

直接甲醇燃料电池动态性能的研究

汪茂海, 郭航, 马重芳, 贾杰林, 刘璿, 叶芳, 俞坚

(北京工业大学环境与能源工程学院传热强化与过程节能教育部重点实验室, 北京市朝阳区 100022)

STUDY OF DYNAMIC PERFORMANCE OF A DIRECT METHANOL FUEL CELL

WANG Mao-hai, GUO Hang, MA Chong-fang, JIA Jie-lin, LIU Xuan, YE Fang, YU Jian

(Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation, Ministry of Education of China, College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Chaoyang District, Beijing 100022, China)

ABSTRACT: Dynamic response of direct methanol fuel cell is very important for the transportable applications. The experiments of the transient response of a single direct methanol fuel cell with 50cm² active area were performed on a test system with a computer-controlled electronic load. The influence of shapes of current loading cycles including rectangle, triangle and trapezium and magnitude and slope of increasing current on the cell voltage response were studied. The results reveal that the cell responds rapidly to variable current change. The open circuit voltage of the cell under dynamic operating is higher than that under steady state owe to the reduction of mixed potential caused by methanol crossover. The interactions between transient behaviors of mass transfer and electrochemical reactions inside fuel cell significantly affect the dynamic operation of the direct methanol fuel cell.

KEY WORDS: Cell; Liquid feed direct methanol fuel cell; Dynamic response; Mass transfer

摘要: 直接甲醇燃料电池用作移动电源时, 电池的动态响应特性特别重要。该文作者利用自行设计的直接甲醇燃料电池测试系统对一有效面积为 50cm² 的直接甲醇单体燃料电池的动态性能进行了实验研究。通过计算机控制电池负载的动态变化。实验研究了电流变化不同波形及各种波形下加载电流大小、斜率变化对电压信号动态响应的影响。结果表明电池电压对各种电流变化的响应很快。动态负载时电池的开路电压要比稳态运行时的高, 主要原因是因甲醇窜流造成的过电势的减少。电池内部电化学反应与传质瞬态变化的综合作用对电池动态运行有着关键的影响。

关键词: 电池; 液相进料直接甲醇燃料电池; 动态响应; 传质

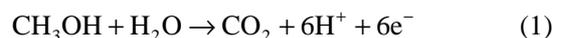
基金项目: 国家自然科学基金项目(50236010, 50028605); 中德科学中心基金(GZ207 (101/7))。

Project Supported by National Natural Science Foundation of China (50236010, 50028605).

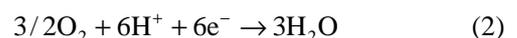
1 引言

燃料电池是一种能将燃料和氧化剂的化学能按照电化学的方式直接转化成电能的发电装置。由于具有效率高(不受卡诺循环限制) 和环境友好等优点, 燃料电池这种新能源技术受到全世界广泛关注^[1-2]。和其它种类的燃料电池相比, 直接甲醇燃料电池(Direct Methanol Fuel Cells, DMFCs) 系统具有燃料能量密度高和储存方便、系统简单等优势, 在小型移动电源领域的应用很被看好^[3-6]。

在液相进料的直接甲醇燃料电池中, 甲醇溶液在阳极催化剂的作用下发生氧化反应



氧气在阴极催化剂的作用下发生还原反应



总的反应式



与氢氧燃料电池相比, 直接甲醇燃料电池的主要技术问题是低的阳极活性和甲醇窜流。阳极活性低是因为阳极反应需要转换 6 个电子, 而且反应过程中会产生中间产物使催化剂中毒^[7]。甲醇窜流是指反应过程中阳极甲醇在扩散和电渗作用下经质子交换膜到达阴极, 窜流到阴极的甲醇会和阴极催化剂发生反应, 造成过电势, 降低电池性能^[8-9]。

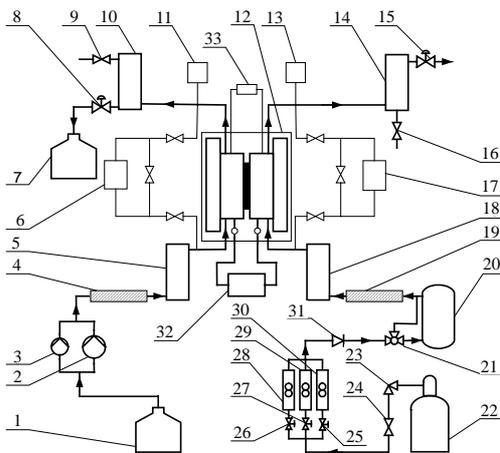
目前, 大部分有关 DMFCs 的研究活动集中在如何提高直接甲醇燃料电池的稳态性能。而在移动电源应用方面, 功率需求、外部环境等是经常发生变化的, 因此, 电池在负载、外部环境变化时的动态响应特性的研究对于工程应用很重要^[10-11]。国内还未见文献报道 DMFCs 的动态特性。

本文利用自行设计的直接甲醇燃料电池及其测试系统,实验研究了直接甲醇燃料电池单电池在负载动态变化时的性能。

2 实验

2.1 实验系统

液相进料的直接甲醇燃料电池测试系统如图1所示。甲醇和氧气的流量分别通过泵和流量调节阀控制。采用露点加湿器加湿氧气,为了给电池提供干氧气,通过一个三通阀在加湿器旁边设计了旁路。氧气和甲醇溶液在进电池前经加热带预热。电池阴阳极进口采用缓冲器减缓压力和流量的波动,出口采用气-液分离器。电池阴阳极的进出口压力通过压力变送器和差压变送器获得。温度控制单元用来控制电池温度。阴阳极侧的压力通过背压阀控制。系统所用电子负载为 ARBIN FCTS LNR,该设备能通过计算机控制电池负载按各种波形变化,同时,系统运行时反应物的流量,电池进口温度,电池的输出电压和电流亦可自动采集。



1, 7 - 桶; 2, 3 - 泵; 4, 19 - 加热带; 5, 18 - 缓冲器; 6, 17 - 差压变送器; 8, 15 - 背压阀; 9 - CO₂ 放气阀; 10, 14 - 分离器; 11, 13 - 压力变送器; 12 - 直接甲醇燃料电池; 16 - 放水阀; 20 - 加湿器; 21 - 三通阀; 22 - 氧气瓶; 23 - 减压阀; 24 - 截止阀; 25, 26, 27 - 流量调节阀; 28, 29, 30 - 流量计; 31 - 单向阀; 32 - 电子负载; 33 - 温度控制单元

图1 直接甲醇燃料电池测试系统

Fig.1 Diagram of liquid-feed DMFC test system

2.2 实验电池

实验用直接甲醇燃料电池有效面积为50cm²,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0.4mg/cm²。阴阳极的扩散层采用碳布。极板的材料是石墨,石墨板上刻有蛇形流道,矩形截面流道的当量直径是0.8mm。

2.3 实验工质

阳极燃料为甲醇和去离子水配置成的一定浓度的甲醇溶液。阴极氧化剂为纯氧。

3 结果与分析

3.1 稳态性能

实验的第一步是获得稳定状态下电池的性能曲线,图2所示为一选定工况下(电池温度:80℃,甲醇溶液浓度:1 mol/L,甲醇溶液流量:10.4 mL/min,氧气流量:700mL/min,出口常压)电池的稳态性能曲线。1为电池的极化曲线,极化曲线是评价电池性能的一般形式。2为电池功率密度和电流密度关系曲线。电池在该工况下的极限电流密度和功率密度能达到280 mA/cm²和27.5 mW/cm²。实际电池中的不可逆损失(也叫极化、过电势或过电压)主要有3部分:活化极化、欧姆极化、浓差极化。在低电流密度区(A区),活化极化起主导作用,活化极化取决于电极表面甲醇氧化反应的电化学反应活性。随着电流密度的增加(B区),欧姆极化起主导作用,欧姆极化产生的原因是燃料电池电极、电解质和极板内进行电子、质子传导时产生的电阻。在高电流密度区(C区),浓差极化起主导作用,浓差极化产生的原因是受传质影响造成的催化剂表面反应物供给不足^[12]。电池稳态性能实验说明了本文所用系统能满足测试要求,同时电池稳态性能的极化曲线有助于理解电池工作的基本过程,也是分析动态现象的基础。

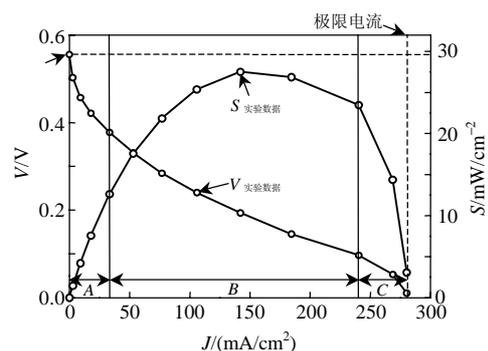


图2 电池的稳态性能曲线(实测)

Fig.2 Steady-state performance curve(detective)

3.2 动态性能

本文动态性能实验主要是在稳态实验的基础上,一定的工况下(电池温度:80℃,甲醇溶液浓度:1 mol/L,甲醇溶液流量:10.4 mL/min,氧气流量:700mL/min,出口常压),通过计算机控制电流在开路 and 加载之间的波形的变化,研究电池电压信号的

动态响应。电流动态变化的波形有矩形波、三角形波、梯形波，对应的实际应用情况有加速、减速、瞬间加载/卸载、持续加载/卸载等。影响 DMFC 动态性能的因素有：电化学反应的响应、电极和膜之间界面上的充电特性、甲醇经过扩散层和催化剂层的传递、甲醇窜流、氧气在阴极的传递、阳极二氧化碳的产生和释放、二氧化碳和甲醇溶液形成的两相流、电池的温度响应等^[13-15]。上述因素相互作用，各因素对电池动态性能的影响程度与加载电流的大小，加载的快慢等有直接的关系。

图 3 所示为电流瞬间上升后定电流放电 60s，然后瞬间卸载，开路停留 60s 后重新加载，重复这样的过程，考察瞬间加载/卸载及电流大小变化时电压信号的动态响应，见图 3(a)。图 3(b)和图 3(c)分别表示的是瞬间卸载和瞬间加载时电池电压的响应过程及卸载和加载电流大小对电压响应的影响，图中的横坐标是相对时间，分别用卸载瞬间和加载瞬间作为相对时间的零点。从图 3 可以看到，从开路瞬间加载到 1A 和 2A，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 5A，却没有回升现象，原因可能是瞬间加载到一个低的电流时，会使得阳极反应区的甲醇浓度瞬间降低，造成甲醇供给不足，电池性能瞬间急剧下降，随后甲醇又会迅速补充到反应区，使得电压立刻回升。当加载到一个高的电流时，由于产生高电流需要更多的甲醇参与反应，同时高的电流也会产生更多的二氧化碳气泡，气泡从催化层向扩散层传递的同时会阻碍甲醇从扩散层向催化层的传递，所以高电流时，甲醇向催化层的传质不足使得电压不但没有恢复，而且还随着时间略有下降。加载到 1A 时电压下降到的最低值和恢复后的电压值的差要比加载到 2A 时大，也就是说，加载的电流越小，电压恢复能力也越强。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，原因是正常反应时，传递到催化剂层的甲醇部分被反应所消耗，阳阴极甲醇浓度差较小，忽然停止反应时，由于甲醇来不及传递到催化层，阳阴极的甲醇浓度差要比正常开路状态时小，因扩散引起的甲醇窜流减少，从而降低电池的过电势，使得电压跳到一个高值，然后在膜的阳极侧，由于没有反应，甲醇浓度会很快升高，这样由扩散引起的甲醇窜流会迅速增加，使得电池的开路电压渐渐回落。从 5A 突变到开路的瞬

时，电压上升得最高，原因可能是高电流时，大部分传递到催化剂层的甲醇都被反应掉，膜的阳极侧甲醇浓度低，由扩散作用引起的甲醇窜流更少，过电势也更小，这样电压会瞬时跳跃到一个更高的开路电压。图中的负载变化代表了实际应用中这样的情况：突然启动到一定功率并在此功率下工作一段时间后突然停止工作。从图中可以看出，电池能对功率需求变化做出快速的响应。

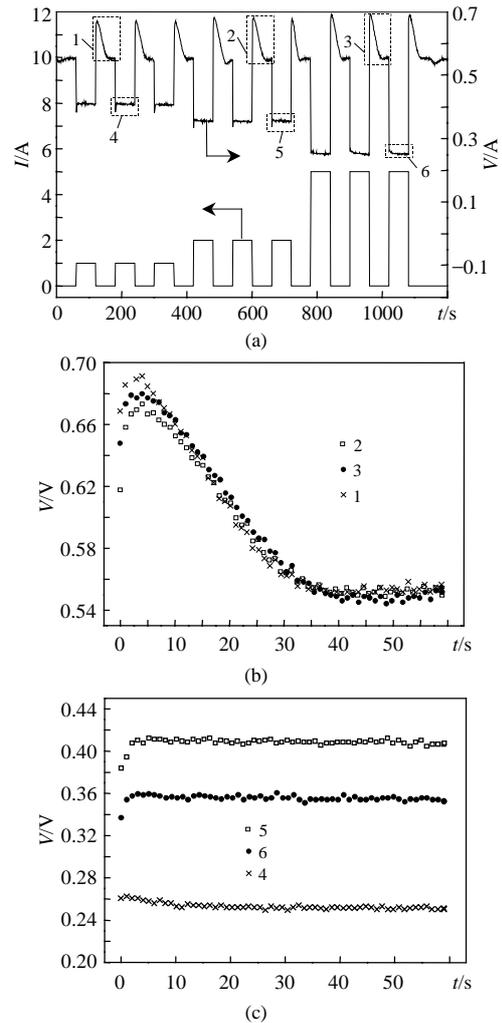


图 3 瞬间加载/卸载时的电压响应
Fig.3 Cell voltage response under constantly pulsed load conditions

图 4 所示为电流按照斜率 0.1 A/s 上升到一定的电流后按同样的斜率回到 0A 时电池电压的动态响应。这是一种相对“恶劣”的负载变化情况，电池的负载持续变化，电池没有时间达到稳定状态。从图中能看到，电压的响应几乎和电流的变化是同步的。负载的连续变化使得图 3 中的一些现象没有足够的时间来形成。很明显这是因为电化学反应过程要比物理过程（例如，甲醇传递、甲醇在反应面的

积聚等)快的多的原因。图4说明了直接甲醇燃料电池对负载的变化有非常好的响应特性。另外,从图中还能看出,在按定斜率持续加载时,在开始阶段(小电流区),电压下降的斜率较大,等电流大到一定数值时,电压下降的斜率忽然变小。这是因为在小电流的时候,影响电池性能的主要因素是活化极化,电流增大后,影响电池性能的主要因素是欧姆极化。从图2可以看到,活化极化区的电压变化斜率明显大于欧姆极化区的。

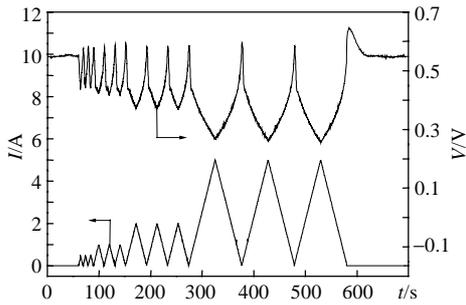


图4 持续加载/卸载时的电压响应

Fig.4 Cell voltage response to continuously varying loading followed by a gradual unloading

电流按不同斜率上升到一定数值后突然卸载,开路停留10s后重新加载时的电压信号动态响应如图5所示。电流变化的“锯齿”波形表示的是电池输出功率逐渐增大,在增加到一个最大值时瞬间卸载的情况。电压信号对电流变化的响应几乎是同时的。瞬间卸载的一个好处是能短时间提高开路时的电压值。图中前三个重复加载的斜率是0.5A/s,中间的是0.2A/s,最后三个是0.1A/s。从图中能看出,电池的下落速度随着加载斜率的变小而变慢。而且,加载时电压信号下降斜率变化的转折点对应的电压值随着电流加载斜率的减小而升高。

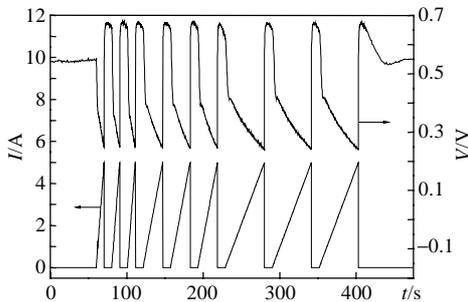


图5 持续加载/瞬间卸载及加载斜率变化时的电压响应

Fig.5 Cell voltage response to continuously varying loading followed by a sudden unloading and to different loading slope

电流按0.1A/s斜率加载到一定电流,在此电流放电60s后以0.1A/s斜率卸载,然后立即重复加载时的电池电压信号动态响应如图6所示。对交通工

具来说,该负载变化适合的场合是:爬上一个斜坡,在平坦的路上行驶一段时间后下坡。与瞬间加载后定电流放电相比(图3),按一定斜率上升后,定电流放电时的性能很稳定,原因是在电流慢慢增大的同时,反应物有足够的时间向催化剂表面传递并达到平衡。图中电压对电流变化的响应也很快。

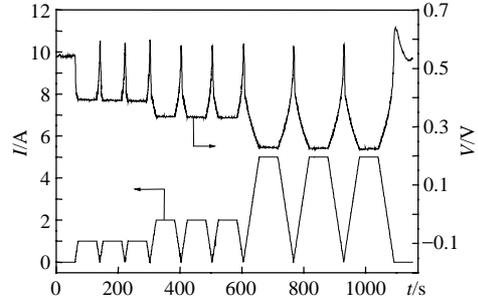


图6 持续加载到一定电流放电后持续卸载时的电压响应
Fig.6 Cell voltage response to gradual loading followed by a constant loading and gradual unloading

图7表示的是电流瞬间加载到一定电流,放电60s后以0.1A/s斜率卸载,在开路停留20s后重复加载时的电池电压信号的动态响应。图中瞬间加载时出现的现象和图3一致。说明电池动态性能有很好的复现性。和前面的图一样,图中电压信号对电流变化的响应也几乎是同时的。

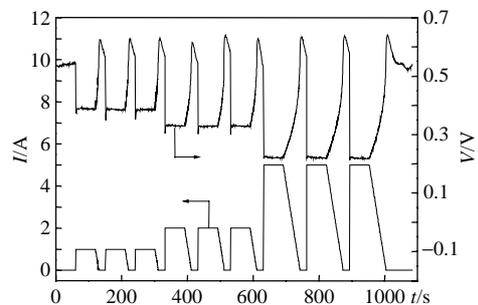


图7 瞬间加载到一定电流放电后持续卸载时的电压响应
Fig.7 Cell voltage response for a load followed by a constant loading and gradual unloading

4 结论

(1) 该直接甲醇燃料电池对各种电流变化的动态响应都很迅速。

(2) 动态运行时电池的开路电压要高于稳态运行时的值,原因是动态运行时因甲醇窜流引起的过电势减小。

(3) 瞬间加载一个较低的电流会使得电压降到一个低值,然后很快回升,然而加载到一个较高的电流却不会出现这个现象。瞬间卸载时的开路电压随卸载前放电电流的增大而升高。这是电池内部

电化学反应和传质的动态变化综合作用的结果。

(4) 电流按定斜率加载时, 电压在经过开始阶段近乎直线的下降后会, 下降斜率会忽然减小, 电压下降斜率变化的转折点对应的电压值随着加载电流斜率的减小而增大。

参考文献

- [1] Kordesch K, Simader G. Fuel cells and their applications [M]. Weinheim: VCH, 1996.
- [2] 翁史烈, 翁一武, 苏明. 熔融碳酸盐燃料电池动态特性的研究[J]. 中国电机工程学报, 2003, 23(7): 168-172.
Weng Shilie, Weng Yiwu, Shu Ming. Study of molten carbonate fuel cell on Thermodynamic properties[J]. Proceedings of the CSEE, 2003, 23(7): 168-172.
- [3] Aricò A S, Srinivasan S, Antonucci V. DMFCs-from fundamental aspects to technology development [J], Fuel Cells, 2001, 1(2): 133-16.
- [4] 衣宝廉. 燃料电池-高效、环境友好的发电方式[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [5] Guo H, Ma C F, Wang M H *et al.* Experimental investigation of effect of flow bed design on performance of liquid feed direct methanol fuel cells [J], Fuel Cells, 2004, 4(1-2): 86-89.
- [6] Wang M H, Guo H, Ma C F *et al.* Experimental study on the performance of a direct methanol fuel cell with microchannel flow bed [C]. Guangzhou, China: South China University of Technology, 2004, 1494-1499.
- [7] William H, Lizcano V, Valdecir A *et al.* Catalysts for DMFC: Relation between morphology and electrochemical performance[J]. Electrochimica Acta, 2003, 48 (25-26): 3869-3878.
- [8] Goge V, Frey T, Zhu Yongsheng *et al.* Performance and methanol permeation of direct methanol fuel cells: dependence on operating conditions and on electrode structure [J]. Journal of Power Sources, 2004, 127(1-2): 172-180.
- [9] Kuver A, Vielstich W. Investigation of methanol crossover and single electrode performance during PEMDMFC operation: A study using a solid polymer electrolyte membrane fuel cell system [J]. Journal of Power Sources, 1998, 74(2): 211-218.
- [10] Sunmacher K, Schultz T, Zhou S *et al.* Dynamics of direct methanol fuel cell (DMFC): Experiments and model-based analysis [J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56(2): 333-341.
- [11] Zhou S, Schultz T, Peglow M *et al.* Analysis of the nonlinear dynamics of a direct methanol fuel cell [J]. Phys Chem Chem Phys, 2001, 3: 347-355.
- [12] 郭航, 马重芳, 汪茂海, 等. 热物理参数对燃料电池内传质过程的影响[J]. 工程热物理学报, 2004, 25(1): 148-150.
Guo Hang, Ma Chongfang, Wang Maohai *et al.* Influence of thermophysical parameters on the mass transfer in fuel cells [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2004, 25(1): 148-150.
- [13] Argyropoulos P, Scott K, Taama W M. Dynamic response of the direct methanol fuel cell under variable load conditions [J]. Journal of Power Sources, 2000, 87(1-2): 153-161.
- [14] Argyropoulos P, Scott K, Taama W M. The effect of operating conditions on the dynamic response of the direct methanol fuel cell [J]. Electrochimica Acta, 2000, 45(12): 1983-1998.
- [15] Argyropoulos P, Scott K, Taama W M. An investigation of scale-up on the response of the direct methanol fuel cell under variable load conditions [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2001, 31(1): 13-24.

收稿日期: 2004-08-09。

作者简介:

汪茂海(1978-), 男, 博士研究生, 研究方向为低温燃料电池技术;
郭航(1970-), 男, 工学博士, 副教授, 研究方向为直接甲醇燃料电池和质子交换膜燃料电池;

马重芳(1940-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为环境能源科学与技术。