质子交换膜燃料电池动态响应性能实验研究

曹涛锋 丁靖 母玉同 何雅玲 陶文铨

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

摘 要 本文实验研究了质子交换膜燃料电池负载变化时的动态性能,分析了氧气计量比流量和流场板结构的影响。结果表明,在本文的操作条件下,燃料电池动态响应能力的控制因素为质子交换膜水含量及液态水传递过程。随着氧气计量比流量的增加,电池性能及动态响应能力提高。采用不同流场板结构时,在输出电流较小的运行区间,平行流场板电池性能较好,随着平行流道数目减少,电池性能逐渐变差。

关键词 质子交换膜燃料电池; 动态性能; 流场板设计

中图分类号: TK121 文献标识码: A 文章编号: 0253-231X(2016)04-0835-05

Experimental Study on the Dynamic Performance of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell

CAO Tao-Feng DING Jing MU Yu-Tong HE Ya-Ling TAO Wen-Quan

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

Abstract The dynamic performance of a single PEM fuel cell under load change condition is experimentally studied and the effect of oxygen stoichiometric flow rate and flow plate structure are analyzed. From the experiment results, it is found that, under the operating conditions in this paper, the control factors of cell dynamic performance are the membrane water content and liquid water transport process. The dynamic performance of fuel cell is increased with the increase of oxygen stoichiometric flow rate. For different flow plates studied in this paper, a relative better cell performance is found at small current density when parallel flow plate is used, and with the decrease of parallel channel number, the performance of the fuel cell is gradually decreased.

Key words PEM fuel cell; dynamic performance; flow plate design

0 引 言

质子交换膜燃料电池的重要用途之一是代替内燃机作为汽车的动力装置。在汽车行驶过程中,随着实际路况变化,不可避免会遇到启动,停车,加减速等过程。燃料电池在这些动态过程中的瞬时响应性能在实际应用过程中十分重要。此外,这种瞬态变化也会对燃料电池本身造成一定的不利影响。因此,非常有必要对电池的动态特性进行深入研究。

文献中,一些学者对不同工况燃料电池的动态响应特性进行了实验研究。Kim 等 [1,2] 研究了电压阶跃升高或降低时,电池输出电流的动态响应,发现了电流的上冲 (overshoot) 以及下冲 (undershoot) 现象,并进一步研究了流场板以及电压阶跃大小 [2] 对电流动态响应的影响。Yan 等 [3] 研究了燃料电池在不同负载循环 (loading cycles) 及操作条件下的

动态和稳态性能。Weydahl 等 [4,5] 研究了负载电阻变化时,电流的动态变化过程以及气体组分对电池动态特性的影响。Yan 等 [6] 研究了电流阶跃升高时电池局部电流和温度随时间的变化过程,并分析了空气计量比流量和相对湿度的影响。Cho^[7] 等研究了电流阶跃变化时,计量比流量,相对湿度等操作参数对电压动态响应的影响,并采用可视化方法分析了电池动态过程与气体通道内两相流动过程的关系。Lee 等人 [8] 以及 Sun 等人 [9] 分别研究了燃料电池在不同温度及相对湿度时的动态响应现象。Tang等 [10] 研究了千瓦级燃料电池堆在启停过程中,负载增大、常规以及非常规负载变化时,电池电压的动态响应过程,进一步分析了电池操作参数与动态特性之间的关系。Zhang 等 [11] 研究了输出电压瞬间

收稿日期: 2016-01-15; 修订日期: 2016-03-19

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (No.51136004)

作者简介: 曹涛锋 (1987-), 男, 博士, 主要从事质子交换膜燃料电池相关的数值模拟与实验研究工作。 通信作者: 陶文铨, 教授, wqtao@mail.xjtu.edu.cn

升高或降低时,阴极相对湿度对电流动态变化过程的影响。近来,Kim^[12]等研究了电流阶跃升高时,电池输出电压的动态响应情况,并进一步分析了不同空气计量比,相对湿度以及空气过量系数 (air excess ratio, AER) 对电池瞬态响应过程的影响。

通过以上叙述可以发现,文献中对燃料电池在负载变化时的动态响应特性进行了大量研究,然而,文献中设定的电流或电压阶跃均为人为随意给定,并不能代表汽车实际运行过程中所遇到的实际动态工况。因此,本文由内燃机的速度时间曲线获得了燃料电池在实际驾驶循环(driving cycles)工况下电压时间曲线,以此为依据来研究电压阶跃变化时,燃料电池的动态响应特性。并进一步研究了气体流场板类型以及阴极气体组分和流量对电池动态性能的影响。

1 实验系统及方法

1.1 燃料电池性能测试系统

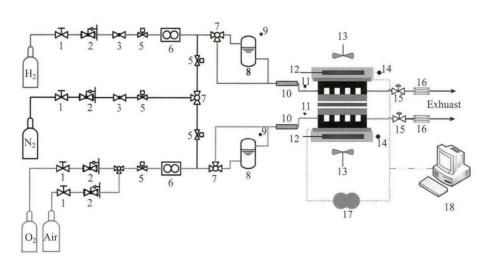
本文采用的燃料电池性能测试系统如图 1 所示, 该测试系统基于美国 Arbin 公司制造的燃料电池测 试台 FCTS50 建设而成。测试系统由反应气气源及 管路,气体加湿及温度控制,测试用燃料电池,电 池温度控制,电子负载以及测试电脑等构成。反应 气体由高压气瓶提供,包括氢气,氧气,空气以及氮 气,其中氦气为吹扫气,用于燃料电池起停阶段的

吹扫过程。反应气体经过减压阀调压后由质量流量 计控制其流量,之后经加湿器调整反应气体温度和 湿度 (也可经过旁路不对气体进行加湿), 再经过一 段保温加热带 (防止气体冷凝) 进一步将反应气体温 度精确调至设定值后进入燃料电池发生反应。 反应 后的气体经背压阀和冷凝器除水后排到室外。本测 试系统中,除相关气体阀门需手动开启外,其余操作 参数的调整均通过专用控制软件设定及监测。燃料 电池膜电极系向群翌能源股份有限公司定制,其中, 质子交换膜采用厚度为 28 μm 的 DuPont TM Nafion® XL Membrane, 催化剂直接喷涂在质子交换膜两侧, 阴极和阳极载量为 0.4 mg/cm² Pt/C, 气体扩散层采 用 SIGRACET®GDL-25-BC, 其中含有 MPL 层, 厚 度为 235 μm, PTFE 质量分数为 5%, 孔隙率为 0.8。 膜电极有效反应面积为 67 mm×67 mm, 气体扩散层 尺寸为 70 mm×70 mm。流场板由厚度为 2.0 mm 的 石墨板加工而成,流道深度为 1.0 mm, 宽度为 1.16 mm,

1.2 实验方法

1.2.1 动态电压循环

本实验中所用动态电压曲线由测试内燃机性能的 NEDC(New European Driving Cycle) 速度时间曲线演变而来。借鉴文献 [13], [14] 的测试方法,本文以电池输出电压代替内燃机 NEDC 循环中的时速,得到图 2 所示的燃料电池动态电压循环。实验过程



1. 旋拧阀, 2. 减压阀, 3. 单通球阀, 4. 三通球阀, 5. 电磁阀, 6. 质量流量计, 7. 三通阀, 8. 加湿器, 9. 加湿器温度传感器, 10. 气体加热带, 11. 气体温度传感器, 12. 电池加热棒, 13. 电池冷却风扇, 14. 电池温度传感器, 15. 背压阀, 16. 冷凝器, 17. 电子负载, 18. 系统控制与数据采集中心

plug valve, 2. pressure reducing valve, 3. one-way valve, 4. three-way ball valve, 5. solenoid valve, 6. massflow controller,
 three-way valve, 8. dew point humidifier, 9. dewpoint temperature sensor, 10. heating tape, 11. gas temperaturesensor,
 heating rod, 13. cooling fans, 14. cell temperaturesensor, 15. back pressure valve, 16. water condenser,
 lectronicload, 18. system control and data acquisition center

图 1 燃料电池测试系统示意图

Fig. 1 Schematic of PEM fuel cell performance test system

中,将该电压循环曲线导入电池测试系统控制软件, 实时记录相应的电流响应,每次测试经历三个完整 的电压循环。

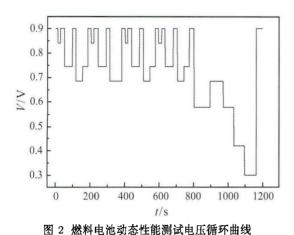


图 2 燃料电池列芯性能测风电压循环曲线
Fig. 2 Voltage cycle for dynamic performance test

1.2.2 测试工况及流场板设计

为模拟实际的行驶工况,除采用上述驾驶循环 工况外,本文进一步选取了典型的车用燃料电池运 行条件,如表1所示。

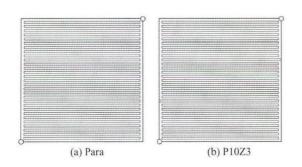
表 1 基本测试工况

Table 1 Basic test conditions

| Table I Dable test conditions | |
|-------------------------------|---|
| 控制参数 | 设定值 |
| 温度 | 70°C |
| 背压 | 101325 Pa |
| 阴极相对湿度 | 60% |
| 阳极相对湿度 | 0 |
| 氢气流量 | $0.468 \text{ SLPM } (ST_a = 1.5@1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$ |
| 氧气流量 | $0.234 \text{ SLPM } (ST_c = 1.5@1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$ |

在所示基本工况的基础上,本章进一步研究了 氧气流量,反应气体为空气时,以及流场板类型对 电池动态特性的影响。

研究中所采用的五种流场板如图 3 所示。分别为平行流场板 (Para), 平行与蛇形流场板以及双蛇形流场板 (S2)。平行与蛇形组合型流场板, 其局部采用数个平行流道, 而整体又与蛇形流场板类似, 同时兼具了平行流场板和蛇形流场板的特点。图 2(b)~(d)



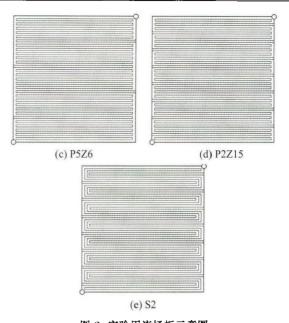


图 3 实验用流场板示意图 Fig. 3 Schematic of flow field plate tested

分别为 10 平行 3 蛇形 (P10Z3), 6 平行 5 蛇形 (P6Z5) 以及 2 平行 15 蛇形 (P2Z15) 组合流场板。

2 实验结果及分析

2.1 基本操作工况动态性能分析

图 4 为基本操作工况下的电流响应曲线。该组 工况中, 电池流场板结构为平行流场板。表 1 中, 阴 极气体的相对湿度为 60%, 而阳极气体未加湿, 因 此,质子交换膜在大部分时间处于较干的状态。可 以发现, t < 800 s 区域, 当输出电压从 0.9 V 瞬时 降低时,输出电流随即快速升高,这是因为催化层 双电层的充放电时间很短。之后,在该输出电压持 续时间内(50 s), 电流随时间不断减小, 没有达到稳 定状态。这是因为, 在电迁移作用下, 质子交换膜阳 极的水分不断向阴极传递,导致阳极变干,电阻增 大, 所以, 电流随时间不断减小。此外, 在t > 800s 区域, 当电压由大变小时, 电流迅速增加后逐渐降 低,约 20 s 后,电压趋于稳定。这是因为,电极内 组分传递速率较慢, 电压突然降低时, 催化剂表面 组分浓度一开始维持在较高水平, 导致开始阶段电 流较大; 随后反应气体不能及时传递到催化剂表面, 造成催化剂表面组分浓度下降, 进而输出电流逐渐 降低, 当组分传递过程重新建立起新的平衡过程后, 输出电流区域稳定。

此外,随着循环次数增加,在较高电压循环区域,电池输出电流逐渐升高,性能变好,而较低电压循环区域,输出电流逐渐降低,性能变差。这是因为,电流较小时,阴极电化学反应生成的水不足以

润湿质子交换膜,而上一循环末期大电流产生的水分则可以使膜水含量增加,因此,随着循环次数的增加,电池性能在小电流密度时变好。然而,大电流密度时,阴极化学反应生成的水急剧增加,不能及时排出,使电池产生水淹现象,导致催化层活性中心减少,并阻碍氧气向催化层的传递,因此,在大电流密度时,随着循环次数增加,电池水淹现象加剧,电池性能变差。

由以上讨论可以发现,在燃料电池车用条件下, 电流密度较小时,交换膜水含量对电池性能影响较 大,而输出电流较大时,电池性能则主要受液态水 传递过程的影响。

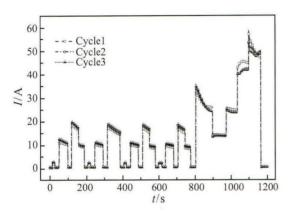


图 4 基本工况时电流瞬态响应曲线

Fig. 4 Current response curves under basic conditions

2.2 氧气计量比的影响

氧气计量比流量对电池动态响应特性的影响如图 5 所示。可以看出,在所有运行区间,电池性能均随氧气流量的增加而有所提高,尤其在输出电流较大的区域,电池性能提高更为明显。从前面的讨论可以发现,在较高电压循环 (t < 800 s) 区域,质可以发现,在较高电压循环 (t < 800 s) 区域,质子交换膜水含量较低,随氧气流量增加,加湿气体所带入的水分增加,使质子交换膜水含量提高,电池性能变好;而在较低 (t > 800 s) 电压循环区域,由于输出电流较大,电池电极发生水淹现象,随氧气流量增加,电池排水能力加强,有助于减轻电极水淹现象,进而提高电池性能。此外,氧气流量的增加会使气体通道内氧气分压提高,加强气体扩散层内的组分传递过程,也有助于电池性能的提升。

随氧气流量的增加,燃料电池的动态响应能力变好。具体表现为,在前800s的高输出电压循环区域,氧气计量比流量较小时($ST_c=1.5$),电池输出电流未能达到稳定状态;而氧气计量比流量增大后,输出电流迅速稳定。这是因为,随着氧气流量增加,质子交换膜水含量提高,更多的水分从阴极扩散到

阳极,补充了阳极由于电渗拖曳作用所失去的水分,质子交换膜内的水传递过程迅速达到平衡。同样在800 s 后的低电压循环区域,氧气流量较大时,输出电流也能快速达到稳定状态。这是因为,随着氧气流量的增加,有利于电池内液态水的排出及气体扩散层内的组分传递过程。

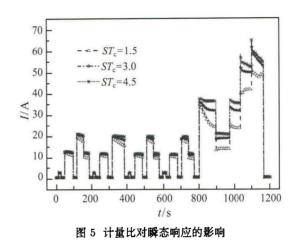


Fig. 5 The effect of oxygen flow rate

2.3 流场板类型的影响

采用不同流场板时,电池输出电流的循环响应曲线如图 6 所示。

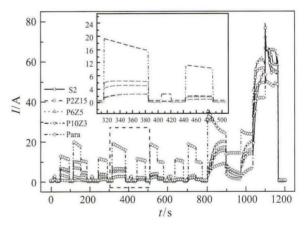


图 6 不同流场板的瞬时电流响应曲线

Fig. 6 Current response curves under different flow plate

可以发现,在 t < 800 s 时间范围内,输出电流较小,平行流场板的性能明显优于其他流场板。以虚线放大区域为例,输出电流从大到小依次为:平行流场板 (Para)、10 平行流道 3 蛇形流场板 (P10S3)、6 平行流道 5 蛇形流场板 (P6S5)、2 平行 15 蛇形流场板 (P2S15)和 2 蛇形 (S2)流场板,其中,2 平行 15 蛇形流场板和 2 蛇形流场板输出电流比较接近。由于采用的操作条件仅对阴极气体进行 60%加湿,因

此,质子交换膜润湿不够,需要依靠反应过程中产生的水对质子交换膜进行自加湿。而不同的流场板具有不同的排水能力,当流场板排水能力较强时,反应生成的水更多的被反应气体带出燃料电池,造成质子交换膜水含量较低,导致质子交换膜电阻较大,同样的工作电压下,电池输出电流较小。以上流场板中,平行流场板的排水能力最弱,可以最大限度保证质子交换膜的润湿性。所以,采用平行流场板时,反应生成的水能够更多的对质子交换膜进行自加湿,提高质子交换膜水含量,进而增加电池输出电流。随着平行流道数目的减少,流场板逐渐向蛇形流场板过渡,排水能力逐渐增强,保湿能力减弱,导致质子交换膜含水量逐渐减小,电池输出电流逐渐降低,电池性能变差。

在800 s 后的低输出电压循环范围,一开始,输出电流不是很大时,平行流场板的性能仍优于其他几种流场板,当输出电流继续增大时,平行流场板电池性能变为最差。这是因为,随着输出电流的增加,电化学反应生成的水越来越多,质子交换膜的水含量逐渐提高,其他几种流场板的电池性能逐渐接近平行流场板。当电流继续增大到过载工况时,电化学反应生成的水继续增加,此时,由于平行流场板排水能力的限制,造成电极内发生水淹现象,阻碍组分传递过程,使电池性能变差。而其他几种流场板的排水能力均强于平行流场板,因此,电池输出电流继续增加,使电池性能优于平行流场板。可以发现,整体上,6平行5蛇形流场板性能较好。

3 结 论

本文采用实验方法研究了车用操作条件下,质子交换膜燃料电池在汽车驾驶循环工况下的动态性能。并进一步实验分析了氧气计量比流量,以及流场板结构对电池性能和动态响应特性的影响,根据实验结果,可以得到以下结论:

- 1) 车用操作条件下, 燃料电池性能和动态响应 能力的控制因素为质子交换膜水含量及液态水传递 过程。
- 2) 随着氧气计量比流量的增加,电池性能提高,特别是在电流较大区域;同时,电池动态响应能力提高,具体表现为,负载突然变化时,响应电流和电压的上冲及下冲幅度变小。
- 3) 在输出电流较小的运行区间,平行流场板电池性能较好,其他几种流场板中,随着平行流道数目减少,电池性能逐渐变差。当电流增大到过载工况区间时,平行流场板电池性能变为最差,6平行5

蛇形流场板性能最好。

参考文献

- [1] Kim S, Shimpalee S, Van Zee JW. The Effect of Stoichiometry on Dynamic Behavior of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) During Load Change [J]. Journal of Power Sources, 2004, 135: 110-121
- [2] Kim S, Shimpalee S, Van Zee JW. Effect of Flow Field Design and Voltage Change Range on The Dynamic Behavior of PEMFCs [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152: A1265-A1271
- [3] Yan Q, Toghiani H, Causey H. Steady State and Dynamic Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs) Under Various Operating Conditions and Load Changes [J]. Journal of Power Sources, 2006, 161: 492-502
- [4] Weydahl H, Møler-Holst S, Hagen G, et al. Transient Response of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell [J]. Journal of Power Sources, 2007, 171: 321–330
- [5] Weydahl H, Møler-Holst S, Børesen B. Effect of Gas Composition and Gas Utilisation on the Dynamic Response of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell [J]. Journal of Power Sources, 2008, 180: 808–813
- [6] Yan X, Hou M, Sun L, et al. The Study on Transient Characteristic of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack During Dynamic Loading [J]. Journal of Power Sources, 2007, 163: 966-970
- [7] Cho J, Kim H-S, Min K. Transient Response of a Unit Proton Exchange Membrane Fuel Cell Under Various Operating Conditions [J]. Journal of Power Sources, 2008, 185, 118-128
- [8] Lee Y, Kim B, Kim Y. Effects of Self-Humidification on the Dynamic Behavior of Polymer Electrolyte Fuel Cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34: 1999–2007
- [9] Sun H, Zhang G, Guo L, et al. A Study of Dynamic Characteristics of PEM Fuel Cells By Measuring Local Currents [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34: 5529-5536
- [10] Tang Y, Yuan W, Pan M, et al. Experimental Investigation of Dynamic Performance and Transient Responses of a kW-Class PEM Fuel Cell Stack Under Various Load Changes [J]. Applied Energy, 2010, 87: 1410-1417
- [11] Zhang Z, Jia L, Wang X, et al. Effects of Inlet Humidification on PEM Fuel Cell Dynamic Behaviors [J]. International Journal of Energy Research, 2011, 35: 376–388
- [12] Kim B, Cha D, Kim Y. The Effects of Air Stoichiometry and Air Excess Ratio on the Transient Response of a PEMFC Under Load Change Conditions [J]. Applied Energy, 2015, 138: 143–149
- [13] Lin R, Li B, Hou YP, et al. Investigation of Dynamic Driving Cycle Effect on Performance Degradation and Micro-Structure Change of PEM Fuel Cell [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34: 2369-2376
- [14] Li B, Lin R, Yang D, Ma J. Effect of Driving Cycle on the Performance of PEM Fuel Cell and Microstructure of Membrane Electrode Assembly [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35: 2814-2819