

全钒液流电池与质子交换膜燃料电池中可控的传热传质研究

徐谦^{1*}, 杨健², 乔芬², 苏华能¹, 徐丽¹, 李华明¹

(1. 江苏大学能源研究院, 江苏镇江 212013; 2. 江苏大学能源与动力工程学院, 江苏镇江 212013)

摘要:简述了全钒液流电池和质子交换膜燃料电池系统中通过控制传热传质机理来提高电池系统性能的研究进展。在VRB中主要回顾了温度场、电极、质子交换膜、流场设计及外场对传热传质过程影响的相关研究。关于PEMFC主要介绍了温度、膜电极的有序化、流场设计及重力场对传热传质过程影响的相关研究。总结了这2类电池传热传质过程研究的主要方向,并展望了这2类电池的发展前景。

关键词:全钒液流电池; 质子交换膜燃料电池; 传热传质

中图分类号:TM911.48

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)03-0067-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.03.016

Controllable heat and mass transfer in all vanadium redox flow battery and proton exchange membrane fuel cell

XU Qian^{1*}, YANG Jian², QIAO Fen², SU Hua-neng¹, XU Li¹, LI Hua-ming¹

(1. Institute for Energy Research, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;

2. School of Energy and Power Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: The research progress of improving the performance of the vanadium redox flow battery (VRFB) and proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) by controlling the heat and mass transfer mechanism is introduced. In the VRB, the influence of temperature field, electrode, proton exchange membrane, flow field design and external field on the heat and mass transfer process are mainly reviewed. For PEMFC, the effect of the temperature, the ordered membrane electrode assembly (MEA), the design of the flow field and the gravity field on the heat and mass transfer process are mainly described. The main research directions of heat and mass transfer process of these two kinds of cells are summarized. The development prospects of these two types of batteries are also discussed.

Key words: all-vanadium redox flow battery (VRFB); proton exchange membrane fuel cell (PEMFC); heat and mass transfer

近年来,太阳能、风能及水力能等可持续再生能源近年来在能源结构中所占的比例已不断提高,且有望在未来的能源供应中成为主体。为更好地利用这些可再生能源,世界各国都开展了相关的储能技术的研发工作。随着研究的深入,液流电池技术以其许多特有的优点被公认为最有发展前景的储能技术。其中全钒液流电池(vanadium redox flow battery, VRFB)以其表现出来的优异性能而备受关注。在开发清洁可再生能源的同时,人们也在追求着能源的高效利用,燃料电池作为一种高效、环境良好的发电装置,能将燃料和氧化剂中的化学能直接转化为电能,不受卡诺循环的限制,能量转化效率高,对环境无污染。在各类燃料电池中,质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)有着

广阔的应用前景。

不管是在全钒液流电池还是在质子交换膜燃料电池系统中,人们都希望通过研究其中的传热传质机理,来提高电池的性能并降低其成本以便商业推广。本文中结合国内外研究现状,针对全钒液流电池及质子交换膜燃料电池的传热传质对电池性能的影响进行了系统地综述,并对这2类电池技术发展进行了展望,以促进其电池性能改进及商业化应用。

1 全钒液流电池中的传热传质

1.1 全钒液流电池的原理

钒电池主要由电解液、电极和隔膜3部分组成。如全钒液流电池原理图(图1)^[1]所示,电池放电时,电极表面发生氧化还原反应释放电能。电池充电

收稿日期:2016-11-29; 修回日期:2016-12-30

基金项目:国家自然科学基金项目(51306076, 51676092); 江苏省高校优势学科建设工程资助项目; 江苏大学高级人才专项基金项目(1291130022); 中国博士后基金项目(2015M571685)

作者简介:徐谦(1981-),男,博士,副教授,研究方向为燃料电池和储能技术,通讯联系人,0511-88799500, xuqian@ujs.edu.cn。

时,发生可逆的氧化还原过程,电解液回到放电初始状态。

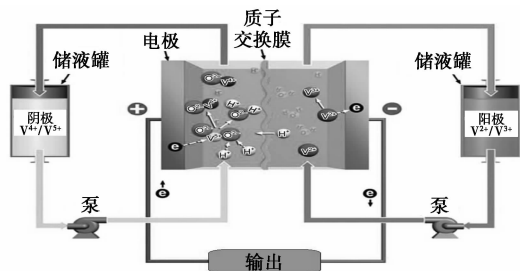


图 1 全钒液流电池原理图

1.2 温度对全钒液流电池的影响

通过实验研究,人们发现 VRB 系统的性能受温度的影响明显,电池的库仑效率随着温度降低而增大,而能量效率随着温度的升高而上升^[2]。如何控制 VRB 的工作温度以期达到最佳的工作状态是问题的关键。Al-Fetlawi 等^[3]提出了一个 VRB 的非等温模型,并通过数值模拟,得出电池内部局部反应的不同将造成局部温度的差异,并最终会影响电池的性能。因此,他提出 VRB 系统中需要一个有效的热管理策略。唐重樾等^[4]基于对流传热的原理,提出了一个关于全钒液流电池系统的热模型,通过改变设计系统的对流换热参数和电解液流量来控制 VRB 系统内的温度分布。

1.3 关键材料及流场设计对全钒液流电池传质的影响

通过对 VRB 电极常用的石墨毡电极进行不同

的处理来强化其传输电子的能力以提高 VRB 性能。Sun 等^[5]对石墨毡进行酸处理和热处理,发现均能大大提高石墨毡在钒电池中的性能,对处理后的石墨毡进行分析,发现比表面积增大,且其表面 C—OH 和 C=OOH 官能团量有所增加,其中有利于电子传输的 C—OH 基团占主要地位,提高了电极活性。在酸处理及热处理的基础之上,刘迪等^[6]将电化学处理过的石墨毡电极材料与同种材料用酸及热处理得到的石墨毡电极进行性能上对比。结果表明,电化学处理后的电极性能更加优越。这可能是由于电化学处理后得到的石墨毡电极 C—OH 基团相比于酸及热处理的石墨毡电极有所增多,更加有利于电子的传输。

目前,Nafion 系列膜以其优异的电导率和化学稳定性成为 VRB 中最广泛使用的质子传导膜。但是 Nafion 膜在水溶液中溶胀程度较高、钒离子渗透率较快,极大地影响了 VRB 的电池性能^[7]。从 Schmidt-Rohr 等^[8]提出的平行水信道模型中看出,Nafion 膜内部是由具有强亲水性的磺酸基团侧链和具有强疏水性的碳氟主链构成。当膜浸泡在水溶液中时,强亲水性的磺酸基团吸收水分并发生溶胀,传导膜内部形成空腔成为带有孔结构的薄膜,同时也加速了钒离子的渗透,从而影响 VRB 的性能。因此在研究 VRB 系统交换膜的过程中,人们通过向 Nafion 膜中添加疏水性聚合物来降低 Nafion 膜的溶胀程度,进而降低钒离子的渗透率^[9-11]。丁聪等^[12]

(上接第 66 页)

[11] 商红岩,赵会吉,洪正鹏,等.一种浆态床催化加氢精制聚甲醛二烷基醚的方法:CN,103333055[P].2015-03-18.

[12] 商红岩,赵会吉,洪正鹏,等.一种固定床催化加氢精制聚甲醛二烷基醚的方法:CN,103333059[P].2014-09-17.

[13] 叶子茂,向家勇.一种用于聚甲氧基二烷基醚中甲醛的吸附材料及聚甲氧基二烷基醚的精制方法:CN,104722275[P].2015-06-24.

[14] 钟娅玲,钟雨明,肖军,等.一种聚甲氧基二甲醚生产过程中的气相物料流脱水方法:CN,104725198[P].2015-06-24.

[15] 商红岩,冯孝庭,朱德江,等.用于制取聚甲氧基二烷基醚的液相变温吸附分离脱水方法:CN,104803833[P].2015-07-29.

[16] 韩红梅.聚甲氧基二甲醚合成技术进展及产业化建议[J].煤炭加工与综合利用,2014,(4):30-32.

[17] Marchionna M, Patrini R. Liquid mixture consisting of diesel gas oils and oxygenated compounds: CA, 2314043 [P]. 2001-01-22.

[18] Moulton D S, Naegeli D W. Diesel fuel having improved qualities and method of forming: US, 5746785 [P]. 1998-05-05.

[19] 肖潇,郑轶,王云芳,等.聚甲氧基二甲醚(PODE)与柴油的互

溶性研究[J].柴油机,2015,(3):24-28.

[20] Wang Zhi, Liu Haoye, Zhang Jun, et al. Performance, combustion and emission characteristics of a diesel engine fueled with polyoxymethylene dimethyl ethers (PODE3-4)/diesel blends[J]. Energy Procedia, 2015, 75: 2337-2344.

[21] 王志,刘浩业,王建昕.一种内燃机用宽馏分燃料:CN,104531236[P].2015-04-22.

[22] 王立志,何卓人,王东宇.一种无毒性卸甲水及其制备方法:CN,104398404[P].2015-03-11.

[23] Ni Youming, Zhu Wenliang, Liu Hongchao, et al. Method for preparing polyoxymethylene dimethyl ether carbonyl compound and methoxyacetic acid methyl ester: WO, 2015095997 [P]. 2015-07-02.

[24] 王辉,朱健,沈俭一.多聚甲氧基二甲醚在双酚 F 合成中的应用[J].精细化工,2016,(1):86-91.

[25] Zhao Yupei, Xu Zheng, Chen Hui, et al. Mechanism of chain propagation for the synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers[J]. Journal of Energy Chemistry, 2013, 22(6): 833-836.

[26] 国家能源局.2015 年能源领域行业标准制(修)订计划[R]. 2015. ■

考察了支链长度对于隔膜形貌和全钒液流储能电池环境下膜电化学性能的影响。通过小角 X 射线散射和透射电镜结果显示,短支链全氟磺酸膜具有更小半径的离子簇,更窄的离子通道和更小程度的亲/疏水相分离。所以用短支链 Nafion 膜组装的单电池具有更优异的库仑效率和相近的电压效率以及更高的能量效率。

由于 Nafion 膜的成本较高,人们也在积极开发其他类型性能优异的质子交换膜。Zhang 等^[13]通过在非氟多孔离子传导膜孔结构中引入交联网络结构,大幅度提高了非氟多孔离子传导膜在液流电池中的性能。该膜具有较好的选择性和稳定性,在保持性能稳定的前提下连续运行超过 6 000 次循环。这种非氟多孔离子传导膜具有质子通过率高、钒离子渗透率低以及低成本等优点,是 VRB 质子交换膜开发研究中的一大进步。

通过合理的流道设计,可以改善电极与电解液的接触状况,提高电极的有效利用面积,这样可以促进电解液的均匀分布,降低电化学极化,增强紊流程度,同样可以提高活性物质的迁移速率。陈金庆等^[14]通过设计 3 种不同的电解液流场(如图 2),研究流场结构对电池极化、充放电电流电压、功率密度和能量效率的影响。结果表明,蛇形流场结构简单且易于加工,同时可使钒电解液均匀分布,增强电解液对流传质能力,能较充分利用钒电解液储能容量。

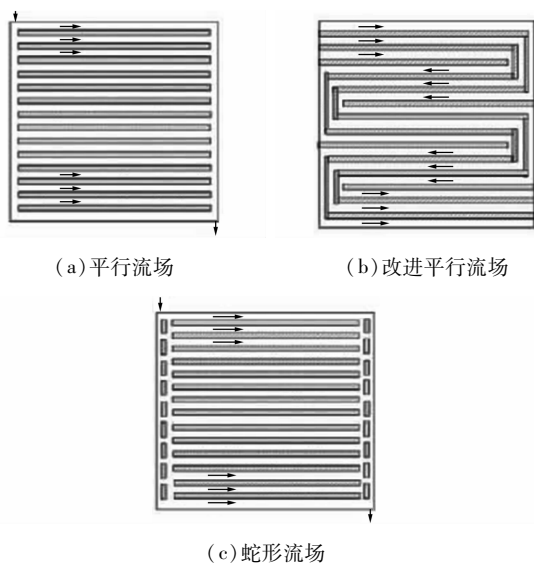


图 2 全钒液流电池流场结构示意图

1.4 外场对全钒液流电池传质的影响

近年来,有学者通过在 VRB 工作环境中施加外场来考察其对电池性能的影响,张友等^[15]研究了

VO^{2+} 在 Nafion 质子交换膜中的传质过程,重点考察了不同操作工况下浓度场和电场的协同作用。定量了电场对钒离子透膜传质过程的影响,并根据实验资料拟合出了 VO^{2+} 在 Nafion 膜中的表观电迁移率。研究表明,电场对高浓度电解液的离子透膜过程影响较大,加入的正向电场越强,跨膜渗透越剧烈,反向电场有利于缓解钒离子透膜传递过程。

许文林等^[16]在超声作用和静止条件下,测定了同温度下 4 个不同电化学还原过程的稳态伏安曲线,探讨了超声作用对研究系统传质过程速率的影响。发现超声作用均可强化传质过程。且对于不同的电化学还原过程,超声对传质的强化效应不同,即引起的极限扩散电流密度的增幅不同。理论上超声同样可以影响 VRB 系统中钒离子的传输特性,这为以后的相关研究提供了一定的理论依据。

2 质子交换膜燃料电池中的传热传质

2.1 质子交换膜燃料电池原理

质子交换膜燃料电池原理如图 3^[17]所示,当分别向阳极和阴极通入氢气和氧气时,反应气体在扩散层里扩散,当氢气扩散至多孔阳极时,氢原子被催化剂吸附并离解为氢离子和电子,氢离子经由质子交换膜转移到阴极,电子在电极内传递至负极集流板经外电路负载流向阴极,在阴极催化层上如图所示,流向阴极的电子与氢离子、氧原子结合成水分子,生成的水通过电极随反应尾气排出。

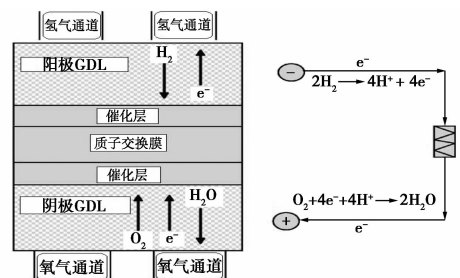


图 3 质子交换膜燃料电池原理图

2.2 温度对质子交换膜燃料电池的影响

大量研究^[18-19]表明,温度对燃料电池性能有明显的影响。而由质子交换膜的工作原理可知,聚合物电解质中必须含有足够的水分,因为电解质的质子传导能力与水含量呈正比,但水分含量如果太高,则会堵塞流道,引起电解质淹没,并导致与其相连的电极或气体扩散层中的孔道被水堵塞。氢气和氧气不仅是燃料气体,而且也起着带走多余水分和热量的作用,气体在流场内如果分配不均或者流量不足

会导致电池出现堵水现象而使其性能下降。因此研究 PEMFC 中的传热传质对电池性能及稳定性研究有很大的帮助。而通过控制 PEMFC 中的水气运输即可以控制其系统的传热传质。

2.3 膜电极对质子交换膜燃料电池传热传质的影响

膜电极(MEA)作为 PEMFC 中能量转移和电化学反应的场所,是决定 PEMFC 性能的核心部件^[20]。MEA 主要由气体扩散层(GDL)、水管理层(MPL)、催化层(CL)、质子交换膜(PEM)构成。目前燃料电池膜电极催化层都是将催化剂(电子导体)与电解质溶液(质子导体)以一定比例混合制备而成。其中质子、电子、气体和水等物质的多相传输通道均处于无序状态,造成电池中存在较强的电化学极化和浓差极化,降低膜电极的大电流放电性能。为了改变膜电极中这种无序的传输状态,同时加强 PEMFC 中传热传质控制,人们开始研究新一代有序化膜电极。

膜电极的有序化研究通常从 GDL、MPL 以及 CL 3 个方面展开,GDL 通常由碳纸或碳布等多孔介质材料混合 PTFE 构成,用于支撑 CL,同时起着分散气体、导热、导电并排水的作用。

Chu 等^[21]通过研究不同孔隙率梯度化分布对浓差极化的影响,得出对 GDL 的孔隙率进行梯度化的设计在高电流密度下影响较为明显,而在中低电流密度下对极化程度的影响不大。Zhan 等^[22]将 Z 方向上孔隙率梯度化后的 GDL 与 GDL 相比,发现 Z 方向上孔隙率梯度化后的 GDL 能够提高液态水的排出量,缓解了 PEMFC 中的水淹情况。同时,他们还发现在 GDL 的平均孔隙率保持一致的情况下,GDL 中气体随着孔隙率梯度化的程度越高越容易扩散。

MPL 连接着 GDL 与 CL,不仅为 MEA 提供合理的孔径结构与一定的浸润性,同时承担着气体与水的运输。因此对 MPL 进行梯度化设计研究增强其传热传质是相当重要的。通常 MPL 由炭黑与疏水物质(如 PTFE)构成。Wang 等^[23]设计出了一种具有双功能孔结构的 MPL,通过为反应气体以及生成的液态水提供良好的传输通道,增强 MPL 的水气传输能力,从而提高 PEMFC 的性能。同时有研究^[24-25]表明,通过改变 MPL 孔隙率也能够一定程度上优化其传热传质能力。

CL 是 MEA 中发生电化学反应的场所,里面进行着多种组分参与的非均相反应。因此,CL 不仅要

有较高的催化活性,同时还应该具有优良的质子、电子传导能力以及优异的水气传输性能。Wang 等^[26]通过对 CL 内 Nafion 的用量进行建模以及实验分析,通过建立 3 种不同 Nafion 含量的模型进行实验(如图 4),得到在 Nafion 质量分数为 35% 时质子传输、氧气扩散以及电化学活性面积间达到优化平衡。

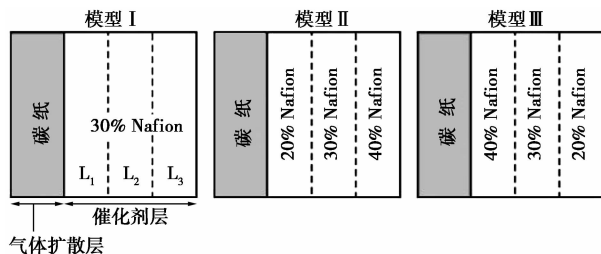


图 4 3 层梯度化与均一 Nafion 质量分数分布的催化剂层设计示意图

2.4 流场设计对质子交换膜燃料电池传热传质的影响

在 PEMFC 中,除了膜电极以外,流场结构的设计是否合理也会关系到燃料浓度分布是否均匀,同时影响到燃料的传质和扩散是否充分。曲砚彦等^[27]将金属泡沫材料作为质子交换膜燃料电池的流场板,并且与同等条件下的不锈钢平行流道以及传统的石墨平行流道进行极化曲线对比,通过电流密度与功率密度曲线上的对比,结果表明,金属泡沫材料流场板燃料电池的性能要优于平行流道燃料电池的性能。吴孟飞^[28]以荷叶叶脉为原形设计了一种树状分形结构的新型流场。实验表明,这种将流场设计与仿生学相结合的新型流场板可以减小流场压降,与平行流场相比,树状分形流场的压降小很多;与蛇形流场相比,树状分形流场的压降不到前者的 1%。因此采用树状分形流场可以节省大量的输送气体的泵能,且 3 种流场形式中树状分形流场压降分布最均匀。

2.5 重力场对质子交换膜燃料电池传热传质的影响

郭航等^[29]利用落塔开展了不同重力情况下 PEMFC 性能的实验研究,分析并讨论了重力因素对质子交换膜燃料电池内部传质过程的影响。实验结果表明,在微重力环境中,液态水在气体推动力的作用下从流道的底部上升并沿流道向出口流动。聚集在流道内的液态水排除后,提高了反应气体(氧气)从流道向催化层的传递能力,从而使质子交换膜燃料电池的性能得到提高。

3 结论与展望

通过研究全钒液流电池系统和质子交换膜燃料电池中的传热传质机理并控制其传热传质过程,可在很大程度上改进电池的性能。本文中总结了从2个方向研究2类电池系统中的传热传质情况,即①改进电池系统关键材料的制备方法或寻找类似的优良替代材料;②优化电池系统的内部结构及施加外场。通过这些方法可实现控制电池系统内的传热传质过程,提高这2类电池的性能,为这2类电池进一步的商业推广应用奠定扎实的基础。同时,这些研究方法具有普适意义,可为改善其他电化学系统的性能提供有效的途径。

参考文献

- [1] 王刚,陈金伟,汪雪芹,等.全钒氧化还原液流电池电解液[J].化学进展,2013,25(7):1102-1112.
- [2] 孙晨曦,陈剑,张华民,等.电流密度和温度对VRB性能的影响[J].电池,2009,39(6):297-300.
- [3] Al-Fetlawi H, Shah A A, Walsh F C. Non-isothermal modelling of the all-vanadium redox flow battery [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 55(1): 78-89.
- [4] 唐重樾,严敢,高存博,等.温度对全钒液流电池性能的影响[J].电子组件与材料,2015,34(9):62-66.
- [5] Sun B, Skyllas-Kazacos M. ChemInform abstract: Chemical modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application. Part 2. Acid treatments [J]. *Cheminform*, 2010, 23(49): 18-18.
- [6] 刘迪,谭宁,黄可龙,等.全钒液流电池用石墨毡电极材料的电化学处理[J].电源技术,2006,30(3):224-226.
- [7] 青格乐图,郭伟男,范永生,等.全钒液流电池用质子传导膜研究进展[J].化工学报,2013,64(2):427-435.
- [8] Schmidt-Rohr K, Chen Q. Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes [J]. *Nature Materials*, 2008, 7(1): 75-83.
- [9] Mai Z, Zhang H, Li X, *et al.* Nafion/polyvinylidene fluoride blend membranes with improved ion selectivity for vanadium redox flow battery application [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(13): 5737-5741.
- [10] Thogadas P, Pinot E, Fuller T F. Solvent-casted nafion membranes for vanadium redox flow batteries [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2011, 15(1): A5-A8.
- [11] Xi J, Wu Z, Qiu X, *et al.* Nafion/SiO₂ hybrid membrane for vanadium redox flow battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 166(2): 531-536.
- [12] 丁聪,张华民,李先锋,等.全钒液流电池隔膜支链长度对膜形貌和性能的影响研究[C].全国化学与物理电源学术年会,2013.
- [13] Zhang H, Zhang H, Li X, *et al.* Nanofiltration (NF) membranes: The next generation separators for all vanadium redox flow batteries (VRBs)? [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(5): 1676-1679.
- [14] 陈金庆,王保国,吕宏凌.全钒液流电池电解液流场结构优化设计[J].现代化工,2011,31(9):52-55.
- [15] 张友,王树博,齐亮,等.协同场作用下钒离子在质子交换膜中的传质过程[J].化工学报,2015,66(S1):81-88.
- [16] 许文林,李敏,王雅琼.超声对Cu²⁺/Cu、Fe³⁺/Fe²⁺、Cu(NH₃)₄²⁺/Cu和Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻电化学还原过程传质速率的影响[C]//全国有机电化学与工业学术会议,2006.
- [17] 王谌.质子交换膜燃料电池水气传输研究[D].武汉:武汉理工大学,2010.
- [18] 王世学,齐贺.加湿温度对燃料电池性能影响的实验研究[J].浙江大学学报:工学版,2015,49(11):2193-2197.
- [19] 谢晋,黄允千.温度、湿度对质子交换膜燃料电池性能的影响[J].上海海事大学学报,2005,26(3):60-63.
- [20] 刘峰,王诚,张剑波,等.质子交换膜燃料电池有序化膜电极[J].化学进展,2014,26(11):1763-1771.
- [21] Chu H S, Yeh C, Chen F. Effects of porosity change of gas diffuser on performance of proton exchange membrane fuel cell [J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 123(1): 1-9.
- [22] Zhan Z G, Li D Y, Xiao J S, *et al.* Research on liquid water transport for self-humidifying membrane of PEMFC [J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2007, 35(9): 45-48.
- [23] Wang X, Zhang H, Zhang J, *et al.* A bi-functional micro-porous layer with composite carbon black for PEM fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 162(1): 474-479.
- [24] Tang H, Wang S, Pan M, *et al.* Porosity-graded micro-porous layers for polymer electrolyte membrane fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 166(1): 41-46.
- [25] Chun J H, Jo D H, Kim S G, *et al.* Development of a porosity-graded micro porous layer using thermal expandable graphite for proton exchange membrane fuel cells [J]. *Renewable Energy*, 2013, 58: 28-33.
- [26] Wang Q, Eikerling M, Song D, *et al.* Functionally graded cathode catalyst layers for polymer electrolyte fuel cells I. theoretical modeling [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2004, 151(7): A950-A957.
- [27] 曲砚彦,赵长颖,卫星,等.金属泡沫流场板质子交换膜燃料电池试验研究[C].传热传质学学术会议,2007.
- [28] 吴孟飞.质子交换膜燃料电池树状分形流场研究[D].杭州:浙江工业大学,2012.
- [29] 郭航,赵建福,刘璇,等.质子交换膜燃料电池短时微重力性能实验研究[J].工程热物理学报,2009,30(8):1376-1378. ■