

# 薄膜热电偶的开发及其在燃料电池测试的应用

唐于晴 丁靖 蔡赛杰 陶文铨

(西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室, 能源与动力工程学院, 西安 710049)

**摘要** 质子交换膜燃料电池中温度、湿度会显著影响电池的工作性能。为实时监控电池内的温度响应, 本文采用先进 MEMS 微纳加工技术, 成功开发出可用于燃料电池中的微型薄膜热电偶, 其厚度大约为  $7\ \mu\text{m}$ , 且空间分辨率能达到流场板流道和脊背的尺度。本文将该薄膜热电偶嵌入在流场板和气体扩散层之间, 在 ARBIN 燃料电池测试平台上测试电池的伏安特性曲线, 并监测电池温度 - 电流的变化关系, 结果发现薄膜热电偶的热响应速度非常快, 可即时测量电池内部的温度, 且对工作部件干扰小。测试结果表明, 电池内部的电压随着工作电流的增加而降低, 而温度随着工作电流的增加而增加。

**关键词** 薄膜热电偶; MEMS; 质子交换膜燃料电池; 温度

**中图分类号:** TK124 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-231X(2019)08-1840-05

## The Development of Thin Film Thermocouple for Local Measurements in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell

TANG Yu-Qing DING Jing CAI Sai-Jie TAO Wen-Quan

(Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering of MOE, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract** The temperature and humidity in the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) are extremely important to the working performances of the cell. For real-time monitoring the temperature response in the cell, we developed a micro thin film thermocouple (TFTC) using micro-electro-mechanical systems (MEMS) techniques. The thickness of the TFTC is  $7\ \mu\text{m}$  and the resolution is smaller than the rib-channel scale. The TFTC array was placed between the flow field plate and gas diffusion layer. The volt-ampere characteristics and the relationship between temperature and current had been tested on the ARBIN fuel cell test platform. It is found that the TFTC can real-time monitor the temperature with the rapid response speed and little disturbance. With the increase of the current, the voltage in the cell decreases and the temperature increases.

**Key words** thin film thermocouple; MEMS; PEMFC; temperature

## 0 引言

燃料电池是一种将储蓄在燃料和氧化剂中的化学能高效、无污染地转化为电能的一种清洁能源, 相比于其他常规化学电源, 其具有污染小、能量转化效率高、便于补充的优点。质子交换膜燃料电池 (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC) 以氢气和氧气通过缓慢的化学反应直接将化学能转换为电能, 其反应包括阳极氢气的氧化反应和阴极氧气的还原反应, 氢气失去电子变为氢离子通过质子交换膜到达阴极与通过外电路到达阴极的电子发生反应后生成水。PEMFC 有着操作温度低、比能高、启动快等优点, 近年来为解决能源紧缺、环境污染以及全球气候变暖等问题, PEMFC 得到了快速发展, 已成为新能源技术和产业革命的核心。然而, 质子交

换膜燃料电池的商业化仍然面临着寿命低、价格高、水热管理等问题。

燃料电池是一种多变量的体系, 各种变量独立且相互耦合对燃料电池性能造成影响。质子交换膜燃料电池内的温度影响着催化剂的活性、反应速率、水蒸气的凝结等, 其分布无论是从空间或者时间上看, 都具有非常大的差别。因此对质子交换膜燃料电池温度进行测量, 研究温度分布对电池性能的影响就显得非常重要。质子交换膜燃料电池单体膜厚度方向上尺度非常微小, 且测量位置处于封闭狭小的空间, 应极力避免测量对电池运行过程造成干扰。目前对燃料电池的温度测试, 通常采用常规的电阻和热电偶的方法。但由于传统传感器的体积大、响

收稿日期: 2019-02-19; 修订日期: 2019-07-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No.51836005); 国家重点研发计划课题 (No.2017YFB0102702)

作者简介: 唐于晴 (1995-), 女, 硕士研究生, 主要从事 MEMS 传感器的研究。通信作者: 陶文铨, 教授, wqtao@mail.xjtu.edu.cn.

应时间长, 不适合用来测量燃料电池内部的瞬时温度。红外成像技术, 可以快速观测到燃料电池在表面上的温度分布, 但其局限性在于不能观测电池堆内部或者膜电极反应区域温度。David 等<sup>[1]</sup>采用光纤光栅传感器 FBGs(In-fiber Bragg Grating) 用作电池堆内部温度和湿度的测量。由于光纤光栅波长对温度与应变同时敏感, 即温度与应变同时引起光纤光栅耦合波长移动, 使得通过测量光纤光栅耦合波长移动无法对温度与应变加以区分。Lee 等<sup>[2]</sup>利用 MEMS(Micro- Electro- Mechanical System) 技术开发出微型电阻温度传感器, 整个传感器的厚度大约是 40  $\mu\text{m}$ , 将传感器嵌入于燃料电池内部, 通过传感器电阻的变化来实时检测电池的温度分布变化。他们随后将此微型温度传感器和电压、电流等微型传感器集成, 用于实时监控电池内部各参数的变化<sup>[3,4]</sup>。He 等<sup>[5]</sup>用微型薄膜电阻温度传感器测量了燃料电池中的电解液温度, 其中金薄片上镀了一层 16  $\mu\text{m}$  的聚对二甲苯保护层。在他们设计的电阻型传感器中都应用了金等贵金属材料。Ali 等<sup>[6]</sup>最早采用 MEMS 技术来制作微型薄膜铜康铜热电偶温度传感器, 并应用于高温燃料电池中测量工作过程中的温度变化, 然而他们采用的 Kapton 基底厚度厚达 75  $\mu\text{m}$ 。相比之下, Sugimoto 等<sup>[7]</sup>设计了一种微型薄膜金镍温度传感器, 整个传感器的厚度大约只有 5  $\mu\text{m}$ , 对电池的性能影响甚小。总体而言, 采用 MEMS 技术制作的微型温度传感器具有尺寸小, 热响应快, 对电池性能扰动小的优点, 具有非常广阔的应用前景, 能用于实时监控电池内部的温度变化。微型传感器的尺寸越小, 热响应越快, 且对电池的性能扰动也越小。开发经济实用极薄的微型温度传感器具有很大的研究及商业价值。

## 1 设计薄膜热电偶

### 1.1 材料的选择

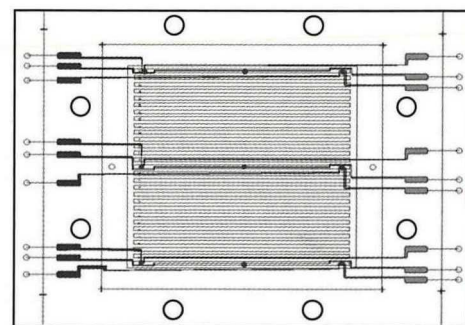
热电偶的结构简单且具有时间常数小, 不存在电流自加热问题的优点。T 型(铜—康铜)热电偶在  $-200\sim 350^\circ\text{C}$  温度范围内使用较广, 适用于质子交换膜燃料电池的工作温度 ( $60\sim 80^\circ\text{C}$ )。故本研究以铜和康铜为金属薄膜热电极制作 T 型热电偶, 其性能稳定性好、灵敏度高、价格低廉。

薄膜基底材料的选择有着十分重要的作用。第一, 基底必须与热电偶的金属热电极有很强的黏附性; 第二, 基底同时作为薄膜热电偶的绝缘层, 且需要在燃料电池工作温度上保持稳定, 能抵抗燃料电池中复杂的化学环境对薄膜热电偶的腐蚀。第三,

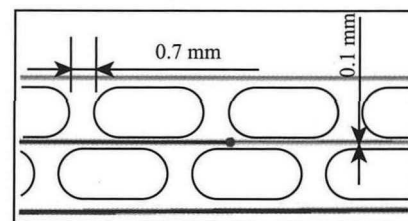
薄膜基底需要一定的热延展性来匹配金属受热后的延展。本研究利用聚对二甲苯 (pyrylene) 薄膜良好的致密性、优异的电绝缘性和抗腐蚀性的特点, 通过真空相沉积系统在硅衬底上沉积 pyrylene 作为薄膜热电偶的基底及绝缘层。

### 1.2 热电偶阵列的设计

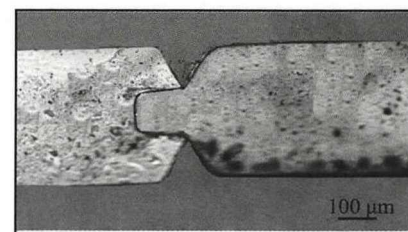
通过 MEMS 先进的微加工技术, 为对质子交换膜燃料电池平行流场板同一流道或者脊上气体进口、出口、中部三个不同位置的温度分布进行测量, 设计 3 组 Cu-Cu/Ni 热电偶阵列, 分别布置在流场板的上、中、下游区域, 且每一组设计有 3 个热电偶用来测量同一脊上的温度分布, 从上至下对热电偶依次编号为 1~9。图 1(a) 是热电偶的整体布局图, 图中圆圈所在位置代表了热电偶结点位置即温度测点位置, 左边部分代表了康铜热电极, 右边部分代表了铜热电极。热电偶的金属热电极制作在两层 pyrylene 之间, 最后将薄膜热电偶放置于流场板与气体扩散层之间。图 1(b)、(c) 是薄膜热电偶的局部放大



(a) 整体布局图



(b) 局部放大设计图



(c) 显微镜图

图 1 热电偶整体布局、局部放大设计图及显微镜图  
Fig. 1 Overview, partial enlarged view and micrographs of thermocouple

设计图以及热结点处的显微镜图，为了避免薄膜热电偶的嵌入对气体扩散的影响，每个热电极之间开孔的间距设计为 700  $\mu\text{m}$ 。热电偶结点设计的最大宽度为 100  $\mu\text{m}$ ，因此该薄膜热电偶对温度的测量能达到流场板脊背和流道的分辨率。

## 2 薄膜热电偶工艺流程

薄膜热电偶以硅片作为底部衬底，再利用牺牲层工艺将薄膜从硅片上剥落，制作的工艺流程示于图 2。首先在硅片上蒸镀牺牲层，并用 parylene 作下绝缘层。热电极图案通过光刻显影的过程图形化，其中康铜热电极和铜热电极分别由磁控溅射和蒸镀的方法得到，然后在热电极上覆盖绝缘层，并用  $\text{O}_2$  等离子体刻蚀多余的 parylene 薄膜，得到开孔后的薄膜热电偶。最后将牺牲层去掉，薄膜热电偶从硅片上脱离。由台阶膜厚仪 (Kosaka ET150) 测得薄膜热电偶的厚度大约为 7.2  $\mu\text{m}$ 。

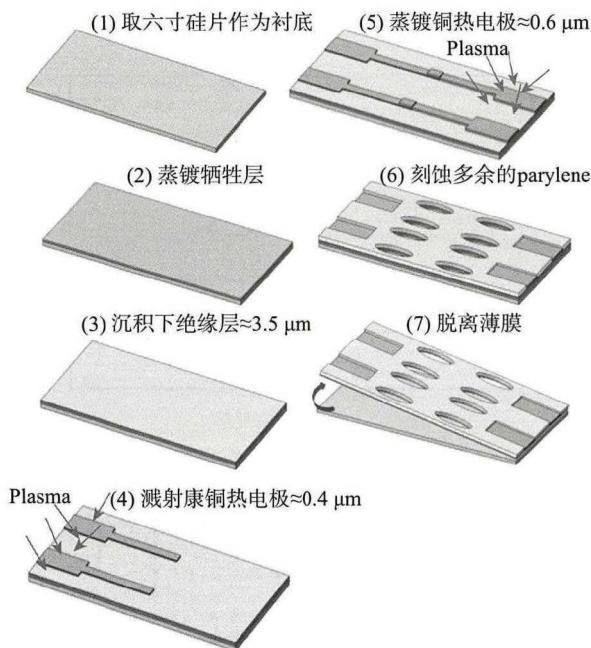


图 2 薄膜热电偶工艺流程图

Fig. 2 Flowchart showing TFTEC fabrication process

## 3 实验过程

### 3.1 薄膜热电偶的标定

在高低温试验箱中进行标定，以 Pt100 铂电阻测量的温度作为标准的参考温度，在热电偶热端 50~90 $^{\circ}\text{C}$  温度变化范围内选取 9 个标定点。图 3 表现了 9 个热电偶电势差随热电偶冷热端温差的变化趋势，从图 3 中可以看出，每个热电偶的线性度非

常好。标定数据线性拟合的斜率和截距如表 1 所示。其中，9 个薄膜热电偶中最小的  $R^2$  为 0.99631，线性度高。

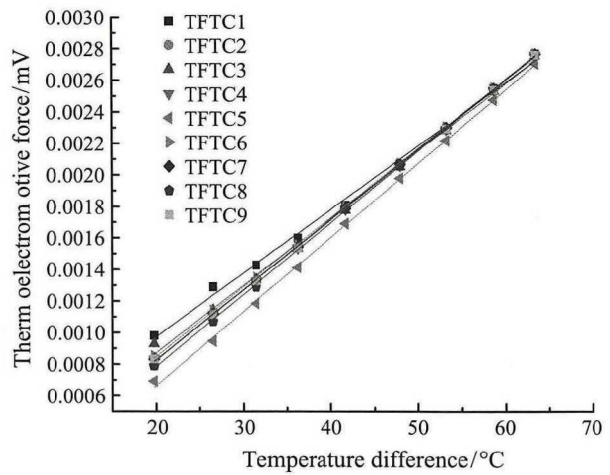


图 3 薄膜热电偶的标定曲线

Fig. 3 Calibration curve of TFTEC

表 1 薄膜热电偶热电势拟合参数

Table 1 Fitting parameters of TFTEC's thermoelectric force

序号	斜率/ $10^{-5}$	截距/ $10^{-5}$ mV	$R^2$
TFTEC1	4.03982	16.62035	0.99631
TFTEC2	4.44182	-5.97913	0.99988
TFTEC3	4.27261	1.90683	0.99718
TFTEC4	4.44278	-6.36445	0.99980
TFTEC5	4.69820	-27.50911	0.99918
TFTEC6	4.40723	-3.21119	0.99986
TFTEC7	4.45207	-6.17130	0.99985
TFTEC8	4.55306	-12.36670	0.99966
TFTEC9	4.44098	-6.03719	0.99980

### 3.2 质子交换膜燃料电池内温度分布的实时测量

#### 3.2.1 薄膜热电偶的安装

为了固定热电偶在测量过程中的位置，减小外接导线的热电极引脚受到的外应力，且保证热电偶的嵌入对燃料电池的运行过程几乎不产生影响，需要对薄膜热电偶设计夹具。本实验中用厚度为 2 mm 的亚克力板设计夹具，起到了很好的支撑薄膜以及连接薄膜热电偶与数据采集器的作用，将薄膜热电偶安装在流场板和气体扩散层间如图 4 所示。

#### 3.2.2 质子交换膜燃料电池测试平台

本实验在美国 ARBIN 公司生产的燃料电池测试系统上进行，整个系统是由多个模块组成：反应物供应处理模块、电子负载模块、数据采集模块以及试验过程控制和测量模块等。这些模块被无缝集成为一个整体燃料电池测试站系统，操作简单，便

于维护。系统设计达到全集成化和自动化。实验过程中使用 Asahi KASEI 公司生产的 SFR7201 膜电极 (Membrane Electrode Assembly, MEA), 膜的有效面积是  $50 \text{ cm}^2$ , 厚度为  $15 \mu\text{m}$ 。催化剂采用碳载铂, 铂的用量为  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\text{Pt/C}$ 。气体扩散层采用 TGP-H-060, 厚度为  $190 \mu\text{m}$ , 孔隙率为 78%。平行流场板的尺寸大小为  $84 \text{ mm}\times 84 \text{ mm}\times 2 \text{ mm}$ , 流道宽  $1.1 \text{ mm}$ , 脊宽  $1.2 \text{ mm}$ 。

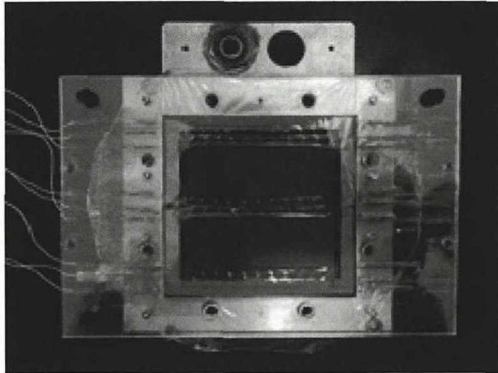


图 4 薄膜热电偶在燃料电池中的装配图

Fig. 4 Assembly drawing of TFTEC in the fuel cell

### 3.2.3 MEA 活化

为使 MEA 的性能达到最优, 在燃料电池组装完成后, 首先要对 MEA 进行活化。活化过程一方面对质子交换膜进行润湿, 增加膜的电导率, 另一方面在膜电极内建立质子、电子、组分以及水的传输通道, 打开催化层死区<sup>[8]</sup>。本文采用恒压法对电池进行活化, 活化参数设置如下: 运行温度为  $70^\circ\text{C}$ , 阴极相对湿度为 100%, 阳极相对湿度为 100%。除活化开始和结束阶段电池短暂处于开路状态外, 其余时间电池输出电压一直恒定在  $0.4 \text{ V}$ , 持续  $4 \text{ h}$  以上。图 5 给出了活化过程中电池电压和电流随时间的变化情况。从图 5 中可以看出, 燃料电池性能在活化  $1 \text{ h}$  后有明显提升,  $4 \text{ h}$  后电池性能基本趋于稳定。

### 3.2.3 电池性能测试步骤

对质子交换膜燃料电池的极化曲线进行测试时, 通常采用两种方法, 一种是恒压法, 另一种是恒流法<sup>[9]</sup>。本文的具体实验过程如下:

1) 建立燃料电池稳定的初始状态: 在开路时, 监测气体流量、背压、气体温度、加湿器温度、电池温度达到设定值, 达到稳定的过程大概需要  $1\sim 2 \text{ h}$ 。氢气和氧气的进口湿度分别为 100% 和 25%, 具体的实验参数设置如表 2 所示。

2) MEA 的初始化: 当电池操作稳定后, 为了消除之前电池实验对 MEA 状态的影响, 需要对 MEA

状态进行初始化。本文借鉴 Tajiri 等<sup>[10]</sup>的做法, 即在电流密度恒为  $0.4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  的工况下运行  $1 \text{ h}$ , MEA 能得到充分的润湿, 消除了之前操作对 MEA 的影响。

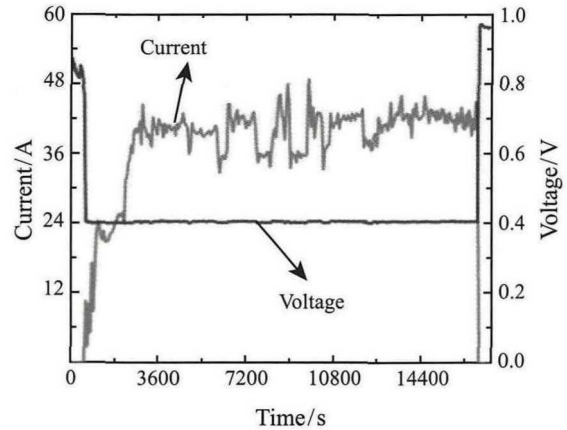


图 5 质子交换膜燃料电池 MEA 活化曲线

Fig. 5 Active curve of MEA

表 2 实验工况参数设置

Table 2 The experimental working parameters

变量	值
$\text{O}_2$ 流量/ $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$	$4.38\times 10^{-6}$
$\text{H}_2$ 流量/ $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$	$8.75\times 10^{-6}$
$\text{O}_2$ 进口温度/ $^\circ\text{C}$	60
$\text{H}_2$ 进口温度/ $^\circ\text{C}$	60
$\text{O}_2$ 加湿器温度/ $^\circ\text{C}$	32.6
$\text{H}_2$ 加湿器温度/ $^\circ\text{C}$	60
阴极端板初温/ $^\circ\text{C}$	60
阳极端板初温/ $^\circ\text{C}$	60

3) 电池极化曲线的测试: 经过以上两个步骤, 电池的操作条件及 MEA 初始状态已稳定, 接下来在不同电流密度下测得电池电压, 对每一阶段测得的电流和电压值分别平均, 得到电流的极化曲线如图 6 所示。

4) 薄膜热电偶对燃料电池内部温度的测量: 在开始测量燃料电池极化曲线的同时, 采集薄膜热电偶的热电势随时间变化的值。

### 3.2.4 实验结果与讨论

本实验中不同热电偶之间的温度相差不大, 与 Inman 等<sup>[11]</sup>的研究结果一致。图 7 所示为热电偶 2 的温度随着燃料电池电流变化的规律。从图 7 可以看出, 电池在工作时, 阴极流场板温度高于电池端板温度, 这是由于燃料电池内的电化学反应属于放热反应, 热量积聚在燃料电池内部没有得到及时的散热而使电池内部温度升高。在燃料电池工作间歇, 电池端板温度由于有加热棒加热和冷却风扇散

热,能很快稳定到设定的温度值,但是电池端板和流场板之间绝缘垫、集流板和流场板等结构的热阻会使得电池内部温度低于端板温度。燃料电池内部的温度随着电流密度的增大而呈现出上升的趋势,电池内部温度变化和电流变化的规律一致,薄膜热电偶的热响应速度非常快。

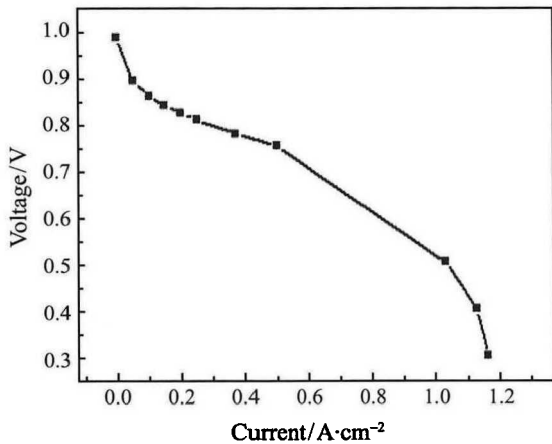


图 6 燃料电池极化曲线  
Fig. 6 PEMFC polarization curve

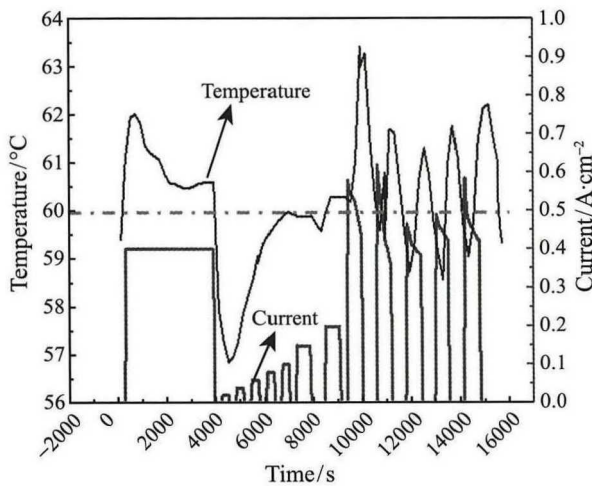


图 7 电池内部温度随施加电流的实时变化关系  
Fig. 7 Variations of the internal temperature with applied current density

## 4 结 论

本研究成功开发出先进的薄膜热电偶 MEMS 工艺,制作完成的薄膜热电偶总厚度大约为  $7 \mu\text{m}$ ,且

空间分辨率能达到流场板流道和脊背的尺度。此薄膜传感器具有对工作部件干扰小,反应时间快,可即时测量,抗腐蚀等优点,能实时测量质子交换膜燃料电池内部的温度分布,体现了良好的线性度,将其运用到质子交换膜燃料电池的温度测量上是燃料电池测试技术的新方向。

## 参 考 文 献

- [1] David N A, Wild P M, HU Jingwei, et al. In-Fibre Bragg Grating Sensors for Distributed Temperature Measurement in a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 192(2): 376-380
- [2] Lee C Y, Lee Y M. In-situ Diagnosis of Local Fuel Cell Performance Using Novel Micro Sensors [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(5): 4448-4456
- [3] Lee C Y, Fan W Y, Hsieh W J. In-situ Monitoring of Internal Local Temperature and Voltage of Proton Exchange Membrane Fuel Cells [J]. *Sensors*, 2010, 10(7): 6395-6405
- [4] Lee C Y, Chen C H, Tsai C H, et al. Development of an Internal Real-Time Wireless Diagnostic Tool for a Proton Exchange Membrane Fuel Cell [J]. *Sensors*, 2018, 18(1): 213
- [5] HE Suhao, Mench M M, Tadigadapa S. Thin Film Temperature Sensor for Real-Time Measurement of Electrolyte Temperature in a Polymer Electrolyte Fuel Cell [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2006, 125(2): 170-177
- [6] Ali S T, Lebak J, Nielsen L P, et al. Thin Film Thermocouples for in Situ Membrane Electrode Assembly Temperature Measurements in a Polybenzimidazole-Based High Temperature Proton Exchange Membrane Unit Cell [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(15): 4835-4841
- [7] Sugimoto T, Horiuchi Y, Araki T. Developments of Mems-Based Thermocouple Array for Sensing Effects of a Flow Channel on PEMFC Local Temperature Distribution [C]//ASME 2013 11th International Conference on Nanochannels, Microchannels, and Minichannels. American Society of Mechanical Engineers, 2013: V001T07A005
- [8] QI Zhigang, Kaufman A. Activation of Low Temperature PEM Fuel Cells [J]. *Journal of Power Source*, 2002, 111(1): 181-184
- [9] Bement T R. Taguchi Techniques for Quality Engineering [J]. *Technometrics*, 2012, 31(2): 253-255
- [10] Tajiri K, WANG Chaoyang, Tabuchi Y. Water Removal from a PEFC During Gas Purge [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(22): 6337-6343
- [11] Inman K, WANG Xia, Sangeorzan B. Design of an Optical Thermal Sensor for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Temperature Measurement Using Phosphor Thermometry [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(15): 4753-4757