质子交换膜燃料电池最优工作压力研究

吕晨阳，陈奔，隋岩峰

(武汉理工大学，现代汽车零部件技术湖北省重点实验室，湖北武汉430070)

摘要：PEMFC具有启动快、无污染、噪音低、效率高等优点，但它在常规温度60°C左右工作时，容易出现催化剂中毒、水管理系统复杂等问题，通过提高燃料电池的工作温度可以有效缓解以上难题。通过研究PEMFC在不同工作温度下电池内部水蒸气的分压变化，并结合Mirai燃料电池的运行参数，确定其最优工作压力在2.5个大气压。

燃料电池是直接以电化学反应方式将燃料和氧化剂的化学能转变为电能的高效连续发电装置，其能量转换效率不受“卡诺循环”的限制，理论效率可达90%，实际使用时是普通内燃机的2~3倍[1]。燃料电池的燃料具有多样性，工作时噪音低，排放物对环境污染小，可靠性与维修性好，作为新一代汽车动力源，已被世界各大工业国视为战略产品[2]。常规质子交换膜燃料电池(PEMFC)的工作温度一般在60°C左右，在此温度下工作，常出现催化剂中毒、水管理系统复杂等问题[3-4]。提高PEMFC的工作温度，可以有效提高电化学反应速率，增强系统对CO的耐受性，同时也大大简化了PEMFC的水管理系统[5]。

水蒸气的饱和压力随温度的升高呈指数级上升[6]，提高电池工作温度可以抑制电池水淹行为，提高电池性能。水管理系统一直是燃料电池技术的一个难题，阳极脉冲排水能有效提高氢能的利用率，延长电池的使用寿命，因而受到了国内外诸多研究人员的青睐[7-9]。不同的电池运行温度对应的加湿水、生成水的状态与水管理系统有很大关系[10]，在较高的电池运行温度下，电池的阴极生成大量的高温饱和水蒸气，而对这些水蒸气进行冷凝使其成为高纯度的液态水，也可以增强电池的水管理系统[11]。

“高运行温度”的观点也逐步为全世界燃料电池领域的同行所采用，目前Honda、GM的燃料电池汽车的工作温度都设定在95°C左右，Toyota推出的Mirai甚至达到105°C，如表1[12]所示。

表1　世界各大燃料电池汽车厂商的燃料电池电堆工作参数

指标		汽车类型					
		上汽/大连新源	通用	本田	丰田	现代	DOE2017
耐久性/h		1 000	5 500	—	6 000	5 000	5 000
工作点	电流密度/(mA·cm^{-2})	800	1 500	1 200	—	—	—
	电压/V	0.68	0.65	0.67	—	—	—
运行温度/℃		80	90	95	105	90	—

1理论分析

假设：(1)反应中生成水主要以气体存在，且水蒸气的饱和压力只与温度有关[13]；(2)气体为理想气体。

1.1 水蒸气饱和蒸气压

水蒸气的饱和蒸气压和温度的关系可表示为[13]：

$$\lg p_{sat} = -2.1794 + 0.02953 \times (T - 273.15) - 9.1837 \times 10^{-5} \times (T - 273.15)^2 + 1.4454 \times 10^{-7} \times (T - 273.15) \times 10^3 \quad (1)$$

1.2 水蒸气分压

燃料电池阴极侧的水来自三个方面，分别是电化学反应生成的水、质子从阳极通过质子交换膜携带过来的水、入口处加湿带来的水，具体可表示为：

反应气体中的加湿水：

$$\dot{m}_{add} = 1.19\, \lambda \Phi_{air} \frac{I}{F} M_{H_2O} \quad (2)$$

阴极反应生成的水：

$$\dot{m}_{\mathrm{rea}}=\frac{I}{2F}M_{\mathrm{H_2O}} \tag{3}$$

考虑到膜中的水传输过程，阴极出口处产生的水总量为：

$$\dot{m}_{\mathrm{out}}=(1.19\lambda\Phi_{\mathrm{air}}+0.5+\alpha)\frac{I}{F}M_{\mathrm{H_2O}} \tag{4}$$

式中：λ 为过量空气系数；I 为工作电流；F 为法拉第常数；$M_{\mathrm{H_2O}}$ 为水的分子质量；α 为水净迁移系数，表示每个质子从阳极运行到阴极所携带的水分子数量；$\Phi_{\mathrm{air}}=\dfrac{RH\times P_{\mathrm{sat}}(T_{\mathrm{in}})}{P_{\mathrm{in}}-RH\times P_{\mathrm{sat}}(T_{\mathrm{in}})}$，$RH$ 为入口处的相对湿度，即加湿度；$P_{\mathrm{sat}}(T_{\mathrm{in}})$ 为入口温度下水蒸气的饱和蒸气压；P_{in} 为进口压力。

出口处氧气的流量：

$$m_{\mathrm{O_2,out}}=\frac{I}{4F}M_{\mathrm{O_2}}(\lambda-1) \tag{5}$$

出口处未反应的剩余气体物质的量：

$$\dot{n}_{\mathrm{unreaction}}=\frac{I}{F}(1.19\lambda-0.25) \tag{6}$$

则出口处的水蒸气分压可表示为：

$$P_{\mathrm{H_2O,partial}}=\frac{(1.19\lambda\Phi_{\mathrm{air}}+0.5+\alpha)\frac{I}{F}}{\frac{I}{F}(1.19\lambda-0.25)+\dot{n}_{\mathrm{unreaction}}}P_t=\frac{1.19\lambda\Phi_{\mathrm{air}}+0.5+\alpha}{1.19\lambda(\Phi_{\mathrm{air}}+1)+0.25+\alpha}P_t \tag{7}$$

式中：P_t 为电池的工作压力。

氧气的分压，根据气体状态方程有：

$$\frac{P_{\mathrm{O_2}}}{P_t}=\frac{0.25\frac{I}{F}(\lambda-1)}{[1.19\lambda(\Phi_{\mathrm{air}}+1)+0.25+\alpha]\frac{I}{F}}=\frac{0.25(\lambda-1)}{1.19\lambda(\Phi_{\mathrm{air}}+1)+0.25+\alpha} \tag{8}$$

2结果与讨论

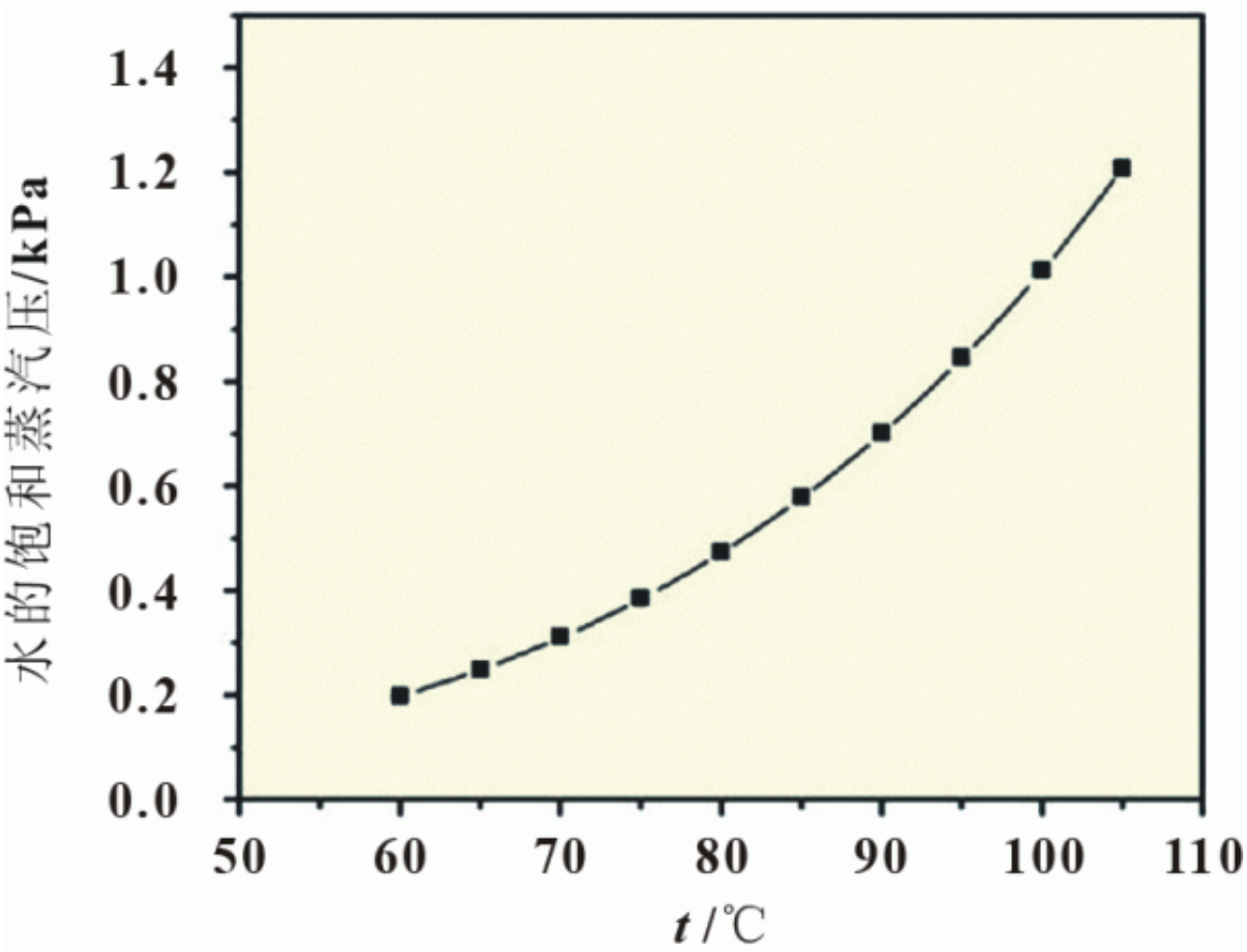

图 1　水的饱和蒸气压与温度的关系

图1给出了水蒸气饱和压力与工作温度的关系，可以看出，水蒸气的饱和压力随温度的升高呈指数级上升，95°C时水蒸气的饱和压力是60°C的4倍多，因而提高电池工作温度是抑制电池水淹行为、提高电池性能的最有效方法。由公式(7)可以看出，水蒸气的分压主要与阴极的过量系数、阴极进气加湿度、净水传输系数以及工作压力有关。为简化电池系统，设定：电堆阴极无增湿，通过电池内
水的循环实现自加湿[14]
。此时，Φair=0。若空气的过量系数为2，则电池中水蒸气的分压与净水传输系数的关系可表示为图2。

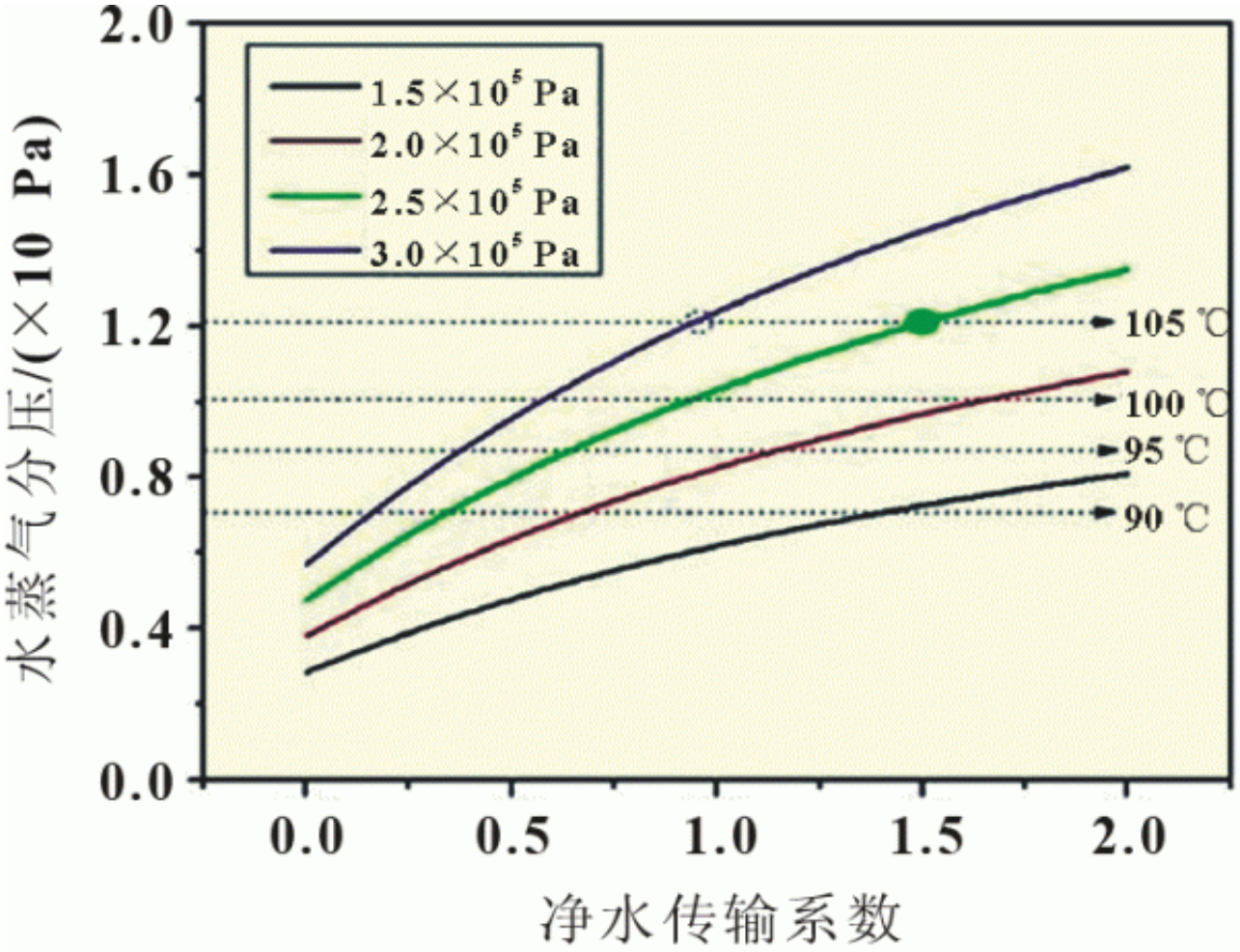

图 2　水蒸气分压与净水传输系数的关系

可以看出，水蒸气的分压都随净水传输系数的增加而增大。当空气不加湿时，温度越高，电池内水蒸气越难达到饱和，为保证空气能充分润湿，此时需大幅提高电池的工作电压。当电池的工作温度提高到105°C时，需大幅提高电池的
净水
传输系数
，使得有更多的水
分子从阳极扩散到阴极，因而，为实
现水分的有效传输，需采用更薄的电解质膜[14]
。另一方面，压力越高，相同水传输系数下，水蒸气的分压越高，越容易达到饱和，实现电池有效加湿，但是，过高的压力会要求提高电池的风机以及质子交换膜的强度，通过理论分析计算得出，Mirai的燃料电池的最优工作压力在2.
5×10^5
Pa左右(本文中的“最优工作压力”指的是电池内部压力，可以理解为生成的水蒸气压力，氢气氧气水蒸气组成的最终的电池内部压力)。

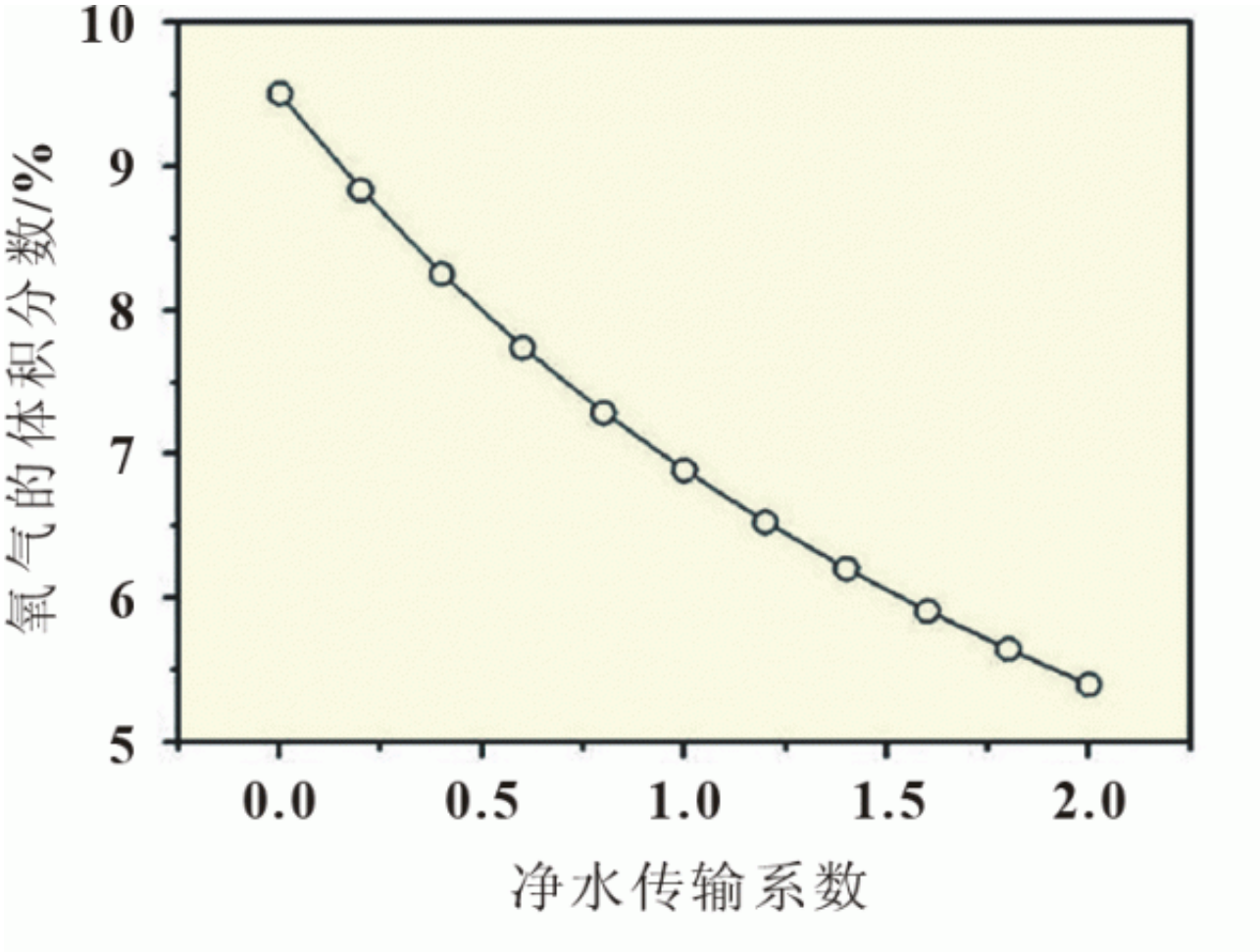

图 3　氧气的体积分数与净水传输系数的关系

图3给出了氧气的体积分数与净水传输系数的关系。可以看出，净水传输系数越大，氧气的体积分数越小，氧分压越低。根据Nerst方程，此时电池的性能将降低。主要原因是水传输系数的增加将导致更多的水分从阳极迁移到阴极，稀释了氧气的浓度。

3结论

本文通过理论分析和计算验证研究了不同温度下燃料电池的水蒸气的压力变化，结果表明：

(1)电池运行过程中水蒸气的分压主要与进气的加湿系数、过量系数、膜中的净水传输系数以及工作压力有关，与电池的电流密度无关。

(2)电池阴极进气无增湿时，电池运行温度越高，电池内水蒸气越难达到饱和；为使质子交换膜能充分润湿，需采用较薄的电解质薄膜，以便生成的水更好地从阳极扩散到阴极。

(3)选择净水传输系数要兼顾水蒸气分压与氧分压的影响。较高的净水传输系数虽然能实现水分的有效迁移，但也会降低阴极氧气分压，从而降低电池性能。

参考文献：

[1] LARMINIE J, DICKS A. Fuel cell systems explained[M].New York: John Willey & Sons Inc, 2006.
[2] 杨宇，肖荣阁. 燃料电池汽车产业的新能源发展战略研究[J]. 资源与产业，2012，2：16-20.
[3] 张连洪，揭伟平，谢春刚，等.温度、压力和湿度对 PEMFC 电堆效率的影响[J]. 天津大学学报，2007(5)：594-598.
[4] 王文东，陈实，吴锋. 温度、压力和湿度对 PEMFC 性能的影响[J]. 能源研究与信息，2003，19(1)：39-46.
[5] 吴玉厚，孙佳. PEM 燃料电池操作性能实验分析[J]. 沈阳建筑大学学报：自然科学版，2006，22：1031-1033.
[6] TU Z K, ZHANG H N, LUO Z P, et al. Evaluation of 5 kW proton exchange membrane fuel cell stack operated at 95 ℃ under ambient pressure[J]. Journal of Power Sources, 2013, 222: 277-281.
[7] 蒋祖威.脉冲排气质子交换膜燃料电池分布特性及性能影响因素研究[D].大连：大连理工大学，2012.
[8] 王俊，陈奔，席清海，等. 脉冲排放对 PEMFC 性能影响的研究进展[J]. 电池，2015，45(6)：332-335.
[9] GOMEZ A, RAJ A, SASMITO A P, et al. Effect of operating parameters on the transient performance of a polymer electrolyte membrane fuel cell stack with a dead-end anode[J]. Applied Energy, 2014, 130(5): 692-701.
[10] 孙佳，郭桦，陈士忠，等.温度对 PEM 燃料电池性能的影响[J].沈阳建筑大学学报：自然科学版，2006，22(3)：518-523.
[11] 裴后昌. 质子交换膜燃料电池水热管理研究[D].武汉：华中科技大学，2014.
[12] 吴文瀚. 上海氢燃料电池汽车产业发展环境分析[J]. 上海汽车，2014，9：29-33.
[13] WAN Z M, WAN J H, LIU J, et al. Water recovery and air humidification by condensing the moisture in the outlet gas of a proton exchange membrane fuel cell stack[J]. Applied Thermal Engineering, 2012, 42: 173-178.
[14] KAWAI T. Fuel cell vehicle development and initial market creation[C]//11th International Hydrogen and Fuel Cell Expo. Toyota Motor Corporation: Taiyo Kawai, 2015.

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/161078.html