

# 质子交换膜燃料电池低化学计量比的性能研究

刘 璞 郭 航 马重芳

- ( 1. 传热强化与过程节能教育部重点实验室, 北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100022;  
2. 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** 以质子交换膜燃料电池实际应用为背景, 研究了在反应物低化学计量比下, 质子交换膜燃料电池不同温度、压力下的性能。得到了电池温度, 压力对反应物化学计量比的影响。实验结果表明, 反应物化学计量比 1.0 的电池性能低于足量反应气体工况下的电池性能; 化学计量比为 1.3 时, 电池能够在预期电流强度下稳定运行; 反应气体的传质过程影响反应所需的化学计量比; 当提升压力至 0.13 MPa, 化学计量比 1.0 的电池性能与足量反应气体工况下的性能相当。

**关键词** 质子交换膜燃料电池; 化学计量比; 传质

中图分类号: TM911.4 文献标识码: A 文章编号: 0253-231X(2005)06-1025-03

## THE CELL PERFORMANCE OF PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL AT LOW STOICHIOMETRIC RATIO

LIU Xuan GUO Hang MA Chong-Fang

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

**Abstract** According to the forthcoming application of proton exchange membrane fuel cell, the cell performances of different temperature and pressure at low stoichiometric ratio of reactant were experimentally studied. The effect of cell temperature and pressure on stoichiometric ratio of reactant was also studied. The results indicate that: the cell performance at reactant stoichiometric ratio of 1.0 is lower than that at the condition of sufficient reactant; when the stoichiometric ratio reaches 1.3, the fuel cell can operate at the excepted current steadily; the gases mass transfer will impact the stoichiometric ratio of reactant; when the pressure is increased to 0.13 MPa, the cell performance at reactant stoichiometric ratio of 1.0 is as same as that at the condition of sufficient reactant.

**Key words** PEMFC; stoichiometric ratio; mass transfer

## 1 前 言

燃料电池已成为新能源开发与利用研究领域的热点, 其特有的优点包括: 能量密度高, 电流密度大, 工作温度低( $80^{\circ}\text{C}$ 以下), 冷启动时间短, 零排放等<sup>[1,2]</sup>。氢氧质子交换膜燃料电池可以广泛应用于大型电厂, 分布式电站, 交通工具动力源, 便携式设备电源以及军事和空间领域等<sup>[3~5]</sup>。

在实验室条件下测试燃料电池性能, 为保证实验室电池稳定、高性能运行, 氢气、氧气的化学剂量比高达 10 倍以上<sup>[6,7]</sup>。反应气体化学计量比过高会使

质子交换膜干涸, 降低电池性能, 如果以纯氢和纯氧作为燃料和氧化剂, 反应气体的化学计量比过高会导致反应气体浪费, 能量利用率低, 有时会引发燃烧、爆炸等一系列的危险问题。但是过低的反应气体化学计量比会降低反应气体进入催化层的量, 弱化气体的传质过程, 引发电极淹没等问题, 降低电池性能。

实验证明, 反应气体供入量控制在化学计量比 1.0 时, 电池不能够长时间维持在预期的电流强度下运行。图 1 是在运行电流 4.0 A, 运行温度  $75^{\circ}\text{C}$ ,

收稿日期: 2005-03-11; 修訂日期: 2005-09-30

基金项目: 国家自然科学基金项目资助 (No.50236010; No.50406010; No.50028605); 中德科学中心资助项目 (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: 刘 璞 (1979-), 男 (满族), 宁夏石嘴山人, 博士生, 主要从事热能动力及环境新能源开发方面的研究。

氢气和氧气的供入量为化学计量比 1.0, 压力为常压的条件下, 电池电压随时间的变化。可以看到, 运行过程中电池电压不断下降, 最终降至 0 V, 这是因为反应气体要穿过一层多孔的气体扩散层才能到达反应区, 气体扩散层增加了气体的传递阻力, 而且进入反应区的气体也不能完全反应, 总会有一部分气体没参加反应就被排出, 所以反应气体供应量为 1.0 时, 电池不能够在相应的电流下长时间稳定地运行。

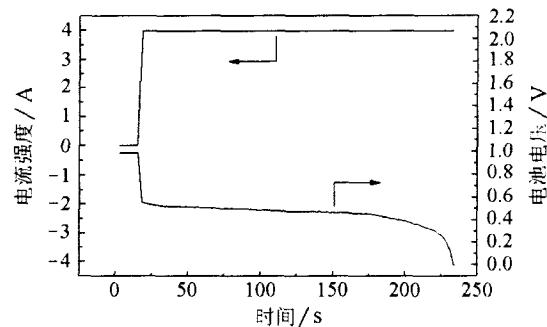


图 1 电池电压下降 (电流强度 4.0 A, 化学计量比 1.0)

本文以燃料电池的实际应用为背景, 对氢质子交换膜燃料电池在低的反应气体化学计量比条件下, 温度、压力对电池性能的影响进行了实验研究。研究了电池温度、压力对反应物化学计量比的影响, 并得出了维持电池正常运行的最低化学计量比。

## 2 实验系统及实验过程

### 2.1 实验系统

实验系统包括: 阴阳两极气体流量控制系统, 气体温度和电池温度测控系统, 气体压力测控系统, 尾气排放系统和外电路负载。气体流量由精度为 0.5% 的气体质量流量控制器控制; 外电路负载为可编程电子负载。实验气体分别为高纯氢(纯度 99.995%)和高纯氧(纯度 99.995%)。质子交换膜选用 Nafion1135, 阴阳两侧电催化剂均为 Pt, 载量 0.4 mg/cm<sup>2</sup>。电池极板采用刻有蛇形流道的石墨极板, 电极的反应面积为 5 cm<sup>2</sup>。

### 2.2 实验过程

首先测得电池的性能曲线。测试工况为: 气体入口流量为电池最大工作电流密度 (2.0 A/cm<sup>2</sup>) 下电化学计量比 2.0, 即氢气 70 ml/min, 氧气 40 ml/min, 压力 0.1 MPa, 电池运行温度 75°C。实验证明, 在此流量下电池能够在预期的电流下长时间运行同时保持稳定的性能。

在电化学反应计量比为 1.0 的情况下对电池性

能进行测量时, 性能曲线各点的电化学反应计量比均取为 1.0。化学计量比一定时, 曲线中各点电流不同, 所以相应的反应气体的入口体积流量各不相同。测量时, 作者舍去了活化极化区的第一点, 因为在活化极化区, 运行电流很小, 以化学计量比 1.0 计, 反应气体的入口体积流量非常低。实测中, 作者从活化极化区的第二点开始取值。

## 3 结果与分析

### 3.1 温度的影响

如图 2, 以化学计量比 1.0 供入反应气体时, 所测得的性能比足量供入反应气体时的性能要低。因为存在传质阻力, 反应气体不能全部进入反应区, 因此在同一电压下, 化学计量比 1.0 的电流强度会自动下降并最终稳定在某一数值。以此时的运行电压和稳定后的电流强度构成的极化曲线表征了在此反应气体供应量下, 电池能够达到的最好性能。

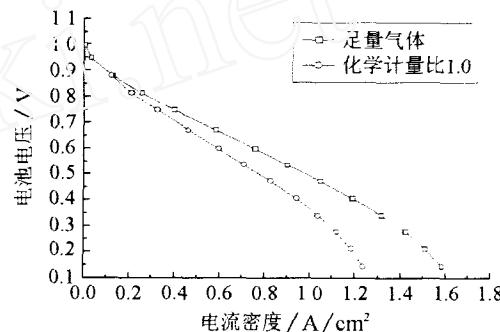


图 2 电化学计量比 1.0 时的电池性能 (75°C)

预期的电流强度  $I_f$  与电化学计量比 1.0 下电池实际的电流强度  $I_a$  的比值表征了电池以电流强度  $I_a$  运行时必须供应的最低反应气体化学计量比  $S$ 。同一温度下, 曲线各点的化学计量比  $S$  各不相同, 以同一温度下各点实际化学计量比的算数平均值  $S_a$  来表征该运行温度下的实际电化学计量比, 可以得到实际电化学计量比与电池运行温度之间的关系(如图 3)。从图中看到, 从 20°C 上升到 35°C, 反应所必需的化学计量比  $S_a$  上升, 是由于温度上升后, 电池的性能提高, 反应生成的水量增多, 堵塞在多孔电极和流道内的水量增加, 气体传递更加困难, 所以反应所必需的化学计量比增大。当温度再次升高, 则  $S_a$  呈下降趋势, 是因为反应生成的水在高温下蒸发速度加快, 堵塞在多孔电极和流道内的水量比 35°C 时减少, 传质过程相对容易; 同时, 温度升高后, 气体分子热运动加剧, 进一步强化了气体在扩散层中

的传质, 因此维持电池正常运行所必需的化学反应计量比下降。但维持电池正常运行所必需的电化学反应计量比  $S_a$  不超过 1.3。由此可见, 电池温度影响气体的传质过程, 气体的质传递难易程度直接影响反应所需的化学计量比。

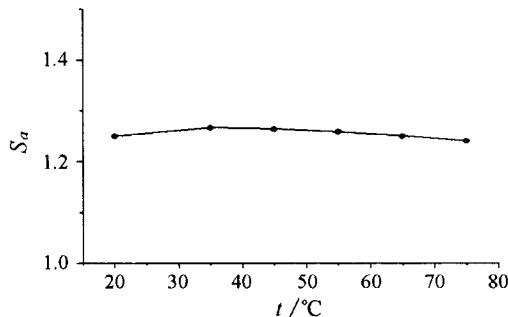


图 3 实际化学计量比随温度的变化图

### 3.2 压力的影响

从图 4 可以看到, 反应气体化学计量比为 1.0 时, 随着压力的提升, 电池的性能提高。当压力提升至 0.13 MPa, 反应气体供入量为化学计量比 1.0 的电池性能与足量反应气体的电池性能相当。

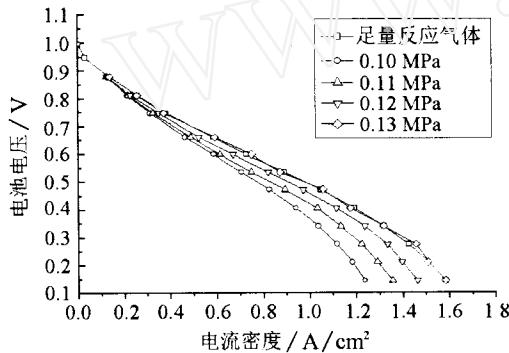


图 4 化学计量比 1.0 时不同压力下的电池性能 (75°C)

### 3.3 化学计量比的影响

电池运行电流为 4.0 A, 化学计量比分别为 1.0, 1.1, 1.2, 1.3 时的电池电压下降的过程如图 5 所示。可以看到当化学计量比提高后, 电池能够维持在预期的电流强度 4 A( $0.8 A/cm^2$ ) 下运行的时间越来越长。化学计量比 1.0 时能够维持的时间是 233 s, 化学计量比为 1.1 时是 312 s, 化学计量比为 1.2 时是 409 s, 当化学计量比达到 1.3 后, 电池可以维持在 4 A( $0.8 A/cm^2$ ) 下运行而电压始终没有明显下降。因此在实际, 电池能够稳定运

行的电化学反应计量比为 1.3。

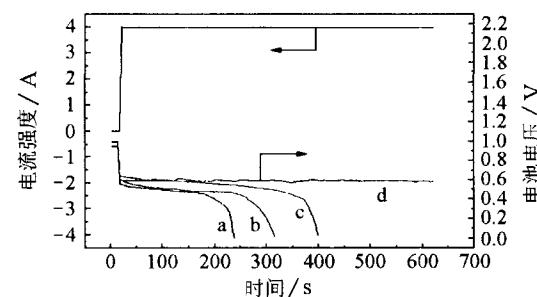


图 5 不同化学计量比下电池电压下降电流强度 4.0 A, 化学计量比: a: 1.0, b: 1.1, c: 1.2, d: 1.3

## 4 结 论

(1) 反应气体化学计量比为 1.0 时, 电池不能维持在预期的电流强度下运行; 随着化学计量比增大, 能够维持在预期的电流强度下运行的时间也会增长, 当化学计量比达到 1.3 时, 电池能够维持在预期的电流强度下运行而性能不会降低。

(2) 化学计量比为 1.0 时的电池性能低于足量反应气体的电池性能。电化学计量比在 35°C 时最高。反应气体的质传递过程直接影响反应所需的化学计量比。

(3) 反应气体化学计量比为 1.0 时, 电池性能随着反应气体入口压力升高而增大, 当压力升至 0.13 MPa 时, 性能与足量反应气体的电池性能相当。

## 参 考 文 献

- [1] 黄倬, 屠海令, 张冀强等. 质子交换膜燃料电池的研究开发与应用. 北京: 冶金工业出版社, 2000, 74-75
- [2] Mehta V, Cooper J S. Review and Analysis of PEM Fuel Cell Design and Manufacturing. *Journal of Power Sources*, 2003, 114(1): 32-53
- [3] 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
- [4] Chalk S G, Milliken J A, Miller J F. The US Department of Energy-Investing in Clean Transport. *Journal of Power Sources*, 1998, 71(1-2): 26-35
- [5] Bar On I, Kirchain R, Roth R. Technical Cost Analysis for PEM Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, 2002, 109(1): 71-75
- [6] Qi Z, Kaufman A. Activation of Low Temperature PEM Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, 2002, 111(1): 181-184
- [7] Voss H H, Wilkinson D P, Pickup P G, et al. Anode Water Removal: a Water Management and Diagnostic Technique for Solid Polymer Fuel Cells. *Electrochimica Acta*, 1995, 40(3): 321-328