

圆柱形质子交换膜燃料电池的研究

黄明宇,施祥兰,倪红军,贾中实
(南通大学机械工程学院,江苏南通226019)

摘要:目前质子交换膜燃料电池(PEMFC)多为平板型板框式结构,介绍了一种圆柱形新型结构的质子交换膜燃料电池。制备了外径6 mm,壁厚为1 mm的微型阳极圆管,采用涂覆法制备阳极微孔层和阴阳极的催化层,热滚压法制作膜电极(MEA),并解决了气体进出、密封与电极的引出等方面问题。应用三维软件进行结构设计,并用模拟分析软件ANSYS进行热和静力分析,最后组装成圆柱形质子交换膜燃料电池。当氢气压力为0.2 MPa、常温常压下工作时,开路电压为0.8 V,功率密度可达到8.3 mW/cm²。

关键词:质子交换膜燃料电池;圆柱形;石墨;氢;膜电极

中图分类号:TK91

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)09-0053-03

A study on cylindrical proton exchange membrane fuel cells

HUANG Ming-yu, SHI Xiang-lan, NI Hong-jun, JIA Zhong-shi

(School of Mechanical Engineering, Nantong University, Nantong 226019, China)

Abstract: At present, the proton exchange membrane fuel cells(PEMFCs) are usually in flat and frame structure. In this paper a new kind of cylindrical PEMFC is designed and made. A miniature anode circular pipe with the dimension of 6 mm of outer diameter and 1 mm of wall thickness, and the layer of micro-holes on anode and the catalytic layers on cathode and anode are made. The membrane electrode assembly(MEA) is produced too, with the problems of gas in-out, seal and electrode drawn out solved. The cylindrical PEMFC is finally made with its structure designed by a three dimensional software, and the thermal and static analysis of it made using ANSYS, a simulation software. When the hydrogen pressure is 0.2 MPa, under the normal temperature and atmospheric pressure, the open circuit voltage is 0.8 V, the power density can reach 8.3 mW/cm².

Key words: proton exchange membrane fuel cell; cylinder; graphite; hydrogen; membrane electrode

质子交换膜燃料电池(PEMFC)是一种低温燃料电池,它以氢气为燃料,以空气或氧气为氧化剂,其唯一的排放物是水,具有结构紧凑、质量轻、电流密度大、工作温度低、启动速度快、发电效率高的特点,不仅成为电动汽车的首选电源,同时非常适合作为移动电源^[1-3]。目前质子交换膜燃料电池多为平板型板框结构,该结构存在体积大、双极板制作成本太高等不足。研究者提出过其他结构的PEMFC,如管状燃料电池、不用带流场的双极板等构想,以达到简化电池的外围设备,提高电池的体积比功率和质量比功率、降低制作成本、缩短制造周期,满足体积小、质量轻、功率要求不高的负载使用要求。

圆形质子交换膜燃料电池和目前方形质子交换膜燃料电池在基本原理上一样,但在结构上由于是圆形,体积可以减小,电池的体积比功率和质量比功率增加,制造成本降低,效率提高,对质子交换膜燃料电池的推广采用具有重要意义。笔者设计了圆柱形电池外壳、研制膜电极,阳极使用了整体式石墨管,浸渍涂覆法制备了扩散层微孔层和催化层,阴极

使用碳布作为扩散层,浸渍涂覆法制备了催化层,最终用热滚压法组装成圆形质子交换膜电池。该设计与可以外部直接通氢气,只要及时补充燃料就可连续供电^[5-7]。

1 结构的设计

电极的大小尺寸依据市场上的干电池,电池外形为圆柱形,包括外壳、膜电极、阳极管,膜电极内为燃料室,外壳与膜电极之间为空气室,膜电极两端设置绝缘密封圈,在电池组的阴极端、阳极端分别设置阴极输出件、阳极输出件,氢气进口端采用了带有阀门的快速接头标准件。阳极采圆管型用多孔石墨,可以使得氢气通过同时起支撑作用。膜电极由阴极、Nafion膜层、阳极复合组成,与氢气接触的是阳极,与空气接触的是阴极;膜电极中阴极由扩散层、阴极催化剂层复合组成,阳极由阳极催化剂层和阳极扩散层复合组成。

外壳表面呈多孔形式便于空气流通,可以采用一些注射成型的塑料件。阴极采用碳布作为扩散

收稿日期:2010-05-13

基金项目:江苏省高校自然科学重大基础研究项目(08KJA480001);南通市应用研究计划项目(K2007001;K2008008);江苏省政府留学奖学金资助

作者简介:黄明宇(1962-),男,大学,教授,主要研究方向为燃料电池技术,0513-85012672,huang.my@ntu.edu.cn。

层。阴极输出件采用不锈钢、铜或钛材料,阳极输出件采用不锈钢、铜或钛材料。阴极采用碳布作为扩散层,阳极采用石墨或石墨基复合材料整体制造的圆管型,也可以采用实心圆柱体,在外表面加工出带有螺旋流场阳极^[5]。氢气的进口采用阀门控制,出

口用管道接出,排水由外壳的孔以水蒸气的形式排出。图 1(a)为圆形 PEMFC 三维结构图^[3]。电池的內部为电池的主要部件,包括阴极、膜和阳极。阳极在内部,易通氢气,外部为阴极,可以自呼吸外部的空气作为阴极燃料。

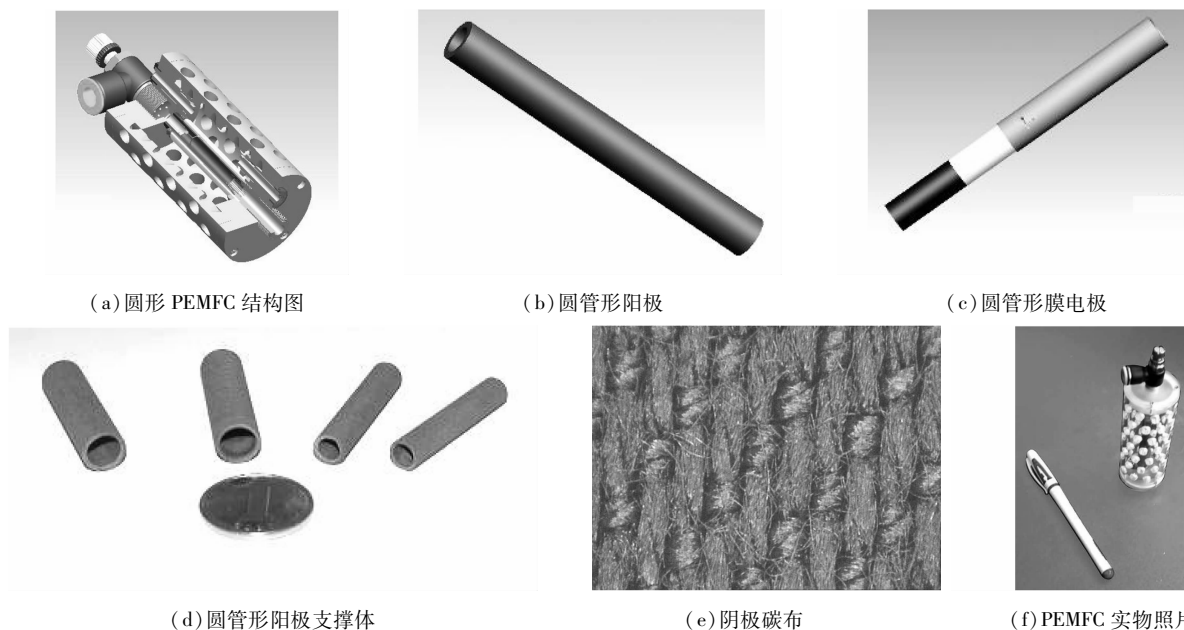


图 1 圆形 PEMFC 结构及主要组件

2 电池组件的设计与模拟分析

2.1 阳极的设计

圆形电极要求电极有高的导电性、耐腐蚀性、低密度、高的机械强度和很好的气体渗透性以及疏水性能,而且必须具备材料成本低、易加工、良好的尺寸稳定性,同时还应是热的良导体,以保证电池内部温度分布均匀和顺利排出废热。笔者采用纯石墨作为阳极支撑体,圆管形阳极的外径为 6 mm,内径为 4 mm,厚度为 1 mm,如图 1(b)所示,考虑到氢气进入反应区是通过渗透穿过圆管,在选择阳极的时候要求材料透气率、导热、导电性都好,以保证孔隙率与导电性之间的平衡。

2.2 膜电极的设计与热分析

膜电极的装配是根据间隙配合,而实际实验中一般是过盈配合。膜电极包括阴极、膜和阳极,设计时候考虑电极的引出,最里面的阳极石墨管应该为最长,中间的膜层次之,最外面的阴极最短^[5]。图 1(c)为圆管形阳极的膜电极的爆炸图。基于模拟软件 ANSYS 分析了温度对电池的性能的影响,如图 2 所示为膜电极的热分析,功率密度的变化最小为 $5.4061 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2$,最大为 $2.7136 \times 10^{-5} \text{ W/m}^2$,

说明 PEMFC 在高温工作时,对电池的电性能将有所提高。

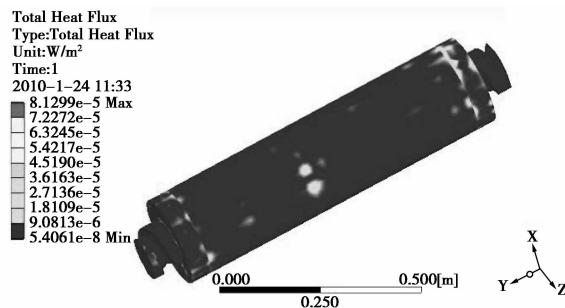


图 2 膜电极的热分析

2.3 外壳的设计与静力分析

为了考虑氧气有足够的流动空间,外壳尺寸相对较大,直径为 35 mm,两端面分别各开 4 个螺孔,在与密封盖装配时可用螺钉紧固连接。

外壳的设计从透气性角度进行设计,要实现电池的自呼吸,必须从空气的流动性来考虑,70%左右的孔隙率是外壳开孔的最佳比例,而孔的直径不能过小,过小会影响空气的自呼吸,太大不能有效地保证电池的洁净程度。

如图 3 所示,外壳的一端受力为 2 N 时,最大变形量为 $2.26478 \times 10^{-7} \text{ m}$,变形量很微小,不会影响

到整个结构的翘曲变形。

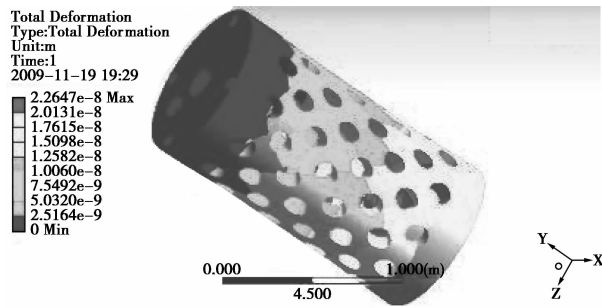


图3 外壳的静力分析

3 实验部分

3.1 制备圆柱形膜电极

3.1.1 主要实验药品和仪器

催化剂为国产铂碳 HTP020;膜为杜邦公司 NRE212;DE520 Nafion 溶液;XC-72R 碳粉;PTFE 液,60%;碳布,厚 0.27 mm;浓硫酸、 H_2O_2 (30%),均为分析纯。上海辰华仪器有限公司 CHI660C 电化学工作站;北京飞驰绿能电源技术有限公司 I 型燃料电池测试台。

3.1.2 阳极的制备

在双极板的材料选择方面,一般使用较多的为纯石墨或者石墨基复合材料^[5-6],如图 1(d)为用车床机加工的纯石墨管。考虑到氢气的流动性,加工了 2 种不同直径的石墨管:①内径 6 mm,外径 8 mm,壁厚 1 mm;②内径 4 mm,外径 6 mm,壁厚 1 mm。将 Pt/C 催化剂与 5% (质量分数) Nafion 乳液按一定比例配制,将配好的催化剂乳液均匀涂覆在阳极支撑体表面,达到所需载量后,常温干燥至恒重。

Nafion 膜在使用之前进行预处理,以除去表面的有机物和金属离子杂质,具体步骤如下:首先用 3% ~ 5% H_2O_2 在 80℃ 下加热然后用二次蒸馏水冲洗,再用 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 在 80℃ 下加热,之后再以蒸馏水于 80℃ 加热,预处理后的质子交换膜放到蒸馏水中留存备用。

3.1.3 阴极的制备

阴极材料为国产碳布,如图 1(e)所示,厚度为 0.27 mm。用 XC-72R 碳粉和 60% PTFE 乳液按一定比例配制成扩散层乳液,然后将配制好的乳液均匀涂覆在打磨好的阴极支撑体表面,当扩散层载量达到要求后,将涂好扩散层的阴极支撑体置于管式碳管炉中,氮气保护下于 340℃ 烧结 0.5 h。然后将

Pt/C 催化剂与 5% Nafion 乳液按一定比例配制,将配好的催化剂乳液均匀涂覆在烧结处理好的管状电极支撑体表面,达到所需载量后,常温干燥至恒重。

3.2 电池的组装、性能测试与分析

将制备好的阳极管在 150℃ 温度下进行滚压裹膜,使得膜紧紧贴在阳极上,然后裹上阴极,最后引出电极,外壳使用透明有机玻璃经过机加工而成的,直接购买标准阀门件及配件,组装好的单电池如图 1(f)所示。通入氢气,电池连接用电器(小风扇),结果小风扇转速均匀。

测试在燃料电池测试台和化学工作站上进行,发电性能曲线如图 4 所示,功率密度达到了 8.3 mW/cm^2 ,同平板型比较功率密度较低。分析其原因为,制备膜电极的热滚压的压力不足,导致接触电阻较大;电极的引出的电阻也比较大。在后续实验中可通过电极的引出方式,改进膜电极的制备工艺来提高其电性能。

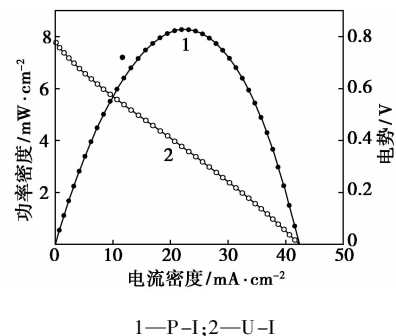


图4 PEMFC 的单电池性能曲线

4 结语

采用了三维软件设计进行外形结构设计,用 ANSYS 软件进行了热和静力分析。同时解决了气体进出口、电极的引出、排水与密封等问题,最后制作了与市场上干电池类似的圆柱形质子交换膜燃料电池。圆柱形质子交换膜燃料电池的制备基于平板电池制备的原理,采用涂覆法制备阴阳极,热滚压法制作 MEA,最后组装成圆柱形质子交换膜燃料单电池,常温常压下工作时,电池电压为 0.8 V,功率密度为 8.3 mW/cm^2 。

参考文献

- [1] 衣宝廉. 燃料电池:原理·技术·应用[M]. 北京:化学工业出版社,2003:44-45.
- [2] 黄明宇,倪红军,周一丹,等. 质子交换膜燃料电池的研究与应用[J]. 南通大学学报,2005,4(4):10-13.

1.3 中空结构硫化亚铜微球的制备

室温下(25℃),取 0.075 g Cu₂O 加入到 50 mL 去离子水中,超声分散 15 min 后加入 40 mL 浓度为 0.2 mol/L 的 Na₂S 溶液,溶液立即由砖红色变为黑色,磁力搅拌 20 min,离心分离,用去离子水反复洗涤,真空干燥得黑色目标产物。

2 结果与讨论

2.1 前驱体氧化亚铜微球的表征

图 1 为前驱体氧化亚铜的 XRD 图。由图 1 可见,样品显示了多重衍射峰,这些强衍射峰可分别归属于 Cu₂O 的晶面衍射。衍射角(2θ)在 29.62°、36.48°、42.37°、52.54°、61.44°、73.59°、77.46° 的衍射峰可归属于 Cu₂O (110)、(111)、(200)、(211)、(220)、(311)、(222)面的晶面衍射。从(111)晶面衍射峰的位置可以计算样品的晶胞参数 $a = 4.26 \text{ \AA}$,这一结果与立方晶型 Cu₂O 的标准数据(JCPDS No. 75-1531, $a = 4.26 \text{ \AA}$)相一致,说明所合成的 Cu₂O 为立方晶型。

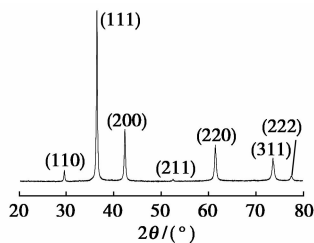


图 1 前驱体氧化亚铜的 XRD 图

为了进一步确定其成分,我们给出了前驱体的 XPS 能谱图。由图 2(a)可知,在结合能为 932.4 eV

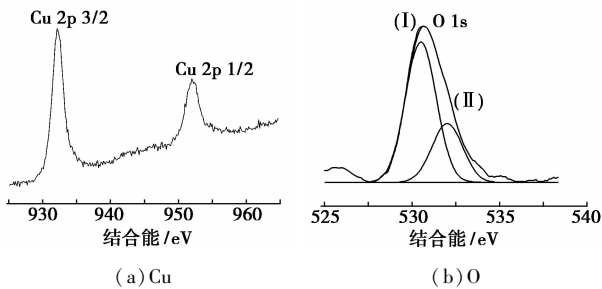


图 2 Cu₂O 粉末的 XPS 图

(Cu 2p_{3/2})和 952.4 eV(Cu 2p_{1/2})处出现的 2 个峰,与已知 Cu₂O 的 XPS 数据相符^[8]。将图 2(b)中的 O 1s 谱图进行拟合解叠处理,在 I 位置结合能为 530.3 eV 处有一个强峰,可归属 Cu₂O 中的氧^[9],在 II 位置处(531.2 eV)出现了相对较弱的峰,此峰可判断为吸附氧的峰^[10]。通过 XPS 能谱分析我们可以进一步确定所合成的产物为纯净的氧化亚铜。

图 3 给出了前驱体在不同放大倍数下的 SEM 形貌图,从图 3(a)可以看出,氧化亚铜粒径比较均匀,在 300~700 nm,呈类球形。从放大的电镜图 3(b)中可以看出,颗粒表面比较光滑,具有不规则的几何外形,为多面体结构。

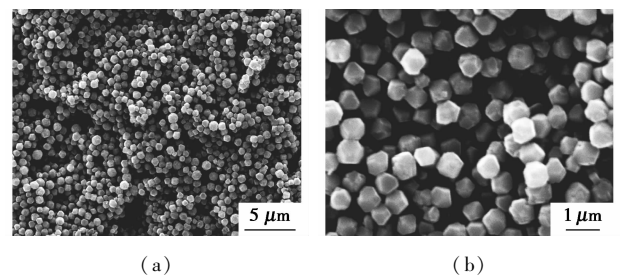


图 3 前驱体氧化亚铜的 SEM 图

2.2 中空结构 Cu₂S 微球的表征

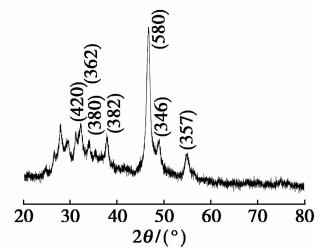


图 4 中空结构硫化亚铜微球的 XRD 图

图 4 给出了中空结构硫化亚铜微球的 XRD 图谱。所有的衍射峰可归属于斜方晶系的 Cu₂S(JCPDS No. 09-0328)。图 5 为硫化亚铜中 Cu、S 2 种元素的 XPS 图谱,在结合能为 932.5 eV(Cu 2p_{3/2})和 952.5 eV(Cu 2p_{1/2})处出现的 2 个峰和标准数据的 Cu⁺的结合能相同^[11],在结合能为 162.4 eV 处 S 2p 的峰位与 Cu₂S 中 S²⁻的峰位相同^[12]。XPS 分析可进一步表明所得的产物为 Cu₂S。

(上接第 55 页)

[3] 刘朝玮,王保国,何小荣. 质子交换膜燃料电池研究及应用现状[J]. 现代化工,2004,24(9):10-13.
 [4] 黄明宇,施祥兰,倪红军,等. 圆柱形自呼吸质子交换膜燃料电池:中国,200910032483.2[P]. 2009-11-25.
 [5] 倪红军,黄明宇,朱昱,等. 中间相碳微球凝胶注浆料流变性能

的研究[J]. 南通大学学报,2007,6(2):21-25.
 [6] 黄明宇,施祥兰,倪红军,等. 氢氧质子交换膜燃料电池用圆柱形膜电极:中国,201002032483.2[P]. 2010-02-02.
 [7] 阴强,李爱菊,等. 高性能酞醛树脂/石墨双极板导电复合材料的制备[J]. 现代化工,2007,27(S1):220-225. ■