

千瓦级质子交换膜燃料电池电堆的实验研究

胡鸣若^{1,2}, 朱新坚¹, 曹广益¹, 顾安忠²

(1. 上海交通大学 燃料电池研究所, 上海 ; 2 上海交通大学 制冷与低温研究所, 上海 200030)

摘要: 空泡率是汽液两相流动的基本参数之一, 而已有过冷沸腾空泡率计算方法研究以高质量流速为主, 且大量文献报道现有空泡率模型难以适用于低流速过冷沸腾工况。该文基于低流速过冷沸腾净蒸汽产生点(NVG)理论模型, 进一步建立了计算过冷沸腾空泡率的分布拟合模型。在较宽广的压力、质量流速、热流密度和流道尺寸范围内将模型计算结果与现有空泡率实验数据进行了比较, 低流速工况下该模型与实验数据符合良好, 表明该模型可适用于低流速过冷沸腾工况。

关键词: 两相流; 空泡率; 过冷沸腾; NVG 极组件

中图分类号: TM911.4 文献标识码: A

符号说明

- F — 冷却水流量 / $L \cdot h^{-1}$;
- I — 单电池电流密度 / $mA \cdot cm^{-2}$, 电堆电流 / A;
- P — 单电池功率密度 / $W \cdot cm^{-2}$, 电堆功率 / W;
- R — 电池内阻 / $m\Omega$;
- T — 冷却水温度 / $^{\circ}C$;
- U — 电压 / V。

1 引言

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 由于反应气体为 H_2 和 O_2 , 而反应产物仅含有 H_2O , 因此是一种新型的环保型电源; 同时质子交换膜燃料电池也具有高功率密度、高能量转化效率、常温下启动迅速等优点, 因此特别适用于作为小型移动电源或电动汽车的动力源, 从而能使汽车尾气达到零排放的标准并使能量得到有效的利用。基于上述原因, 目前包括加拿大的 Ballard 公司、美国的通用汽车公司等都已展开了大功率质子交换膜燃料电池电堆的研究。然而, 由于技术的保密性, 目前国内有能力开发大功率电堆的单位还很少 (中科院大连化学物理研究所于 1998 年首先开发了千瓦级电堆^[1], 并于 2002 年开发

了 20 千瓦级电堆), 并且其性能较之国外先进水平还有一段距离。为此, 上海交通大学燃料电池研究所在这一方面进行了尝试, 通过自主的知识产权成功开发了千瓦级电堆, 本文将对此电堆的试验研究作介绍。

2 质子交换膜燃料电池膜电极组件的制备

膜电极组件的扩散层采用 Toray 120 碳纸并对其进行疏水处理; 催化层是由 20% 的 John Matthey Pt/C 催化剂与 5% 的 Nafion 溶液组成的混合物构成; 最后, 将 Nafion 膜置于两片制备好电极中热压形成膜电极三合组件。

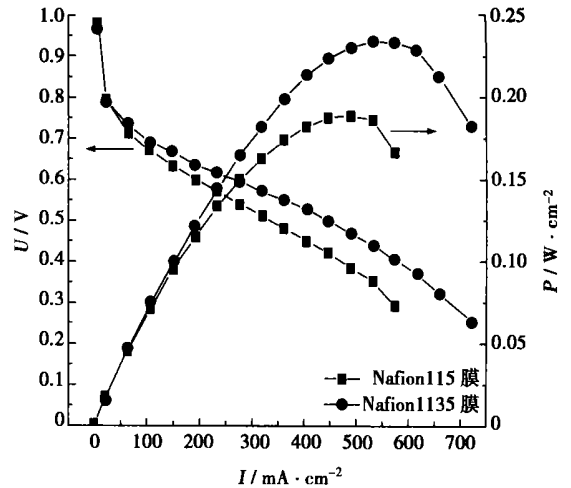


图 1 采用不同 Nafion 膜的单电池性能曲线

将 $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 的膜电极组件与石墨极板构成的单电池置于燃料电池试验台上, 而后调节空气与氢气侧的压力分别为 202.65 kPa 和 182.385 kPa、增湿温度均为 $60\text{ }^{\circ}C$, 测试其性能。由图 1 可知, 当采用

收稿日期: 2003-09-10; 修订日期: 2003-11-04

基金项目: 上海交通大学 985 基金资助项目

作者简介: 胡鸣若 (1975-) 男, 上海人, 上海交通大学博士研究生

Nafion115 和 Nafion1135 膜且阴/阳极 Pt 的含量都为 0.5 mg/cm^2 时, 单电池最大功率密度分别可达 0.19 W/cm^2 和 0.24 W/cm^2 。

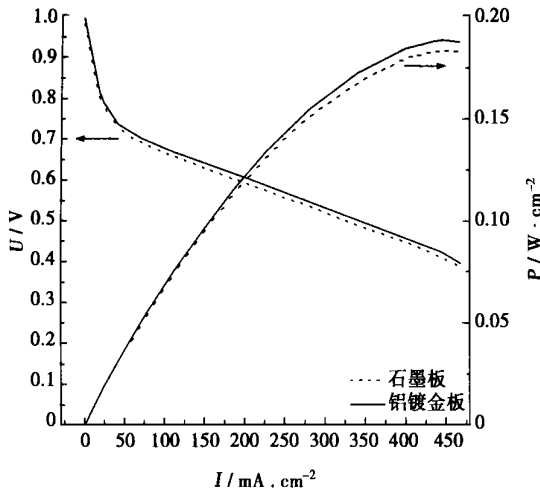


图 2 质子交换膜燃料电池放大试验

2 千瓦级电堆设计方案

本节中将讨论千瓦级电堆的设计方案, 包括电池尺寸的确定以及千瓦级电堆装配前相关性能试验, 试验中电池阴极与阳极分别采用空气和氢气作为氧化剂和燃料, 其压力为 202.65 kPa 和 182.385 kPa 。

2.1 电堆中单电池的有效面积及电池数

由上述单电池研究可知, 当采用 Nafion115 和 Nafion1135 膜且阴与阳极 Pt 的含量都为 0.5 mg/cm^2 时, 单电池最大功率密度分别可达 0.19 W/cm^2 和 0.24 W/cm^2 , 据此功率密度并依据流场设计的要求确定单电池有效工作面积为 235 cm^2 , 因此单电池理论功率分别可达 44.7 W 和 56.4 W , 进一步确定电堆中单电池的个数为 30 个, 即电堆理论功率分别为 1341 W 和 1692 W 。由于 Nafion1135 膜的厚度小于 Nafion115 膜, 考虑机械强度的因素选择 Nafion115 膜作为电解质膜。

2.2 单电池放大试验

理想的流场设计具备以下几个特点^[1]: 流场中压降小、不同工况下气体分布均匀、流场中局部淹没不应该引起大的压力梯度或反应气体剧烈的不对称分布。然而由文献[2~3]研究结果可知, 不同的流场设计——流场的结构和几何尺寸(包括流道长度、流道的宽度和高度、筋的宽度)对于反应气体的浓度分布、液态凝结水的分布、气体压力的分布以及电流

密度的分布有着很大的影响, 从而会影响电池的性能。为此必须进一步对有效面积为 235 cm^2 的单电池进行放大性试验, 以验证与其对应的复杂流场设计是否能保证电池性能达到上述采用简单流场的小电池的性能。

图 2 为质子交换膜燃料电池放大试验图。由图可见, 有效面积为 235 cm^2 的单电池当采用石墨材料和铝镀金材料的极板时, 电池的最大功率分别可达 0.180 W/cm^2 和 0.185 W/cm^2 与小电池性能相当, 因此大电池的极板流场设计对电池性能影响不大, 完全适用于千瓦级电堆的使用, 其略微减少的部分可能是由于电池面积增大, 组装电池时电池与集流板之间压缩不均匀, 从而造成扩散层与集流板之间的接触电阻增大。由于石墨板的硬度大, 大批量机加工双极板较困难, 作为首个大功率电堆的实验研究, 决定采用铝板镀金的方法加工双极板。

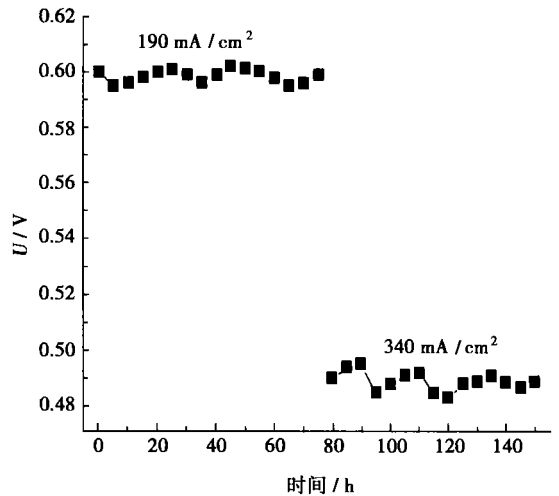


图 3 单电池稳定性试验

2.3 单电池稳定性试验

单电池的稳定性是保障电堆稳定运行的重要因素之一, 为此在装配电堆前对 235 cm^2 单电池进行了稳定性试验。图 3 记录了该稳定性试验的结果, 该试验采用石墨极板以便仅考虑电池本体性能的稳定性的, 而消除铝镀金极板在长时间运行中由于可能的腐蚀作用而影响电池的性能。在稳定性试验期间, 电池每天工作 10 h 后关闭, 电池在 190 mA/cm^2 和 340 mA/cm^2 的电流密度下分别运行 75 h。对电池进行 150 h 运行后, 将其从电堆中取出, 其外表无损坏。图中的试验结果表明, 电池的稳定性良好, 在 150 h 内电池性能没有下降, 电池电压在小范围内波动的原因可能是由于 Nafion115 膜会发生周期性的

脱水和润湿现象, 从而使膜电阻发生周期性的改变^[4], 或者是由于气体不纯等因素引起的。

2.4 百瓦级电堆装配

图 4 显示了以铝镀金作为双极板的 6 电池电堆性能。作为装配千瓦级电堆前的最后一步工作, 其目的在于考察密封工艺在电堆中的可行性以及双极板上集气总管均匀分配气体的能力。由图可见, 6 电池电堆性能的最大功率可达 240 W, 即单电池平均最大功率为 40 W, 基本达到 44.7 W 理论功率, 这说明双极板上集气总管可将气体均匀分配给每个电池; 于此同时, 电堆气压检测试验的结果发现, 当阴极和阳极的压差达到 101.325 kPa 时也未发生串气现象, 从而说明密封工艺在千瓦级电堆上使用是可行的。

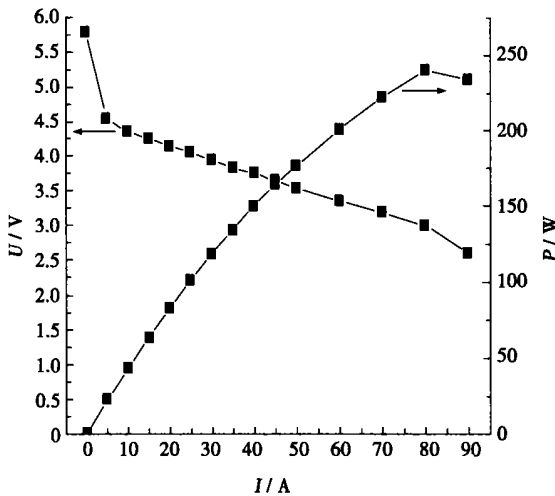


图 4 6 电池电堆性能

都维持在 60 °C, 在小电流下放电一段时间, 从而使质子交换膜润湿; 保持上述工况不变, 测试电池性能, 电池在小电流下运行时, 由于发热量少, 电池内阻变化小, 无需开启循环水排热, 随着电流的增大, 电池的发热量增加, 开启循环排热, 通过检测内阻测试仪的读数变化, 不断调节循环水的流量大小, 从而保证电堆在一定电流下运行时其内阻尽可能小; 电堆测试完毕后, 使电堆开路并停止向其供气, 同时保持循环水始终打开直至其出口温度接近室温。图 5 为上海交通大学燃料电池研究所研制的千瓦级质子交换膜燃料电池电堆及其试验台实物。

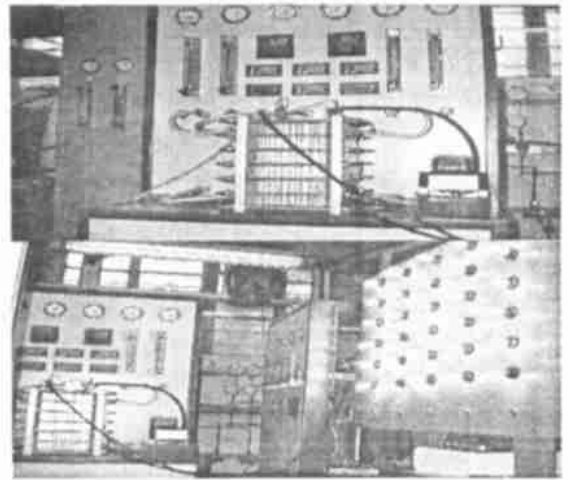


图 5 千瓦级电堆及试验台

3.2 电堆实验结果与讨论

图 6 为千瓦级电堆的性能曲线图。由图可知, 电堆的开路电压为 29.76 V, 也即每个电池的平均电压为 0.99 V; 当工作电流增加到 65 A 时, 电堆的输出电压为 15.35 V, 即每个电池的平均电压为 0.51 V, 此时电堆的输出功率已经达到 1 kW; 当工作电流增加到 95 A 时, 电堆的输出电压为 12.30 V, 即每个电池的平均电压为 0.41 V, 此时电堆的输出功率达到最大值 1 160 W, 单电池的平均功率为 38.7 W 比上述 44.7 W 的理论单电池最大功率小 13.42%, 这主要是因为电堆在大电流下运行时, 产生的废热增多, 电堆温度升高, 电解质膜脱水加剧, 使膜电阻增加, 从而降低了电池的性能。

图 7 为千瓦级电堆中各单电池在不同电流密度下的电压分布图。由图可知, 电堆中各电池的均匀性比较好, 开路电压 OCV 和电流密度为 85 mA/cm² 时, 电堆中电压的最大偏差为 30 mV; 电流密度为 277 mA/cm², 也即输出功率为 1 kW 时, 最大偏差略

通过上述分析, 将千瓦级电堆的结构归纳于表 1 中。

表 1 千瓦级电堆的结构方案

名称	结构方案
单电池有效面积/cm ²	235
阴极/阳极 Pt 含量/mg·cm ⁻²	0.5/0.5
质子交换膜类型	Nafion115
电池数量	30 个
双极板材料	金属铝镀金
集气总管形式	Z-字型
电堆冷却方法	水冷
氢气和空气流动方向	逆流

3 千瓦级电堆实验研究

3.1 千瓦级电堆实验步骤

首先通入空气与氢气并将其压力分别调节为 202.65 kPa 和 182.385 kPa, 阴极与阳极的增湿温度

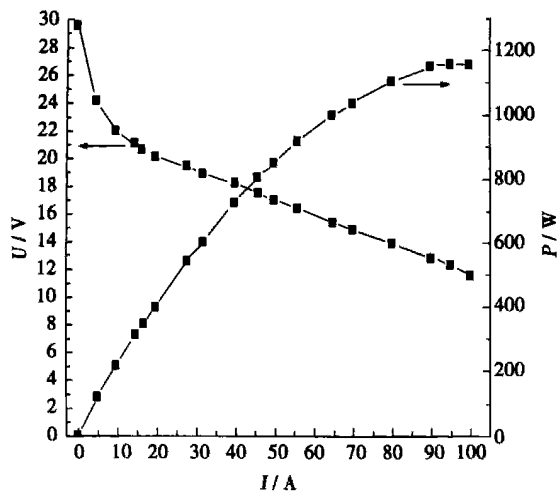


图 6 千瓦级电堆性能曲线

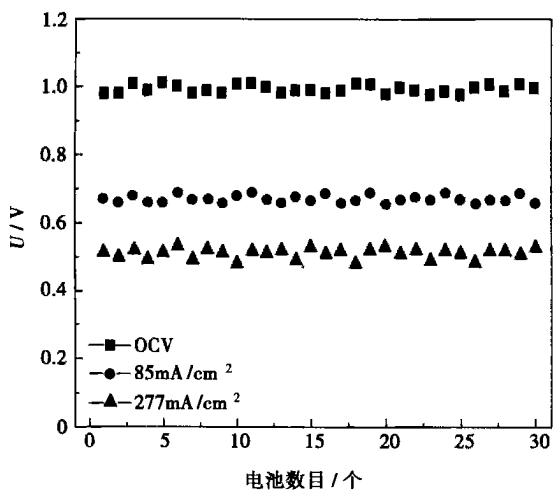


图 7 千瓦级电堆中各单电池电压分布

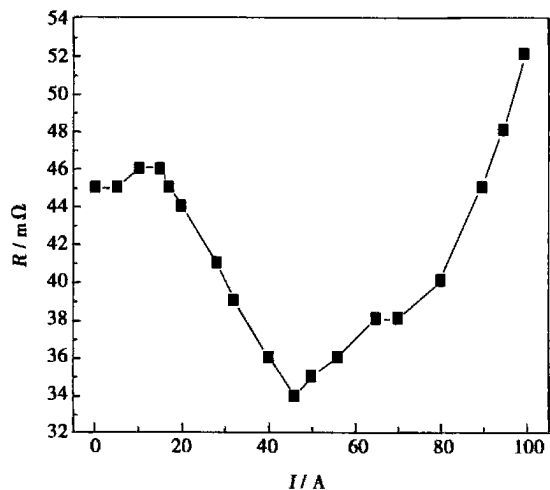


图 8 千瓦级电堆内阻变化曲线

有上升,但也仅为 35 mV。电堆这种良好的均匀性同样也表明了电堆集气总管和流场设计能够较均匀地将气体分配每个电池。

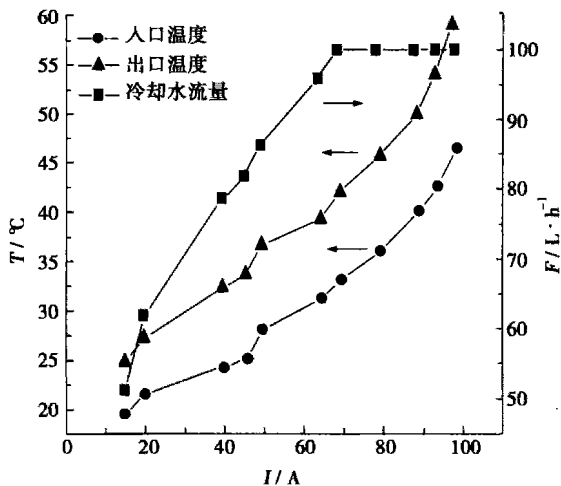


图 9 循环冷却水进出口温度及流量变化

图 8 是由内阻测试仪记录的千瓦级电堆在不同电流下运行的电堆内阻变化曲线。由于电堆内阻包括膜电阻、接触电阻等,而接触电阻是由装配电堆时的预紧力决定^[5],因此内阻测试仪可以记录膜电阻的相对变化。由图可知,电堆在开始运行时,由于电流密度小、产生废热少、无需打开循环水,其内阻变化很小;当电流为 15 A 时,打开循环水;从 20 A 开始,电堆的内阻开始不断下降,当电流达到 45 A 时,内阻达到最小值,其原因可作如下解释:首先,电堆在 20 A 至 45 A 范围内工作时,其对应的电流密度分别只有 85 mA/cm² 和 191 mA/cm²,在这样小的电流密度范围内,阳极向阴极侧迁移的水很少,甚至水可能从阴极向阳极迁移,因此阳极侧膜电阻变化很小,其次,随着电流的增大,在实验中将不断增加阴极与阳极反应气体的流量,以保证电堆获得最佳的性能,因此伴随反应气体带入电堆的增湿水量也随之增加,提高的膜的润湿性能,并且电池阴极生成水也随电流密度的增大而增大,从而使膜电阻具有降低的趋势,最后,由于电堆产生的废热较少,此时电堆冷却装置的冷却性能较好,如图 9 所示,当电流为 40 A 时,冷却水进入电堆的温度只有 25.1 °C,因此电堆内部的温度不会引起电解质膜大量蒸发脱水,上述三点便是电堆内阻达到最小值的原因;当电流大于 45 A 时,水的电迁移量逐渐增大,于此同时,电堆产生的废热增多,从而使电堆冷却装置负荷增大,如图 9 所示,当电流为 100 A,冷却水进入电堆的温

度达到 46.5 °C, 此时电堆内部的温度引起电解质膜大量蒸发脱水, 从而使膜电阻增大。在图 9 中电流大于 70 A 时, 冷却水的流量始终保持 100 L/h, 这是因为流量达到流量计满刻度。

4 结 论

(1) 制备了亲水性膜电极组件, 当采用 Nafion115 和 Nafion1135 膜且阴与阳极 Pt 的含量都为 0.5 mg/cm² 时, 单电池最大功率密度分别可达 0.19 W/cm² 和 0.24 W/cm²。

(2) 通过单电池放大试验和单电池寿命试验验证了 235 cm² 大极板流场的适用性以及电池本体性能的稳定性。

(3) 通过百瓦级电堆的装配, 验证了密封工艺在大电堆中的可行性以及双极板上集气总管均匀分配气体的能力。

(4) 当阴与阳极分别通以压力为 202.65 kPa 和 182.385 kPa 的空气和氢气且增湿温度都维持在 60

°C 时, 由 30 个有效面积为 235 cm² 的单电池装配的电堆最大输出功率可达 1 160 W。

(5) 电堆中各个单电池的电压分布均匀。

(6) 循环水温度的控制对于电堆内阻有极大的影响, 不良的循环水控制会降低电堆的输出功率。

参考文献:

- [1] 衣宝廉, 韩 明, 张恩浚, 等. 千瓦级质子交换膜燃料电池[J]. 电源技术, 1999, 23(2): 120—125.
- [2] THIRUMALIAI D, KALU E E. Design of flowfields for fuel cells[A]. *Proceedings of Electrochemical Society* [C]. 1995. 127—136.
- [3] WEST A C. Influence of rib spacing in proton-exchange membrane electrode assemblies[J]. *Journal of applied electrochemistry*, 1996, 26(6): 557—565.
- [4] LEE W K, WAN ZEE J W. Effect of humidity on PEM fuel cell performance: Part I-experiments[A]. *Proceeding of the ASME, heat transfer division*[C]. 1999. 359—366.
- [5] HENTALL P L, LAKEMAN J B. New materials for polymer electrode membrane fuel cell current collectors[J]. *Journal of power source*, 1999, 80(1—2): 235—241.

(渠 源 编 辑)

(上接第 118 页)

富集降低, 但是炉 D 的飞灰中有较大的富集, 炉 E 的中飞灰中 Pb 的富集小于炉 D 的。对于挥发性较小的 Cr, 在炉 C、炉 D、炉 E 中依次在飞灰、渣和飞灰中有富集, 受锅炉容量的影响不明显。

5 结 论

通过对现场的 5 台不同炉型、不同容量的锅炉灰样中 Pb、Cd、Cr 的含量进行分析, 并计算出各部分的相对富集因子 ER, 从锅炉负荷、炉型等方面分析影响锅炉内影响痕量元素分布的因素, 得到以下结论:

流化床锅炉中 Cd 在底渣中有较大的富集, Pb 在飞灰中有较大的富集。链条炉 B 中 Cd 在炉排后渣中的富集最为明显, 除尘器灰中也有明显富集行为; Pb 在

炉排 1、2、3、炉排后渣以及除尘器后灰中的富集依次增强, 但是没有流化床锅炉的富集行为明显, 说明流化床的燃烧方式能增加部分较易挥发的痕量元素在细颗粒上的富集; Cr 在渣中的含量最高, 说明在链条炉的燃烧方式中, 较难挥发的 Cr 大部分留在底渣中。

锅炉容量越大, 痕量元素较易挥发, 趋向于向较细的灰流中富集, 越能增强痕量元素从底渣→飞灰→烟气中的富集。

5 台锅炉的分析数据都显示, 痕量元素都趋向于富集在较细的颗粒上, 所以除尘器后灰上痕量元素的富集都是最明显的。

参考文献:

- [1] NRAIGU J Q, PACYNA J M. Quantitative assessment of worldwide concentration of air, water, and soil by trace metals

[J]. *Nature*, 1988, 333(2): 134—139.

- [2] BROOKS G. Estimating air toxic emissions from coal and oil combustion sources[R]. *Radian Report to US Environment Protection*. EPA Report No. EPA-450/2-89-001, 1989.
- [3] MEIJ R. Trace element behaviors in coal-fired power plants[J]. *Fuel Processing Technology*, 1994, 39(2): 199—217.
- [4] KLIKA Z, WEISS Z, ROUBICEK V. Calculation of element distributions between inorganic and organic parts of coal[J]. *Fuel*, 1997, 76(14—15): 1537—1544.
- [5] PIRES M, FIEDLER H, TEXEIRA E C. Geochemical distribution of trace elements in coal: modelling and environmental aspects[J]. *Fuel*, 1997, 76(14—15): 1425—1437.
- [6] KLIKA Z, BARTONOVA L, SPEARS D A. Effect of boiler output on trace element partitioning during coal combustion in two fluidized-bed power stations[J]. *Fuel*, 2001, 80(7): 907—917.

(渠 源 编 辑)

燃气轮机装置湿压缩技术的研究发展状况= **Present Status of the Research and Development of Wet Compression Technology for Gas Turbine Power Plants** [刊, 汉] / WANG Yong-qing, LI Bing-xi (Institute of Energy Science & Engineering under the Harbin Institute of Technology, Harbin, China, Post Code: 150001) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(2). — 111~115

Wet compression technology represents a cost-effective and simple approach for the enhancement of gas turbine efficiency and power output as well as for the reduction of turbine exhaust pollution. The authors have briefly described the theoretical basis of wet compression, its specific features and types, the present status of its research and development both at home and abroad. In addition, its usage prospects are also predicted. **Key words:** wet compression, gas turbine power plant, present status of research and development

锅炉燃煤方式对痕量元素分布的影响= **The Impact of Coal Combustion Modes of a Boiler on the Distribution of Trace Elements** [刊, 汉] / YU Liang-ying, LU Ji-dong, ZHANG Juan, et al (State Key Laboratory on Coal Combustion under the Huazhong University of Science & Technology, Wuhan, China, Post Code: 430074) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(2). — 116~118, 123

A broad overview is given of the impact of boiler combustion modes introduced both at home and abroad on the distribution of trace elements. Measurements were taken of the distribution of trace elements in bottom ash and fly ash for five Chinese industrial boilers of different models and power ratings. The results of the measurements indicate that fluidized bed combustion can lead to an enhancement of evaporation of volatile trace elements and the distribution of trace elements not tending to volatile will not be affected by the specific type of boilers. With the increase in power capacity of industrial boilers an enrichment of trace elements can be observed in fine particles. The smaller the fly ash particle size, the higher will be the enrichment of the trace elements. **Key words:** fluidized bed, stoker, trace element, enrichment factor

千瓦级质子交换膜燃料电池电堆的实验研究= **Experimental Study of a PEM (Proton Exchange Membrane) Fuel Cell Stack of 1 kW Class** [刊, 汉] / HU Ming-ying, ZHU Xin-jian, CAO Guang-yi (Fuel Cell Research Institute under the Shanghai Jiaotong University, Shanghai, China, Post Code: 200030), GU An-zhong (Institute of Refrigeration and Cryogenics Engineering under the Shanghai Jiaotong University, Shanghai, China, Post Code: 200030) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2004, 19(2). — 119~123

A large-capacity PEM (proton exchange membrane) fuel cell stack of 1 kW class has been developed by the authors. During experiments hydrophilic membrane electrode assemblies were prepared. By making use of membranes of Nafion 115 and Nafion 1135 and with the Pt content of cathode and anode both being assessed at 0.5mg/cm² the maximum power density of a single cell can respectively attain 0.19 w/cm² and 0.24 w/cm². Through an enlargement test and a stability test of a single cell verified were the feasibility of a bipolar-plate flow field of the cell stack and the stable performance of the cell proper. By way of assembling a cell stack of 100watt class the feasibility of sealing technology in a cell stack of 1 kW class and the ability of a gas manifold to achieve gas uniform distribution on a bipolar plate have been verified. Finally, it is shown that the maximum output power of the PEM cell stack composed of 30 single cells each with a reaction area of 235 cm² may attain 1160w. **Key words:** fuel cell of proton exchange membrane, cell stack, membrane electrode assembly

低流速净蒸汽产生点模型预测过冷沸腾空泡率= **Prediction of Subcooled-boiling Void Fraction by Means of a Model Based on a Low Flow-rate Net Vapor Generation (NVG) Point** [刊, 汉] / SUN Qi (National Key Laboratory