异。

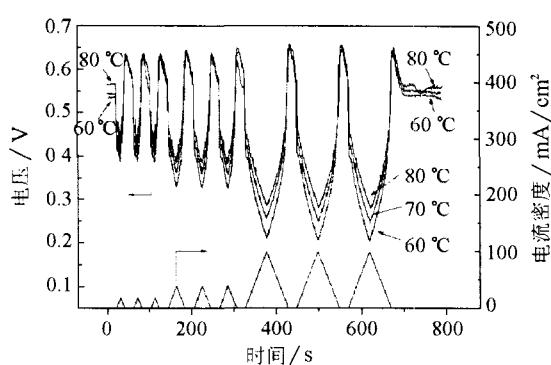


图3 负载“三角形”变化时电池温度对电池响应的影响

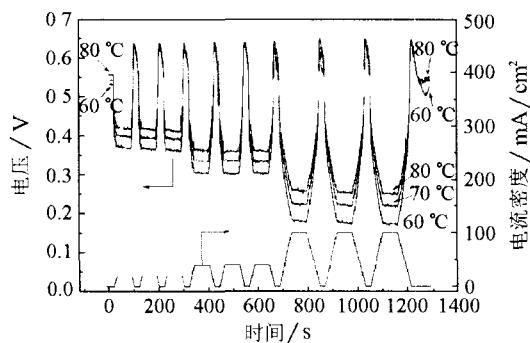


图4 负载“梯形”变化时电池温度对电池响应的影响

3.3 电池温度动态变化时电池的响应

图5所示为电池温度动态变化时电池的响应。保持其它反应参数不变, 加热电池到一定温度(大约72°C)然后停止加热, 让它自然冷却, 并把电池的输出电势稳定在0.2 V, 这期间, 一直记录电流和电池温度值。从图5(a)中可以看出, 电池对电池温度的响应很快, 也很平滑, 定输出电压下电池的响应电流随着温度的升高而增加, 随着温度的降低而减小。从图5(b)中能看到, 升温过程中对应的响应电流值要比降温过程中的值高。这告诉我们, 在实际应用时, 监控电池温度的动态变化及其变化趋势很有必要。

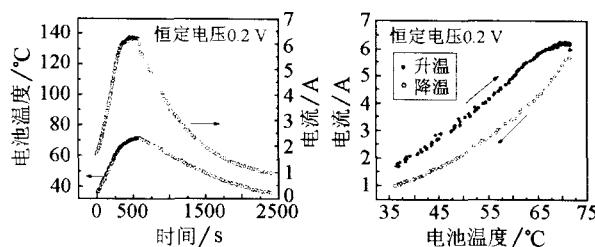


图5 电池温度动态变化时电池的响应

4 结论

- (1) 电池稳态性能随电池温度的升高而提升。
- (2) 负载变化时电池的动态响应随着电池温度的提高而更快和更稳定。按斜率提高加载电流时各个温度下电池响应电压值间的差距比定电流工作时小。
- (3) 电池对动态变化的电池温度的响应很快。定输出电压时, 升温过程中电池的响应电流要高于降温过程中的响应电流值。

参 考 文 献

- [1] Aricò A S, Srinivasan S, Antonucci V. DMFCs—from Fundamental Aspects to Technology Development. *Fuel Cells*, 2001, 1(2): 133–161
- [2] Kauranen P S, Skou E, Munk J. Kinetics of Methanol Oxidation on Carbon-Supported Pt and Pt+Ru Catalysts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1996, 404(1): 1–13
- [3] Mennola T, Mikkola M, Noponen M, et al. Measurement of Ohmic Voltage Losses in Individual Cells of a PEMFC Stack. *Journal of Power Sources*, 2002, 112(1): 261–272
- [4] Dohle H, Divisek J, Mergel J, et al. Recent Developments of the Measurement of the Methanol Permeation in a Direct Methanol Fuel Cell. *Journal of Power Source*, 2002, 105(2): 274–282
- [5] Wang Maohai, Guo Hang, Ma Chongfang, et al. Temperature Measurement Technologies and Their Application in the research of Fuel Cells. In: Proceedings of First International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology. Rochester, NY, USA, 2003. 75–100
- [6] Argyropoulos P, Scott K, Taama W M. Dynamic Response of the Direct Methanol Fuel Cell under Variable Load Conditions. *Journal of Power Sources*, 2000, 87(1–2): 153–161
- [7] Guo Hang, Ma Chongfang, Wang Maohai, et al. Experimental Investigation of Effect of Flow bed Design on Performance of Liquid Feed Direct Methanol Fuel Cells. *Fuel Cells—From Fundamentals to Systems*, 2004, 4(1–2): 86–89