

质子交换膜燃料电池 水热管理技术基础及应用

涂正凯 余 意 著



4



科学出版社

双链对册, 育视对册

010-6392329, 010-6392329, 010-6392329

质子交换膜燃料电池水热管理技术 基础及应用

涂正凯 余 意 著



科学出版社

北京

版权所有,侵权必究

举报电话:010-64030229,010-64034315,13501151303

内 容 简 介

本书在综述质子交换膜燃料电池水热管理技术研究进展的基础上,介绍了燃料电池水气传输的基本机制;提出了质子交换膜燃料电池温度场分布的测量方法,研究了不同操作条件对燃料电池内部温度分布的影响及其热平衡机制;研究了质子交换膜燃料电池在高温高压下的运行特性,并对燃料电池的最优工作压力进行了推导分析;研究了质子交换膜燃料电池的尾气冷凝机制,并提出尾气冷凝除湿和尾气冷凝自增湿两种不同机制对燃料电池性能的影响;研究了重力辅助排水机制对质子交换膜燃料电池性能影响的机理,并利用单电池和电堆进行试验验证其机理;本书还重点研究了闭口系质子交换膜燃料电池的水气管理方法,并提出了影响燃料电池耐久性的水淹和碳腐蚀机制。

本书主要供具备一定燃料电池研究基础和开发经验的大学生、研究生及相关科技研究和工程开发人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

质子交换膜燃料电池水热管理技术基础及应用/涂正凯,余意著. —北京:科学出版社,2017.11

ISBN 978-7-03-055285-3

I. ①质… II. ①涂… ②余… III. ①质子交换膜燃料电池-研究
IV. ①TM911.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 274190 号

责任编辑:吉正霞 王 晶 / 责任校对:董艳辉

责任印制:彭 超 / 封面设计:苏 波

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

武汉市首壹印务有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

开本:787×1092 1/16

2017年11月第一版 印张:12

2017年11月第一次印刷 字数:277 000

定价:60.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

燃料电池采用友好、安全、高效的方式——电化学反应，将氢能源中的化学能转变为电能，而被称为终极环保的能量转换装置。进入 21 世纪，经历近半个世纪的研究和开发，燃料电池技术实现了跨越式的突破，其在交通、电力和通信等领域也得到了小规模的示范和推广。然而，燃料电池商业化应用仍然受制于其较低的稳定性和耐久性，其中影响燃料电池可靠运行和使用寿命的最大制约因素是水热管理。

作者在科研院校和工业界从事质子交换膜燃料电池技术研究和开发逾十年，主要研究方向是通过改善质子交换膜燃料电池水热管理技术，提高质子交换膜燃料电池的稳定性和耐久性。作者在国际能源和电化学专业期刊上发表科学论文近 50 篇，承担和参与燃料电池基础研究的基金项目 and 电堆及系统设计开发的工程项目 10 余项，积累了一定的经验和丰富的资料。本书立足于上述工作撰写，书中大量引用了作者所在单位的试验结果和作者学生及同事在国内外期刊上发表的学术论文。可以说本书是作者同事和学生集体努力工作的成果。在本书出版之际，作者衷心感谢参与本书撰写和编辑工作的所有同仁，尤其感谢裴厚昌博士和陈奔博士对本书撰写工作的支持。

本书分为 6 章。第 1 章首先对质子交换膜燃料电池工作原理进行了简单的介绍，燃料电池种类有很多种，本书主要针对质子交换膜燃料电池水气传输进行研究。因本书所面向的是具备一定燃料电池研究和开发经验的学者和工程师，对于质子交换膜燃料电池的工作原理只做简单的描述，对于燃料电池相关的热力学和电化学知识本书不做赘述。然后介绍了质子交换膜燃料电池水气传输的机制，作为深入探索水热管理技术的基础。第 2 章至第 6 章分别介绍了质子交换膜燃料电池的温度分布及热平衡机制、高温高压运行特性、尾气冷凝机制、重力辅助排水机制及影响耐久性的水淹和碳腐蚀机制。本书内容循序渐进，从质子交换膜燃料电池水气传输的机制出发，最后通过对水淹和碳腐蚀机制的研究和阐述，将质子交换膜燃料电池领域的重点和难点问题——水气管理与耐久性结合在一起。

由于作者水平有限，书中难免存在疏漏之处，还请广大读者批评指正。

涂正凯 余 意
2017 年 3 月 1 日

目 录

1 质子交换膜燃料电池水热管理机制	1
1.1 质子交换膜燃料电池简介	1
1.1.1 质子交换膜燃料电池工作原理	4
1.1.2 质子交换膜燃料电池结构	5
1.1.3 质子交换膜燃料电池堆简介	6
1.2 质子交换膜燃料电池水热传输机制	7
1.2.1 概述	7
1.2.2 质子交换膜燃料电池水管理研究现状	8
1.2.3 质子交换膜燃料电池热分布研究现状	14
1.2.4 质子交换膜燃料电池水传输机制	18
1.3 质子交换膜燃料电池扩散层表面液滴脱离机理	20
参考文献	22
2 质子交换膜燃料电池温度分布及热平衡机制	27
2.1 质子交换膜燃料电池扩散层温度分布	27
2.1.1 数学模型	27
2.1.2 计算模型	29
2.1.3 模型假设	30
2.1.4 单流道扩散层温度分布	30
2.1.5 操作压力对温度分布的影响	31
2.1.6 反应气体流量对温度分布的影响	32
2.1.7 进气温度对温度分布的影响	33
2.2 氢空质子交换膜燃料电池温度场分布的实验研究	34
2.2.1 燃料电池电堆温度分布的在线监测方法	35
2.2.2 氢空燃料电池温度分布特性	39
2.2.3 操作条件对氢空燃料电池温度分布的影响	40
2.3 氢氧质子交换膜燃料电池温度场分布的实验研究	47
2.3.1 氢氧燃料电池堆温度分布研究方法	47
2.3.2 氢氧燃料电池温度分布	48
2.3.3 操作条件对氢氧燃料电池温度分布的影响	52

2.4	质子交换膜燃料电池内热平衡的理论分析	55
2.4.1	不同过量系数进出口水蒸气流量分布	57
2.4.2	对流换热量与总散热量的关系	57
2.4.3	冷却水散热量分析	58
2.4.4	电堆的产热速率分析	59
2.4.5	系统热平衡分析	60
	参考文献	62
3	质子交换膜燃料电池高温高压运行特性	64
3.1	理论公式推导	65
3.2	温度和压力对理论电压的影响	67
3.3	最优工作压力分析	68
3.4	燃料电池电堆高温运行特性分析	69
	参考文献	72
4	质子交换膜燃料电池尾气冷凝机制	74
4.1	尾气冷凝除湿对燃料电池性能的影响	74
4.1.1	尾气冷凝除湿的理论机制	74
4.1.2	尾气冷凝除湿机制的实验方法	77
4.1.3	温度对电堆性能的影响	78
4.1.4	阴极相对湿度对燃料电池性能的影响	81
4.1.5	操作压力对燃料电池性能的影响	82
4.1.6	尾气冷凝除湿对电池运行稳定性的影响	83
4.2	尾气冷凝自增湿对燃料电池性能的影响	85
4.2.1	燃料电池尾气冷凝系统设计	85
4.2.2	尾气冷凝对电池性能的影响	86
4.2.3	燃料电池尾气冷凝回收水量	87
4.2.4	尾气冷凝自增湿散热特性分析	89
	参考文献	94
5	质子交换膜燃料电池重力辅助排水机制	95
5.1	重力辅助排水理论分析	95
5.2	燃料电池单电池重力辅助排水的实验研究	99
5.2.1	单电池重力辅助排水实验方法	99
5.2.2	单电池基本性能	102
5.2.3	不同流速电池性能	103
5.2.4	不同温度低流速电池性能	104

5.2.5 反应气体不加湿对电池性能影响	105
5.3 燃料电池堆重力辅助排水的实验研究	106
5.3.1 电堆重力辅助排水实验方法	107
5.3.2 相同进气方式、不同倾斜角度对电池性能的影响	109
5.3.3 相同倾斜角度、不同进气方式对电池性能的影响	111
5.3.4 电堆竖直放置时电池浓差极化比较与分析	113
参考文献	113
6 闭口系质子交换膜燃料电池水气管理机制	115
6.1 闭口燃料电池脉冲排放动态响应特性的实验研究	116
6.1.1 闭口系燃料电池脉冲排放动态特性的实验研究方法	116
6.1.2 阳极脉冲排放特性	118
6.1.3 阴极脉冲排放特性	126
6.1.4 阳极闭口运行对膜电极的影响	131
6.2 阳极闭口系燃料电池的阴极出口开口率优化的实验研究	139
6.2.1 阳极闭口系燃料电池的阴极出口开口率优化的实验方法	139
6.2.2 阴极开口率对阳极闭口燃料电池运行稳定性影响	141
6.2.3 不同阳极开口率下运行性能诊断	142
6.3 阴、阳极全闭口系燃料电池运行特性的实验研究	148
6.3.1 阴、阳极全闭口系燃料电池运行特性的实验研究方法	148
6.3.2 阴、阳极全闭口燃料电池运行特性研究	150
6.3.3 工作温度对全闭口运行影响	151
6.3.4 压差对全闭口运行影响	153
6.3.5 闭口系燃料电池运行性能诊断	157
6.3.6 阴、阳极全闭口燃料电池运行优化	159
6.4 闭口系燃料电池启停衰减特性的实验研究	168
6.4.1 闭口系燃料电池启停衰减特性的实验研究方法	168
6.4.2 横电流和横电压放电	171
6.4.3 启动和停机过程	172
6.4.4 闭口系燃料电池启停衰减诊断	173
参考文献	180

1 质子交换膜燃料电池水热管理机制

1.1 质子交换膜燃料电池简介

传统的化石能源如石油、煤、天然气等是通过燃烧反应将化学能直接转化为机械能,同时产生热能并释放出粉尘、一氧化碳、二氧化碳等物质,它们对自然环境和地球生态造成非常不利的影 响。通过燃烧反应将应用较为广泛的化石能源如汽油、柴油等转化为机械能的效率受卡诺循环限制而较低,一般为 26%~40%和 34%~45%,天然气转化效率略有增加,仍不过 35%~40%。对于交通运输行业,不但需要提出高燃料转化率要求,还需努力减少尾气排放,早日实现尾气的零排放愿景。许多企业在提升自身竞争力的同时还致力于减少因尾气排放而引发的环境污染。对于我国电力行业,目前采用最多的是火力发电,占总发电量的 70%以上。然而火力发电会产生大量的环境污染物,包括废气、废水以及废渣等有害物质,此外,还伴随有噪声。加上全球气温变暖引发的全球自然灾害日益频繁,随着经济发展,环境污染也逐步恶化,这些都对开发清洁能源提出越来越迫切的要求^[1]。

清洁能源指的是无污染物质产生的能源,主要包括可再生能源以及核能。可再生能源因其自身优势不存在能源枯竭的问题,因此越来越受到各个国家尤其是传统化石能源短缺国家的重视。核能产生能量的同时会消耗燃料铀,因此不是可再生能源,而且核能利用的成本相对较高。此外,没有哪个国家能保证核电站的绝对安全,包括技术和管理最先进、最成熟的国家。人类历史上发生的几次核泄漏事件都对人类生活和自然环境造成了不可恢复的破坏,如美国的三 里岛核事故、苏联的切尔诺贝利核事故以及日本的福岛核电站泄漏事故均对世人产生极大的消极影响。此外,在战争或恐怖袭击中核电站很容易成为攻击的目标,核电站在遭到袭击后不可避免地对人类和环境造成极其严重且不可恢复的后果。基于此,目前一些发达国家在对核电站项目建设上都极其谨慎,如德国计划逐步关闭目前境内所有的核电站,致力于发展可再生能源,但由于技术不够成熟,目前可再生能源成本普遍要比其他传统化石能源高。

某些可再生能源,如太阳能、水力、风力等受地域和环境的制约。最重要的是可再生能源的利用不但初期投资和过程维护成本高,而且可再生能源的能效低,因而其所需电成本提高。目前各国许多科学家正在努力对提高可再生能源利用效率的方法进行研究。随着地球资源特别是传统化石能源的加速耗竭以及日益严重的环境问题,致力于发展可再生能源刻不容缓。

可再生能源氢能具有无污染排放、热值高、来源丰富等优点,日益受到世人的广泛重视,并被各国公认为理想能源。国际能源界曾做出预测,21 世纪是能源的革命时期,人类社会的发展将会告别传统的化石能源,进入经济氢能的可持续发展时代。有专家认为,在

所有清洁能源类中,氢能最具发展前途,其丰富的来源和优越的使用性能将会在能源领域中扮演非常重要的角色。氢能是氢的化学能,氢主要以化合态的形式存在,是分布最广泛的物质,占宇宙质量的四分之三。氢气可以从化石燃料以及水等氢化物中制得,也属于二次能源。目前,工业上生产氢气的方式有很多,常见的有煤炭气化制氢、重油及天然气催化裂解制氢、水电解制氢、太阳能光解制氢等。其中太阳能和水可以认为是用之不竭的物质。通过利用太阳能以及水转化的氢气作为能源使用后重新变成水,是一种理想的可持续发展能源。

燃料电池是一种将燃料的化学能转化为电能的能源转化装置,英国物理学家威廉·葛洛夫(William Grove)早在1839年便提出燃料电池基本原理,最先实现电解水逆反应产生电流。由于当时传统化石能源丰富,燃料电池并没有受到关注。在20世纪50年代法兰西斯·汤玛士·培根(Francis Thomas Bacon)作为先驱者开始对燃料电池做基础研究工作,随着美国太空计划采用了燃料电池为其重要能源供应系统后,燃料电池才逐渐受到重视并取得了蓬勃的进展。直到20世纪90年代,燃料电池才真正实现技术突破。基于燃料电池高速发展,节约能源、环境保护、保护有限自然资源意识的加强以及可持续发展的需求,燃料电池将会得到进一步的发展与重视^[2]。

燃料电池是在催化剂的作用下将燃料和氧化剂的化学能直接转化为电能,不受卡诺循环限制,以能量转化效率高、运行可靠性高、环境无污染、运动部件少、无噪声等优势而被认为是替代传统化石能源最有前景的绿色能源转化装置。与普通常用的电池一样,燃料电池都具有正、负极,通过电化学反应直接产生电能对外输出。普通电池为封闭式的装置,存储在内部的化学能直接产生电能。燃料电池为开放式的装置,需要反应物通入燃料电池并将反应物的化学能高效直接地转化成电能并对外输出,只要不断供应反应所需的燃料和氧化剂,就可以源源不断地提供电能。

目前燃料电池按电解质类型可分为质子交换膜燃料电池(PEMFC),直接甲醇燃料电池(DMFC),固体氧化物燃料电池(SOFC),碱性燃料电池(AFC),磷酸燃料电池(PAFC)以及熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)^[3]。其中,质子交换膜燃料电池除了具有一般燃料电池的优势外,还具有比功率高、工作温度低、启动快、结构简单、无电解质损失、寿命长等突出优点而受到广泛的关注,被誉为最有前途的能量转化装置^[4]。早期的质子交换膜燃料电池寿命很短,随着燃料电池领域专家的努力以及一些国家政府部门的大力推动,到目前质子交换膜燃料电池已经经过50多年的发展,其寿命水平得到大大提高,从最初的500 h增加到目前将近20 000 h。质子交换膜燃料电池以固体聚合物作为电解质,避免了液态电解质操作的复杂性,同时固体聚合物电解质可以在低温下工作,这使质子交换膜燃料电池具有低温快速启动的优点。同时,由于质子交换膜燃料电池各个组件都很薄,电池在装配时可获得非常紧凑的结构,这使质子交换膜燃料电池具有能量密度高的特点。另外,由于采用固体电解质,电池也可以在不同方位和不同角度运行。

质子交换膜燃料电池的这些优势非常适合用于交通运输行业和其他可移动设施的电源,同时,也可应用于发电厂或备用电站等固定设施。除此之外质子交换膜燃料电池也非

常适合应用在航空航天、深海潜艇等特殊领域。在其所有可能涉及的应用范围内,质子交换膜燃料电池的性能甚至可能已经远远超过其他电能产生装置。在军用领域,质子交换膜燃料电池成功地应用在潜艇上。潜艇因具有隐蔽性好、对敌威慑力大等优点,一直是国防军工科技发展的重点之一。质子交换膜燃料电池独具的优点,正好满足了潜艇对隐蔽性和续航能力的需求。德国霍瓦兹公司制造的 212A 型和 214 型潜艇代表着燃料电池在潜艇中应用的最高水平^[5]。在民用领域,质子交换膜燃料电池可以作为汽车动力来源,降低了汽车对化石能源的需求,减少了尾气等有害物质的排放。2008 年 6 月 16 日,本田第一辆新型燃料电池车“FCX Clarity”(图 1-1)正式下线,该车为本田公司推出的新一代氢燃料电池汽车;2014 年 11 月 19 号,丰田公司发布了全新氢燃料电池汽车“Mirai”^[6],中文译作“未来”(图 1-2),实现了燃料电池汽车规模化量产,并首先在日本上市,2015 年在北美和欧洲上市。世界各大汽车制造商,如戴姆勒-克莱斯勒、福特、丰田、通用及国内上海汽车(上汽)等公司均对燃料电池汽车的研制投入了大量人力物力。如表 1-1 所示,国内以上汽集团为代表的燃料电池整车技术相比国外先进技术还存在不小的差距,主要表现在整车动力性和耐久性上。



图 1-1 本田推出燃料电池车



图 1-2 丰田质子交换膜燃料电池车 Mirai

表 1-1 国内外燃料电池汽车整车技术参数对比^[7]

性能	上汽	本田	丰田	现代	通用	戴姆勒-克莱斯勒
最高车速/(km/h)	150	160	155	160	160	170
百公里加速时间/s	15.0	11.0	10.9	12.8	12.0	11.4
氢瓶压力容量/(MPa/kg)	35/3.6	35/4.0	70/6.3	70/5.8	70/4.2	70/3.7
续驶里程/km	300	435	500	650	320	385
冷启动温度/℃	-10	-30	-30	-25	-24	-25
驱动电机功/kW	88	100	90	100	94	100
电机扭矩/(Nm)	210	250	260	300	320	290
燃料电池功率/kW	36	100	90	100	93	80
电池类型	锂离子	锂离子	镍氢	锂离子	镍氢	锂离子
电池能量/(kW·h)	5.5	—	—	—	1.8	1.4

1.1.1 质子交换膜燃料电池工作原理

本部分只简单描述质子交换膜燃料电池的工作原理及其结构。

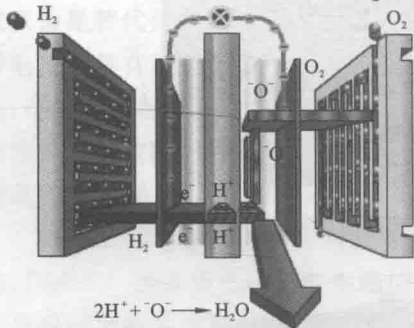


图 1-3 质子交换膜燃料电池工作原理图

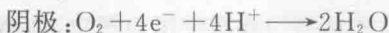
质子交换膜燃料电池阳极中的氢气以及阴极中的氧气分别在阳极催化层和阴极催化层内发生氧化和还原反应。图 1-3 是质子交换膜燃料电池的工作原理图。燃料电池运行时,阴极反应气体氧气通入阴极流道,阳极反应气体氢气通入阳极流道。反应气体通入电池后,气体被流道分配至电池内活性区域,在活性区域,氢气通过气体扩散层(gas diffusion layer, GDL)到达阳极催化层表面,在催化剂作用下,解离为质子和电子,质子通过燃料电池的核心部件质子交换膜,到达电池的阴极,电子则经过电流收集板收集,对外电路做

功;氧气经过 GDL 到达阴极催化层表面,在催化剂的作用下,氧气与通过质子交换膜的质子、外电路电子,结合生成水,放出大量的热。其电池反应顺序如下:

电池阳极,氢气穿过气体扩散层到达阳极催化层,在催化剂的作用下,氢分子解离为质子并释放出电子。反应后,质子穿过膜到达阴极催化层,电子则由外电路对外做功最后到达阴极。外电路由于电子通过,形成电流,对外做功。



电池阴极,氧气穿过气体扩散层到达阴极催化层,在催化剂的作用下,氧与质子、外电路的电子发生反应生成水,同时放出大量的热。



总的反应式： $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{Q}(\text{热量})$

1.1.2 质子交换膜燃料电池结构

如图 1-4 所示,质子交换膜燃料电池主要由膜电极组件(membrane electrode assemblies, MEA)、燃料电池阴阳极流场板、密封结构、锁紧装置、电流收集装置、气体供给装置及端板组成。

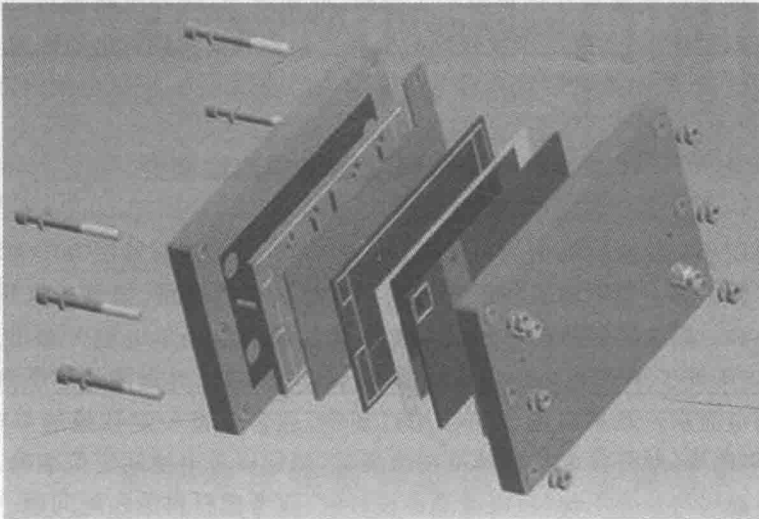


图 1-4 质子交换膜燃料电池结构示意图

膜电极是质子交换膜燃料电池中的核心组件,它由质子交换膜、阴极催化剂、气体扩散层组成。膜电极中质子交换膜起隔绝氧气与氢气、防止气体在阴极流道与阳极流道间混合反应的作用,同时,质子交换膜还起着传导质子的作用,在电池运行时,质子从电池的阳极向阴极运动。目前商业化的质子交换膜厚度在微米级别,主要有杜邦公司(DuPont)Nafion 膜,Gore 公司的膜,Asahi Chemical 和 Asahi Glass 公司的 Aciplex 膜和 Flemion 膜,Dow Chemical 公司的 Dow 膜和东岳的 Chinafion 膜。

气体扩散层是反应气体流通的通道,也是燃料电池内液态水和气态水排出的通道。常见气体扩散层材料有东丽(Toray)碳纤维纸。碳纤维纸的主要作用是支撑催化层和微孔层,进行气体传输。它是电和热的良导体。MEA 在制作时,通常将微孔层附着在气体扩散层一侧上,使其起到导气疏水、提高气体传质的作用,同时,在有一定开孔率的流场内扩散层对膜也起着支撑作用。燃料电池在运行时,产生的电子都通过气体扩散层导入电流收集器上。膜电极中常用的催化剂是铂,铂属于贵金属,这也是燃料电池成本较高的原因之一。目前国内外学者正在进行非贵金属催化剂的研究,以开发低成本的催化剂材料。

现在应用比较成熟的燃料电池流场板有石墨流场板与金属流场板。石墨流场板易于机械加工,流场形式可根据设计要求进行加工;但是,石墨流场板体积较大,比较脆,在运

行中受到震动容易破碎。金属流场板设计成功后,成型效率高,相同功率电池堆较石墨板电堆体积要小,但是,金属流场板电池堆组装后接触电阻比较大,同时金属板易腐蚀等缺点限制了其应用。流场板内设有一定形状的流道,流道是反应气体流动的通道,同时也是生成液体排出电池外的通道。其作用主要是将气体最优分配到电池内的活性区域,参加反应;若合理设计流道,可以将电池内的水及时排出,避免电池内堵水现象的发生。其流道的主要结构为长直流道、多蛇形流道、交指形流场、点状流场、网状流场等。

燃料电池内密封结构的主要作用是避免反应气体泄漏而发生危险,因此密封结构应该稳定可靠。电流收集装置在燃料电池工作时,收集电子,向外电路做功,因此电流收集装置一般选用电阻较小、强度与刚度较好的金属。锁紧装置将燃料电池锁紧,在密封装置的配合下密封电池,同时锁紧装置会对电池施加一定的预紧力,降低电池内阻。

1.1.3 质子交换膜燃料电池堆简介

通常单个质子交换膜燃料电池无法满足实际需求,为提高其输出电压和功率,需多个单电池同时工作。多个单电池串联组合起来形成燃料电池电堆,电堆的电压就是多个单电池电压的总和。图 1-5 为燃料电池的电堆结构。燃料电池单电池开路电压在 1.25 V 左右,运行时电压低于 1 V,单电池电压较低,输出功率不高,远远满足不了汽车及潜艇等动力设备的用电需求。在燃料电池的使用过程中,通常是将一定数量的单电池,通过堆垒,组成燃料电池堆,对外供电。电池堆在组装时,要保证单电池间定位准确,以免由于定位不准而发生漏气与受力不均匀;电池堆在设计时,应考虑材料的匹配问题。燃料电池电堆由一定数量单电池组成,单电池之间存在配合问题,为使电池发挥其最佳性能、减小电池内阻等,应该合理使用电池材料,保证电池堆的匹配。电池堆组装完毕后,要进行气密性检测,防止因气体的内漏与外漏而发生危险。

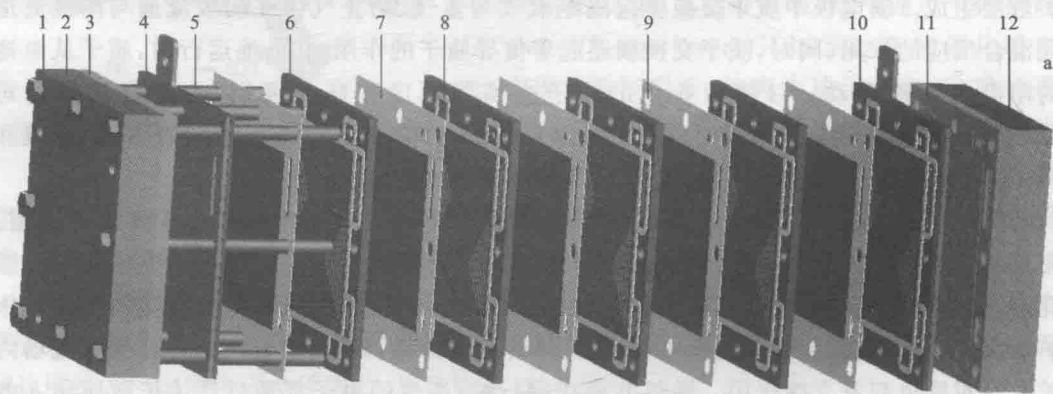


图 1-5 质子交换膜燃料电池电堆结构

1. 金属垫圈;2. 阳极端板;3. 隔热罩;4. 集电器;5. 螺栓;6. 双极板;7. 带有框架的膜电极组件;

8. 密封垫;9. 螺栓孔;10. 单极板;11. 隔热罩;12. 阴极端板

表 1-2 列出了目前公开报道的质子交换膜燃料电池堆的性能对比,从表中可以看出以丰田、本田和通用为代表的国外车企已经将电堆应用于较高的电流密度和功率密度,而国内的电堆还处于较低的电流范围。燃料电池汽车如果要在动力性和使用寿命上实现与传统汽油车的对标,必须要提高电堆的功率等级。而提高电堆的功率势必须要提高燃料电池电堆的额定工作电流。众所周知,燃料电池在高电流密度下,生成的较多水和热会带来如水淹和局部温度过高等水热管理方面的问题。因此,本书将重点介绍质子交换膜燃料电池水热管理技术及其在电堆上的应用。

表 1-2 国内外燃料电池电堆技术参数对比^[7]

指标	上汽	通用	本田	丰田	日产	现代	美国能源部 2017 目标
耐久性/h	3000	5000	—	6000	—	5000	5000
冷启动温度/°C	-10	-40	-30	-37	-30	-30	-30
电流密度/(mA/cm ²)/ 平均节电压/V	800/0.68	1500/0.65	1200/0.67	—	—	—	—
体积比功率/(kW/L)	1.0	1.4	3.0	3.0	2.5	1.7	2.4
铂金担量/(g/kW)	0.9	0.3	—	0.3	—	—	0.1

1.2 质子交换膜燃料电池水热传输机制

1.2.1 概 述

质子交换膜燃料电池在运行过程中内部是一个很复杂的体系,其中水热管理是燃料电池中非常富有挑战性的综合性工程问题。质子交换膜燃料电池的水热管理影响电池内部反应气体的分布,而反应气体的分布又决定着电流的分布。若气体分布不均匀,引起局部缺氧而不能产生电流,严重则引起反极,导致催化剂降解和电池性能衰减,对电池产生不可避免的伤害。因此,质子交换膜燃料电池内部的水热管理是决定电池性能的关键因素。在理想状态下,反应气体应尽可能地均匀到达电极表面,保证电流密度分布均匀,增加电池运行平稳性,提高电池性能。

水管理对燃料电池性能影响至关重要。燃料电池在反应过程中会生成液态水,然而,为了获得较高的电池性能,通常在运行过程中又需要对反应气体进行加湿,以保证质子交换膜得到合理的润湿,减少质子传导阻力,降低内阻。若反应气体加湿不足,引起膜脱水,电池性能变差;若加湿度过高,析出液态水,会增加电池排水负担。电池运行过程中,会产生水,并随尾气排出电池。若水不能及时排出,在电池内不断地累积将会产生“水淹”现象,堵塞流道,影响气体分配,堵塞气体扩散层,影响气体传输,覆盖在催化层反应区域,限制了反应气体与催化层接触反应。这些将会导致反应气体在电堆中的每一个单片以及单

片中不同的区域分配不均匀,使电堆每个单片性能参差不齐,严重影响了整个电堆的性能。“水淹”严重甚至会引起反极,产生不可逆损害,大大减少电池的寿命。从本质上讲,燃料电池的水管理问题就是如何优化和平衡其反应过程生成的水含量和为了加湿气体通入燃料电池内部的水含量,从而使燃料电池内部加湿均匀的同时不产生局部水淹的现象。

热管理对燃料电池性能的影响同样非常重要。如图 1-6 所示为典型的质子交换膜燃料电池电压和效率曲线,燃料电池在运行过程中会释放热量,在中低电流区域燃料电池的发热量低于燃料电池的发电量,即燃料电池发电效率大于 50%;而在高电流区域燃料电池的发热量会高于其发电量,即燃料电池发电效率小于 50%。这表明,当燃料电池工作在较高电流时,为了保持一定的工作温度,其散热需求会远高于低电流工作时的散热需求。如果燃料电池工作时的热量不能及时排出,其工作温度将会持续上升,而燃料电池的内部温度并不是由里到外均匀分布的^[8],也就不可避免会出现局部单节电池或者电池内部局部区域超温现象。当温度升到一定程度时,质子交换膜会脱水导致电导率急剧降低,影响电池发电性能。更为严重的是,质子交换膜在高温环境的局部热点会导致穿孔,最终影响质子交换膜燃料电池电堆运行的安全性。

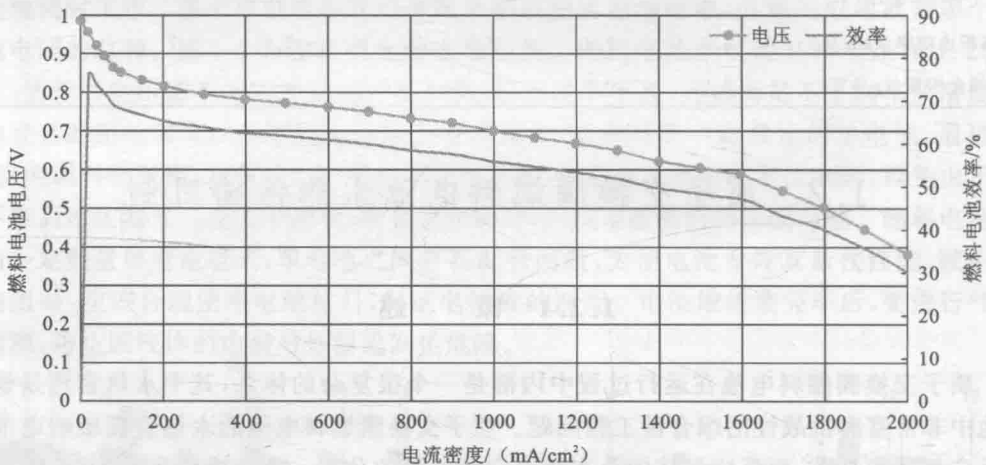


图 1-6 典型的质子交换膜燃料电池电压和效率曲线

本书将从质子交换膜燃料电池水生成和传输机理开始介绍,并从燃料电池内部水管理和热分布研究现状来分析水热管理的策略。

1.2.2 质子交换膜燃料电池水管理研究现状

1. 模拟分析

国内外学者对质子交换膜燃料电池内的水管理进行了大量的建模计算研究。模型从简单一维单相流模型到三维模型,研究对象包括膜电极中的各种结构对电池内水分布的影响。此外,对燃料电池内两相流和瞬态问题的研究也越来越多,因此对电池内水分分区

域研究也成为一个新的趋势。越来越多的学者通过模拟计算研究水淹对电池性能的影响,或利用模型来预测电池内的水淹。迄今,为了准确地模拟液态水在燃料电池 GDL 中的分布和传输,研究人员提出了不同的仿真模型,主要分为两相流模型和多相流模型。Liu 等发表的综述^[9]中详细介绍了液态水在气体扩散介质中的传输过程,同时指出不管什么模型,其能否准确模拟液态水在电池内部的分布取决于液态水传输特性是否准确,如用于计算毛细作用和渗透作用的参数是否准确。近几年来,离散格子玻尔兹曼(lattice Boltzmann)模型、全孔隙(full morphology)模型和多孔网络(pore-network)模型广泛应用于研究燃料电池内部液态水的生成、传递和分布。

Bernardi 和 Verbrugge^[10]建立一维等温数学模型描述了各组分在气、液和固三相复杂网络中的传输机理,分析了制约燃料电池性能的因素。模拟结果表明,阴极中用于气体传递的体积必须超过 20%,否则引起传质问题将不可避免地导致非常低的电流密度。Nguyen^[11]提出了二维 PEM 燃料电池水热管理模型,研究了气体加湿对电池性能和水管理的影响。结果表明,阳极透过膜侧扩散到阴极的水无法使膜充分加湿,使膜内阻增大。因此,为减小膜内阻,阴阳极气体均须加湿。李文安等^[12]提出了一个三维直流道 PEMFC 单体模型,计算了阳极气体在不同加湿条件下,电池阴阳极侧的水沿流动方向的分布情况,并得到不同工况下的电池极化曲线。结果表明,有效的阳极加湿能提高电池性能,但过高的阳极含水量会抑制阴极水的反扩散,从而使阴极含水量过多,甚至出现电极溢流现象。You 和 Liu^[13]认为形成两相流的初始电流密度和饱和水在阴极侧的分布系数取决于阴阳极侧的加湿温度、电池操作温度以及 GDL 的特性。水过量会造成阴极溢流,从而降低氧气传递速率,使电池性能变差。Qin 等^[14]利用 VOF 模型研究了流道亲疏水程度对水传输特性的影响。结果表明,利用疏水结构流道,液态水的表面接触角大于未经过处理的流道表面但小于膜电极表面,流道经疏水后可使电池内的水有效排出。徐城杰等^[15]进行了质子交换膜燃料电池内部水传递的数值模拟,结果表明,水分浓度沿流动方向阳极侧不断降低,而阴极侧的却不断升高,阴极流道末端易发生水淹;阴极扩散层中的液态水分随电流大小而不同,低电流密度时从内到外逐渐减少,而高电流密度时相反。

流道对电池的排水起至关重要的作用,已有大量文献对流道内水传输机理进行数值计算。Fuller 和 Newman^[16]研究了气态水与液态水沿流道分布现象,Wang 等^[17]模拟了液态水和压力变化,Wilson 等^[18]研究了操作条件对流道内水的影响。同时,除了流道布局,流道尺寸和截面形状也会影响电池内排水和电池性能。Dutta 等^[19]用 Navier-Stokes 方程来模拟 PEMFC 中的三维流动,并考虑了流道宽度对速率分布的影响。结果表明,GDL 层能够使电流密度分布更加均匀;在 GDL 中,反应气体和水通过对流和扩散传质,即使 GDL 中空隙率低,对流传质的影响也不能忽略。Nguyen 和 White^[20]探讨了交指流场,研究表明,使用交指流场时,气体流动和毛细力及蒸发时的剪切力是液态水从阴极去除的两种主要的传递机理。

2. 实验研究

实验是研究电池内水分布的有效手段。更多的研究人员利用实验方法考察燃料电池

中的水管理问题,采用成像设备对电池进行监测是研究燃料电池内水分布的主要手段。实验中,可以通过观测设备对电池内的水分布进行监测,已知的监测手段包括直接可视化观测、中子成像技术、磁共振成像和 X 射线成像等。其中,被广泛使用的可视化技术是利用透明极板,使观测设备直接观测电池内水的分布情况。能够在线并实时、直观地观察到流道内的流动过程,有利于研究液态水流动规律,从而优化流场设计以及操作条件。该方法采用的常见设备包括数码摄像机和高速摄影机、红外摄像机和 CCD 摄像机等。

Gao 等^[21]采用共焦显微镜以及压力微传感器研究了水在不同类型 GDL 中的可视化实验。结果表明,尽管三种 GDL 的结构不全相同,但是在疏水层和表面粗糙的亲水层,水在其内部的传递是不稳定的,类似于柱状流沿着孔路径传输。Lopez 等^[22]采用可视化技术,对两个透明流场(多通道蛇形流场以及瀑布形流场)的水管理进行对比研究。在多通道蛇形流场的末端比瀑布形流场末端形成的液态水多,并且当气体相对湿度(RH)为 100%时,多通道蛇形流场则出现水淹现象。Kim 等^[23]在单电池的阳极和阴极都设置了透明的窗口,可以清楚地观察阳极和阴极的水淹情况。发现采用单蛇形流道的电池在运行过程中阳极水淹比阴极水淹更加严重,气体流速慢是造成阳极水淹的主要原因。研究指出,PEMFC 在低电流密度下要比在高电流密度下更加容易发生水淹,因为高电流密度时,反应能够产生更多的热量,阻止水淹;在低电流密度条件下,水淹通常开始于电池的燃料入口区域;在高电流密度条件下,水淹通常开始于电池的中部区域。还发现,在阳极和阴极流道转弯处容易形成水滴,这是因为转弯处的温度要低一些;阳极转弯处的水滴会变成水团,但阴极转弯处的水滴没有形成水团,这种差异是阳极和阴极的气体流速不同造成的。电池运行过程中,电化学反应生成的水不能及时移出,会导致电池内水的聚集。若电池内发生由于水的聚集而产生的水淹,轻则使电池内电流分布不均,电池性能低下,重则引起反极,产生不可逆损害,大大缩短电池的寿命。Mocotéguy 等^[24]实验研究了 5 片闭口氢氧燃料电池堆的运行特性。研究发现,电池性能在运行过程中出现了急剧下降,不到 60 s 便接近 0 V,其主要原因是电池运行过程中产生的液态水不能及时排出,阻塞流道,造成活性区氧气的“饥饿”。Kim^[25]和 Herbig 等^[26]通过在电池尾部增设循环泵,使尾气在电堆内强制循环流动,利用产生的风力将液滴吹离流道。

不同流道结构和流道尺寸对液态水的传输也有很大影响。对于优化流场结构,流道对电池的排水起至关重要的作用,常规流场形式有平行直流道、交织型流道和蛇形流道。在常规平行直流道中,气体在流道与 GDL 之间流动,扩散系数成为气体至催化层参加反应的主导因素。因此,液态水的积累与电池性能及反应气体的传输性能有关。研究表明,常规平行直流道设计容易导致电池内气体分配不均以及催化剂的水淹。因此,该流场结构仅适合于气体流速较高、压降较小的场合。采用长的蛇形流道以及合理的岸宽、槽宽和槽深设计有利于排除产生的液态水。单蛇形流道能够有效去除质子交换膜燃料电池中的液态水,但是单蛇形流道中的压降比较大;相比之下,平行流道的压降比较小,但容易被液态水阻塞通道。在多蛇形流道中,压降比前两者的要小,且液态水的移除比在平行流道中要容易。

Xu 和 Zhao^[27]在传统蛇形流道上做了修改,设计出一种新型蛇形流场,有效地提高了