

质子交换膜燃料电池边界条件对输出特性的影响

张佩杰¹, 张婷¹, 陈忠言², 吕英波¹, 李新海^{1*}, 商显上¹

1. 山东建筑大学机电工程学院, 山东 济南 250101;

2. 山东氢探新能源科技有限公司, 山东 济南 250100

摘要:为提高质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)输出性能, 基于Thermolib搭建PEMFC系统模型, 并搭建PEMFC测试平台对模型进行验证, 分析工作压力、气体流量、气体相对湿度、电堆工作温度等工作边界条件对电池性能的影响。结果表明:模型精度较高, 满足要求;随气体流量、工作温度和工作压力的增加, 电池输出性能先升高后降低;随气体相对湿度的增加, 电池输出性能逐渐升高;当电池阴、阳极化学计量比分别为1.4、2.0, 阴、阳极气体相对湿度均为100%, 工作温度为70℃, 工作压力为250 kPa时, 电池的输出性能较好。

关键词:质子交换膜燃料电池; 极化特性; 运行参数

中图分类号: TM911.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-6397(2024)05-0050-08

引用格式: 张佩杰, 张婷, 陈忠言, 等. 质子交换膜燃料电池边界条件对输出特性的影响[J]. 内燃机与动力装置, 2024, 41(5): 50-57.

ZHANG Peijie, ZHANG Ting, CHEN Zhongyan, et al. Influence of boundary conditions on output performance of PEMFC[J]. Internal Combustion Engine & Powerplant, 2024, 41(5): 50-57.

0 引言

在能源与环境问题日益严峻的情况下, 节能减排成为各国关注的重点。氢能的发展与应用是环保与节能的重要发力点, 也是实现交通运输、工业和建筑等领域大规模深度脱碳、助力达成“双碳”目标的最佳选择之一^[1-3]。目前全球已有30多个国家发布了氢能路线图^[4], 宣布了200多个氢能投资建设项目, 质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)是氢能终端应用的重要方向。

与内燃机相比, PEMFC通过化学反应的方式将化学能转换为电能^[5-6], 转换效率不受卡诺循环的限制。PEMFC在运行过程中, 工作压力、气体流量、气体湿度、电堆温度等因素均影响其输出性能。刘鑫桐等^[7]研究了进气相对湿度对PEMFC能量效率的影响, 发现PEMFC的能量效率随着进气相对湿度的增大而提高;胡超等^[8]研究了不同进气湿度对变载工况下PEMFC性能的影响, 发现在大电流密度时进气相对湿度对PEMFC性能影响更大;谭耀文等^[9]基于单体电池模型探究了工作电压对PEMFC膜电极衰退的影响, 发现阴极催化层中Pt溶解与碳腐蚀的速率随着电压增大而加快;Liu等^[10]提出了一种用于优化起动过程操作参数的非支配排序遗传算法Ⅱ(non-dominated sorting genetic algorithm-Ⅱ, NSGA-Ⅱ), 为PEMFC电堆的多目标优化提供了一种有效的方法;Xie等^[11]对PEMFC的运行参数进行了优化设计, 发

收稿日期: 2024-08-05

基金项目: 山东省自然科学基金青年项目(ZR2021QE065); 山东省科技型中小企业创新能力提升工程项目(2022TSGC2041, 2023TSGC0855); 济南市“新高校20条”资助项目(2021GXRC075); 山东节能协会校融合发展项目(SDJN2306)

第一作者简介: 张佩杰(1999—), 男, 济南人, 硕士研究生, 主要研究方向为氢能及燃料电池关键技术研究, E-mail: 1568971979@163.com。

*通信作者简介: 李新海(1989—), 男, 济南人, 工学博士, 副研究员, 主要研究方向为氢能及燃料电池关键技术研究, E-mail: lixinhai19@sdjzu.edu.cn。

现工作压力、工作温度和阴阳极化学计量比是显著影响 PEMFC 性能的因素; Liu 等^[12]建立了三维两相非等温 PEMFC 的物理模型, 基于精英策略的快速 NSGA-II 算法, 提出以反应物流动均匀性、扩散通量和欧姆电阻作为 PEMFC 的综合性能评价指标。

综合以上研究, 当前对 PEMFC 工作运行参数的研究多局限于单体电池的层面, 对实际应用中 PEMFC 电堆因单体数量增多产生的放大效应的分析不足。为了研究工作边界条件对 PEMFC 极化特性的影响, 本文中基于 Thermolib 搭建了 PEMFC 系统模型, 研究关键边界条件对燃料电池输出特性的影响规律, 为 PEMFC 的设计和应用提供参考。

1 模型描述

1.1 PEMFC 系统模型

PEMFC 系统模型如图 1 所示。PEMFC 电堆内单体数量为 300 片, 单电池活化面积为 100 cm², 膜厚度为 0.0125 cm, 系统模型中各项输入参数均可单独设置。

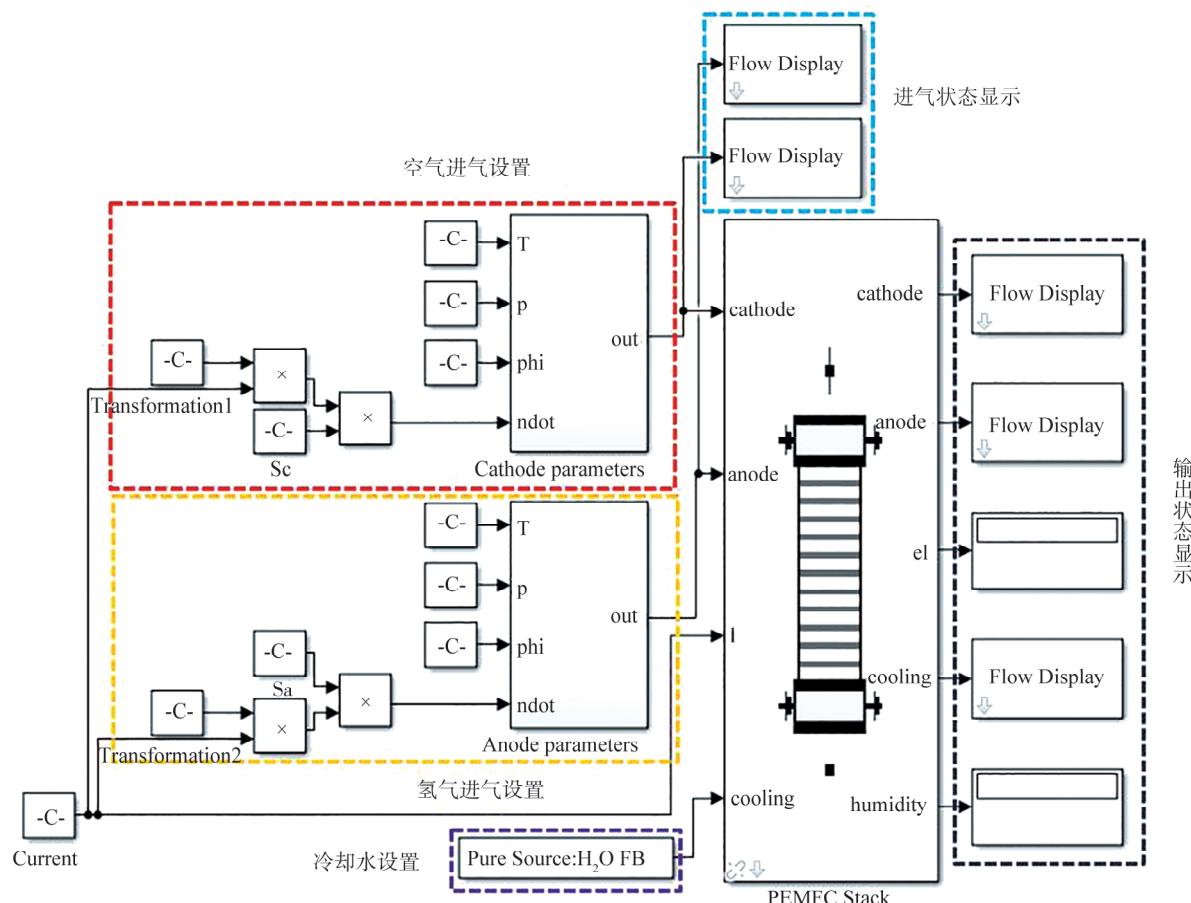


图 1 PEMFC 系统模型

1.2 数学模型

利用 Thermolib 搭建用于模拟 PEMFC 运行过程的数学模型, 包括电池热力学状态、气-液相转变、质量与能量守恒以及电化学反应等过程的构建^[13]。

1.2.1 连续性方程

连续性方程为:

$$\frac{\partial(\rho_g u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho_g v)}{\partial y} = S_m , \quad (1)$$

式中: S_m 为质量源项, $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$; ρ_g 为气体密度, kg/m^3 ; u, v 分别为平行于电池 x, y 方向的气体速度, m/s 。

1.2.2 质量守恒方程

质量守恒方程为:

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho)}{\partial t} + \nabla(\varepsilon\rho\bar{u}) = S_m, \quad (2)$$

式中: ε 为孔隙率; ρ 为各相密度, kg/m^3 ; \bar{u} 为各相平均速度, m/s ; t 为时间, s 。

1.2.3 动量守恒方程

动量守恒方程为:

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho\bar{u})}{\partial t} + \nabla(\varepsilon\rho\bar{u}\bar{u}) = -\varepsilon\nabla p + \nabla(\varepsilon\mu\nabla\bar{u}) + S_u, \quad (3)$$

式中: S_u 为动量源项, N/m^3 ; μ 为黏度, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$; p 为压力, Pa 。

1.2.4 能量守恒方程

能量守恒方程为:

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho c_p T)}{\partial t} + \nabla(\varepsilon\rho c_p \bar{u} T) = \nabla(k^{\text{eff}} \nabla T) + S_h, \quad (4)$$

式中: S_h 为能量源项, W/m^3 ; c_p 为质量定压热容, $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$; T 为电池的工作温度, K ; k^{eff} 为有效导热系数, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

1.2.5 组分守恒方程

组分守恒方程为:

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho_i)}{\partial t} + \nabla(\varepsilon\rho_i\bar{u}) = \nabla(D_{i,\text{eff}}\nabla\rho_i) + S_i, \quad (5)$$

式中: S_i 为组分源项; ρ_i 为各气体组分密度, kg/m^3 ; $D_{i,\text{eff}}$ 为各组分有效扩散系数, m^2/s 。

1.2.6 电化学方程

电池阳极产生的电流密度

$$J_{\text{an}} = (\theta_{\text{an}} J_{\text{an,ref}}) \left(\frac{A}{A_{\text{ref}}} \right)^{\gamma_{\text{an}}} \left[\exp\left(\frac{\alpha_{\text{an}} F \eta_{\text{an}}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_{\text{cat}} F \eta_{\text{an}}}{RT}\right) \right], \quad (6)$$

式中: θ_{an} 为阳极活性比表面积, m^2 ; $J_{\text{an,ref}}$ 为阳极参考体积交换电流密度, A/m^2 ; γ_{an} 为阳极浓度指数; α_{an} 为阳极传递因数; α_{cat} 为阴极传递因数; A 为电池有效活化面积, cm^2 ; A_{ref} 为电池参考有效活化面积, cm^2 ; F 为法拉第常数, C/mol ; η_{an} 为阳极局部活化过电位, $\eta_{\text{an}} = \varphi_s - \varphi_m$, 其中, φ_s, φ_m 分别为固体和质子交换膜电位, V ; R 为气体常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

电池阴极产生的电流密度

$$J_{\text{cat}} = (\theta_{\text{cat}} J_{\text{cat,ref}}) \left(\frac{C}{C_{\text{ref}}} \right)^{\gamma_{\text{cat}}} \left[\exp\left(\frac{\alpha_{\text{an}} F \eta_{\text{cat}}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_{\text{cat}} F \eta_{\text{cat}}}{RT}\right) \right], \quad (7)$$

式中: θ_{cat} 为阴极活性比表面积, m^2 ; $J_{\text{cat,ref}}$ 为阴极参考体积交换电流密度, A/m^2 ; γ_{cat} 为阴极浓度指数; η_{cat} 为阴极局部活化过电位, $\eta_{\text{cat}} = \varphi_s - \varphi_m - V_E$, 其中, V_E 为能斯特电压, V ; C 为流体浓度, kmol/m^3 ; C_{ref} 为流体参考浓度, kmol/m^3 。

1.2.7 电荷守恒方程

电化学电荷在阴阳极的守恒方程为:

$$\nabla \cdot (\sigma_{s,\text{eff}} \nabla \varphi_s) = -i_s, \quad (8)$$

$$\nabla \cdot (\sigma_{m,\text{eff}} \nabla \varphi_m) = -i_m, \quad (9)$$

式中: i_s 和 i_m 分别为电子流和质子流的源项, A/m^2 ; $\sigma_{s,\text{eff}}$ 、 $\sigma_{m,\text{eff}}$ 分别为固体上和质子交换膜上的有效电导率, S/m 。

1.2.8 液态水传输方程

液态水在流道中传输的表达式为:

$$\frac{\partial(\varepsilon s \rho_L)}{\partial t} + \nabla(\rho_L s u_L) = S_L, \quad (10)$$

式中: ρ_L 为液态水密度, kg/m^3 ; s 为液态水饱和度; u_L 为液态水速度, m/s ; S_L 为水饱和度源项。由于液态水由水蒸气冷凝产生,所以 S_L 代表冷凝率。

液态水在多孔介质中传输的表达式为:

$$\frac{\partial(\varepsilon s \rho_L)}{\partial t} + \nabla \left(\rho_L \frac{K s^3}{\mu_L} \frac{dp_c}{ds} \nabla s \right) = S_L, \quad (11)$$

式中: p_c 为毛细压力, Pa ; K 为渗透率, m^2 ; μ_L 为液态水动力黏度, $\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$ 。

冷凝率

$$r_w = \begin{cases} (1-s)c_r \frac{p_w - p_s}{RT} M(\text{H}_2\text{O}), & p_w \geq p_s \\ sc_r \frac{p_w - p_s}{RT} M(\text{H}_2\text{O}), & p_w < p_s \end{cases}, \quad (12)$$

式中: p_w 为水蒸气压, Pa ; p_s 为饱和蒸气压, Pa ; $M(\text{H}_2\text{O})$ 为水的摩尔质量, $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.02 \text{ g/mol}$; c_r 为凝结常数。

2 模型验证

为验证 PEMFC 系统模型的有效性,并修正系统模型的部分经验参数,搭建 PEMFC 测试平台,测试某一平行流场 PEMFC 的输出特性,测试结果为后续仿真模型的搭建提供试验数据支撑。

2.1 PEMFC 测试平台

PEMFC 测试平台及基本架构如图 2 所示。测试平台系统由氢气供应子系统、空气供应子系统、冷却路子系统、平行流场测试电堆和外电路电子负载组成,具备氮气吹扫功能、气密性检测功能、氢气防泄漏检测以及报警功能。

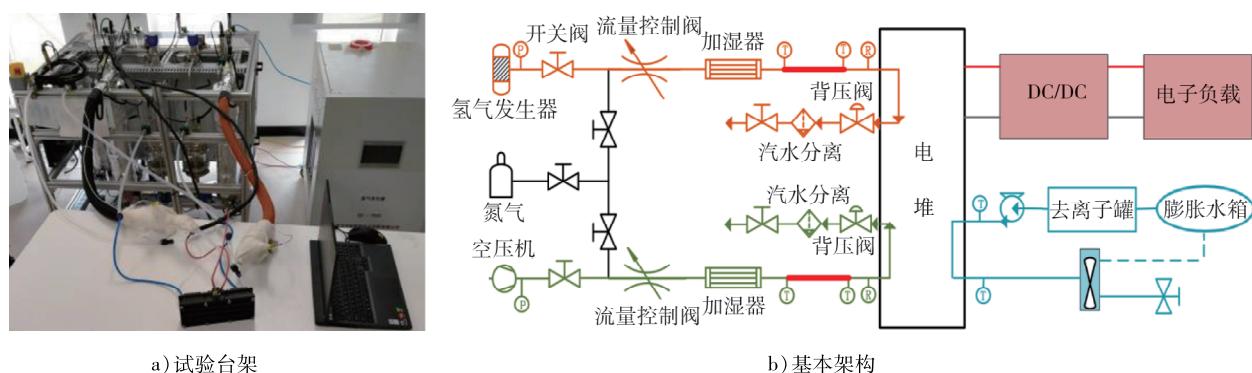


图 2 PEMFC 测试平台及基本架构

电堆、测试设备主要参数分别如表 1、2 所示。

表 1 电堆主要参数

电池长度/ mm	电池宽度/ mm	电池高度/ mm	流道宽度/ mm	流道深度/ mm	肋板宽度/ mm	电堆片数	活化面积/ cm ²
180	80	45	0.5	0.5	0.5	4	100

表2 测试设备主要参数

最大冷却体积流量/ (L·min ⁻¹)	温度控制范围	氢气发生器最大输出体积流量/ (mL·min ⁻¹)	空压机最大输出压力/ MPa	氢气体积分数/%
5	T_h ^① ~90 °C	5 050	0.4	99.999
最大负载功率/ W	负载电压/ V	氢气发生器最大输出压力/ MPa	空压机输出体积流量/ (mL·min ⁻¹)	负载电流/ A
400	1~150	0.6	0~15 000	0~100

① T_h 为当前环境温度。

2.2 边界条件及测试过程

本组测试电堆的运行边界条件如表3所示。对PEMFC系统进行气密性检测,使用氮气吹扫电堆;氢气和空气流速由流量控制阀调节,调节阴阳极化学计量比分别为2.0、1.5;气体经加湿罐加湿后通过加热的管道供给PEMFC,在此过程中,为防止产生冷凝水,应将管道的温度设置在露点温度以上,同时调节加湿器温度和管路温度,控制阳极和阴极气体的入堆温度均为60 °C,相对湿度为100%;调节冷却水的循环流量、冷却风扇转速和冷却水箱水温,将冷却水的进出堆温差控制为5 °C;由背压调节阀调节操作压力,阴极背压为190 kPa,阳极背压为200 kPa;使用可编程直流电子负载仪进行测试,通过定电压的模式测量此状态下电堆的电流-电压特性曲线,测试完毕后,用氮气吹扫阳极和阴极流道。

表3 测试电堆运行边界条件

电堆运行温度/°C	阴极化学计量比	空气进气相对湿度/%	阴极管路背压/kPa	空气进气温度/°C
70	2.0	100	190	60
冷却水进堆温度/°C	阳极化学计量比	氢气进气相对湿度/%	阳极管路背压/kPa	氢气进气温度/°C
65	1.5	100	200	60

2.3 结果对比

本文中建立与试验中相同的平行流道三维数值模型,在与试验相同的边界条件下运行,将仿真结果与2.2节的试验结果对比,结果如图3所示。由图3可知:仿真与试验数据的最大误差出现在欧姆极化处,且不超过8%,在误差允许范围内。分析其原因为:试验过程中,传感器设置在电堆的进、出口位置,无法实时反应电堆内部变化,并且仿真模型是一维理想模型,压降无法在模型中体现,导致仿真数据比试验数据更理想,所建模型有效,可用于后续分析。

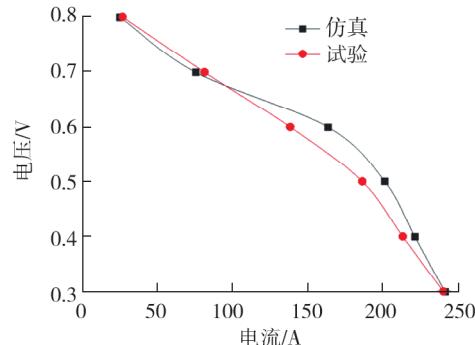


图3 仿真与试验极化曲线对比

3 电堆运行参数对PEMFC性能的影响

3.1 反应物流量对PEMFC性能的影响

为分析反应物流量对PEMFC性能的影响,设计两组仿真试验,在阴、阳极入堆气体相对湿度(R_{Ha} 、 R_{He})均为80%,电堆工作压力和温度分别为200 kPa、70 °C条件下,分别固定阴极、阳极的化学计量比,改变另一极流量。第一组试验,保持阴极化学计量比 S_e 为1.5,将阳极化学计量比 S_a 分别设置为1.2、1.4、1.6、1.8、2.0;第二组试验,保持 S_a 为1.4,将 S_e 分别设置为1.2、1.6、2.0、2.4、3.0。不同流量比时PEMFC输出性能对比如图4所示。

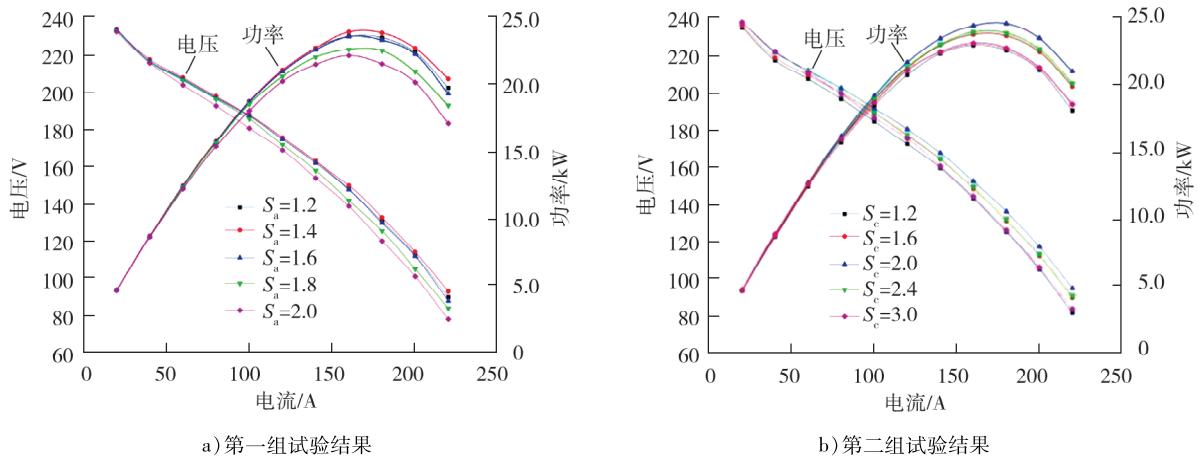


图4 不同流量比时 PEMFC 输出性能对比

由图4a)可知:随着电流增加,氢气流量变化对电池输出性能的影响逐渐显著,当电流超过80 A后,氢气流量变化对电池的输出性能影响明显;随着氢气流量增大,电池输出性能先升高后下降。这是由于当氢气流量较低时,气体在电池内停留时间较长,反应更充分,并且较高的气体流速也有利于水的去除,从而提高电池性能;但当氢气流量过大时(高于1.4),过高的气体流速带出膜中的水分,导致电池性能恶化。

由图4b)可知:当电流超过80 A后,空气流量变化对电池输出性能的影响显著,空气流量增大导致电池输出性能先升后降,当阴极气体化学计量比较小时,电池内氧气含量较小,反应不充分,存在“氧饥饿”现象,此时电池输出性能较低,并且由于阴极侧氧气在空气中占比低,阴极流道中水分更多,因此需要更大的流量来满足反应的正常进行以及对水的去除;在试验中可以看出,随着空气流量增大,在 $S_c=2.0$ 时,电池输出性能开始出现转折,阴极化学计量比大于2.0时,过高的气体流速带出膜中的水分,电池输出性能开始下降。

综合两组仿真实验数据,当 $S_a=1.4$ 、 $S_c=2.0$ 时,电池输出性能最优。因此,选择 $S_a=1.4$ 、 $S_c=2.0$ 进行下一步分析。

3.2 工作温度对 PEMFC 性能影响

在 $R_{H_2}=R_{O_2}=80\%$ 、 $S_a=1.4$ 、 $S_c=2.0$,电堆工作压力为200 kPa的条件下,测试PEMFC在工作温度为50、60、70、75 °C时的性能,寻求最佳工作温度。

4种工作温度状态下的电池输出性能对比曲线如图5所示。由图5可知:当电流超过60 A后,温度变化对电池的输出性能影响显著;当工作温度为50~70 °C时,电池输出性能随温度升高而提高;但当工作温度超过70 °C时,电池输出性能迅速衰退。原因为当电池温度超过70 °C时,温度升高对气体扩散率、膜电导率、催化剂活性等带来的有益影响不足以弥补膜内水含量降低所导致的恶化影响。因此,选择工作温度为70 °C进行下一步分析。

3.3 反应物相对湿度对 PEMFC 性能影响

为探究反应物相对湿度对PEMFC性能的影响,设计两组试验,在 $S_a=1.4$ 、 $S_c=2.0$,电堆工作压力和温度分别为200 kPa、70 °C的条件下,分别固定阴极或阳极反应物相对湿度,改变另一极相对湿度。第一组试验,保持阳极相对湿度为60%,阴极相对湿度分别为60%、70%、80%、90%、100%;第二组试验,保持

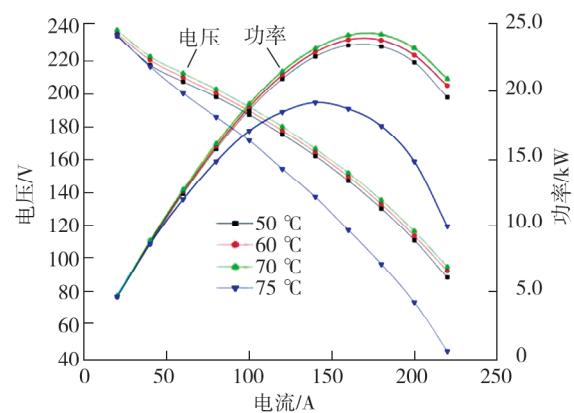


图5 不同温度时 PEMFC 的输出性能对比

阴极气体相对湿度为 100%，阳极气体相对湿度分别为 60%、70%、80%、90%、100%。不同湿度时的 PEMFC 输出性能对比结果如图 6 所示。

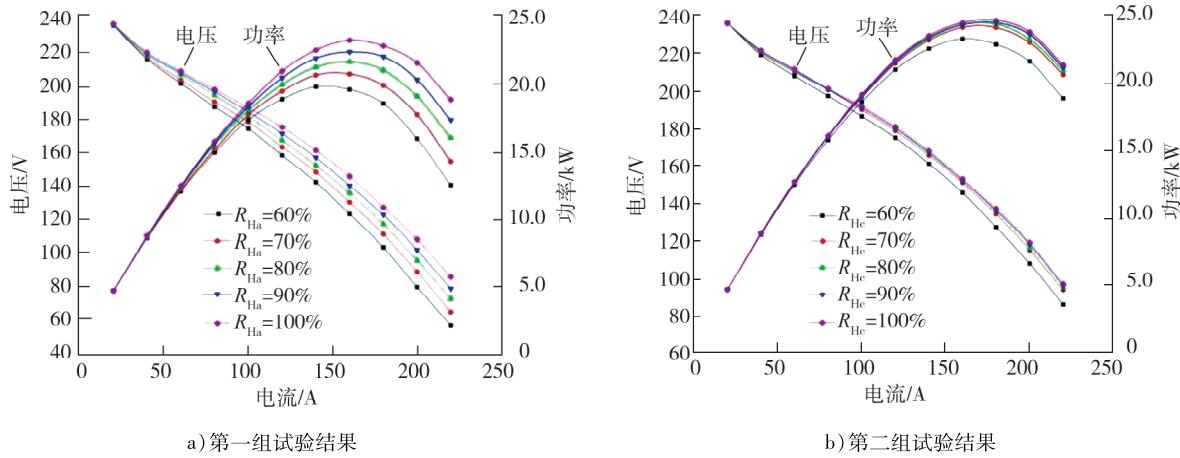


图 6 不同湿度时 PEMFC 的输出性能对比

由图 6a) 可知: 当电流超过 60 A 后, 阴极反应物相对湿度对 PEMFC 的输出性能影响显著; 电池输出性能随阴极反应物相对湿度的增大明显提高。原因为较高的阴极气体湿度为质子交换膜带来更多水分, 减小了质子传输所受的阻碍, 提高了反应效率。由图 6b) 可知: 阳极侧气体相对湿度的增大同样能提高 PEMFC 的输出性能, 但由于此时膜内湿度已接近饱和, 增大阳极侧气体相对湿度对 PEMFC 性能提高作用不明显。综上, 选择阴、阳极气体相对湿度均为 100% 进行下一步分析。

3.4 工作压力对 PEMFC 性能影响

PEMFC 在工作压力分别为 150、200、250、300 kPa 时的输出性能对比如图 7 所示。由图 7 可知: PEMFC 的输出性能随工作压力的增大显著提高。

电池净输出功率为电池总功率与空压机的消耗功率的差。空压机在高压下泵送空气所需的功率

$$P_c = q_m c_p T \left[\left(\frac{p_o}{p_i} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right] / \tau,$$

式中: q_m 为气体质量流量, kg/s; p_i 、 p_o 分别为进、出空压机的空气压力, Pa; k 为热容量比, $k = 1.4$; τ 为空压机效率, $\tau = 0.6$ 。

电流为 200 A 时, 不同工作压力下 PEMFC 输出总功率和净功率如表 4 所示。由表 4 可知: 总功率随工作压力的增大而增大; 在工作压力为 150 ~ 250 kPa 时, PEMFC 输出净功率随工作压力的增大而增大, 当超过 250 kPa 时输出净功率下降, 增大工作压力对 PEMFC 功率的提高效益不足以弥补空压机消耗的功率。

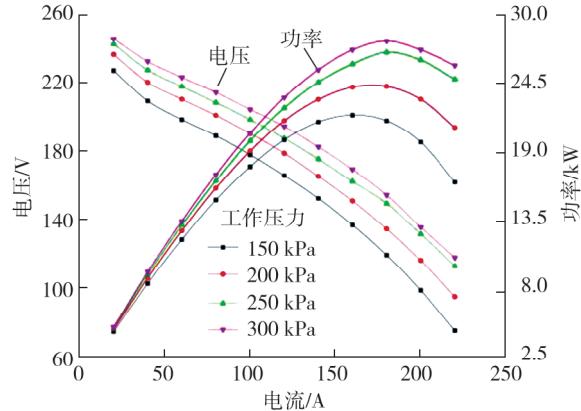


图 7 不同工作压力时 PEMFC 的输出性能对比

表 4 电流为 200 A 时 PEMFC 输出总功率和净功率

工作压力/kPa	总功率/kW	净功率/kW
150	19.8	19.7
200	23.3	23.0
250	25.9	25.0
300	28.0	23.9

4 结论

基于 Thermolib 搭建 PEMFC 的单电堆模型, 耦合系统极化电压数学模型, 采用单因素分析法, 分析边界条件对 PEMFC 输出性能的影响。

- 1) 随着阴阳极化学计量比增加,电池输出性能先升高后降低,在阳极化学计量比为1.4、阴极化学计量比为2.0时性能更好。
- 2) 电池输出性能随工作温度升高呈先升高后降低的趋势,在工作温度为70℃时输出性能更优,温度超过75℃后输出性能锐减。
- 3) 电池输出性能随阴、阳极反应物相对湿度的增大而提高,在阴极、阳极反应物相对湿度均为100%时输出性能最佳。
- 4) 电池输出性能随工作压力的增加而提高,但工作压力超过250 kPa后,空压机过多的能量消耗导致燃料电池系统的输出性能降低。

参考文献:

- [1] 丁仲礼.中国碳中和框架路线图研究[J].中国工业和信息化,2021(8):54-61.
- [2] 欧阳明高.新能源革命的高潮正在到来[J].广西电业,2021(8):54-57.
- [3] 张爽.氢能与燃料电池的发展现状分析及展望[J].当代化工研究,2022(11):9-11.
- [4] 李晓勤,张华,康争光.美国清洁氢气战略和路线图对我国发展清洁氢气的启示与建议[J].新能源科技,2023,4(1):1-5.
- [5] 刘应都,郭红霞,欧阳晓平.氢燃料电池技术发展现状及未来展望[J].中国工程科学,2021,23(4):162-171.
- [6] 谭旭光,余卓平.燃料电池商用车产业发展现状与展望[J].中国工程科学,2020,22(5):152-158.
- [7] 刘鑫桐,刘永峰,裴普成,等.进气相对湿度对PEMFC能量效率的影响特性分析[J].可再生能源,2022,40(7):853-859.
- [8] 胡超,罗马吉,陈云,等.进气相对湿度对变载工况下PEMFC电堆性能的影响[J].江苏大学学报(自然科学版),2024,45(2):154-159.
- [9] 谭耀文,姜攀星,杜青,等.工作电压对PEMFC膜电极衰退影响模拟研究[J].化工学报,2024,75(3):974-986.
- [10] LIU Z, CHEN H, ZHANG T, et al. Multi-objective operating parameters optimization for the start process of proton exchange membrane fuel cell stack with non-dominated sorting genetic algorithm II[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2024, 171(3):34506-34514.
- [11] XIE M X, SUN B B, HUANG D, et al. Optimization design of operating parameters for proton exchange membrane fuel cell [J]. IAENG International Journal of Applied Mathematics, 2023, 53(3):37. 1-37. 9.
- [12] LIU S N, TAN J Q, HU H Q, et al. Multi-objective optimization of proton exchange membrane fuel cell geometry and operating parameters based on three new performance evaluation indexes[J]. Energy Conversion and Management, 2023, 277:116642. 1-116642. 13.
- [13] 崔万鑫,商显上,王璐,等.氢燃料电池复合流场中气-液传输对极化特性的影响[J].内燃机与动力装置,2024,41(4):11-19.

Influence of boundary conditions on output performance of PEMFC

ZHANG Peijie¹, ZHANG Ting¹, CHEN Zhongyan², LÜ Yingbo¹,
LI Xinhai^{1*}, SHANG Xianshang¹

1. School of Mechanical and Electrical Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China;

2. Shandong Fuel Cell Power in Technology Co., Ltd., Jinan 250100, China;

Abstract: To improve the output performance of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), a PEMFC system model is built based on Thermolib, and a PEMFC testing platform is established to verify the model. Based on this, the influence of working boundary conditions such as working pressure, gas flow rate, gas phase

(下转第63页)