

doi: 10.11835/j.issn.1000-582X.2022.005

面向控制的一维非等温两相流燃料电池模型研究

刘佳奇^{1,2}, 卢焯华^{1,2}, 刘志恩^{1,2}, 周 辉^{1,2}

(1. 武汉理工大学现代汽车零部件技术湖北省重点实验室, 武汉 430070; 2. 先进能源科学与技术广东省实验室佛山分中心(佛山仙湖实验室), 广东 佛山 528200)

摘要:经验模型不能反映电池内部复杂的物理化学耦合过程及其导致的响应迟滞, 这给燃料电池系统精确控制策略的开发带来了一定困难。针对此问题, 建立了面向控制的一维非等温两相流模型, 考虑了流道内气体瞬态效应、电池内部水相变, 研究了电流密度对气体浓度以及水热分布特性的影响, 分析了运行条件和模型参数对电池输出电压的影响, 探究了电流阶跃下该模型相比于集总参数模型在输出性能方面的优势。结果表明, 该模型具有更好的适用性, 可为燃料电池系统层面的模型优化及控制策略设计提供可靠依据。

关键词:质子交换膜燃料电池; 非等温; 两相流; 一维模型; Simulink

中图分类号: TK91

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2024)03-107-13

Control-oriented one-dimensional model for non-isothermal two-phase transport in fuel cells

LIU Jiaqi^{1,2}, LU Chihua^{1,2}, LIU Zhien^{1,2}, ZHOU Hui^{1,2}

(1. Hubei Key Laboratory of Advanced Technology for Automotive Components, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China; 2. Foshan Xianhu Laboratory of the Advanced Energy Science and Technology Guangdong Laboratory, Foshan, Guangdong 528200, P. R. China)

Abstract: The empirical model fails to capture the complex physical and chemical coupling processes occurring within the battery and the resulting response hysteresis, posing challenges for the development of precise control strategies for fuel cell systems. To address this issue, a control-oriented one-dimensional non-isothermal two-phase flow model was developed, with the transient effects of gas in the flow channel and the phase transition of water in the battery taken into account. The effects of current density on gas concentration and water-heat distribution characteristics were investigated. The impacts of operating conditions and model parameters on the output voltage of the battery were studied, and the advantages of the proposed model compared to the lumped parameter model in terms of output performance under current steps were analyzed. The results show that the

收稿日期: 2022-01-10 网络出版日期: 2022-04-07

基金项目: 国家留学基金资助项目(CSC201606955054); 新能源汽车科学与关键技术学科创新引智基地资助项目(B17034); 先进能源科学与技术广东省实验室佛山分中心(佛山仙湖实验室)开放基金资助项目(XHD2020-003)。

Supported by Chinese Scholarship Council(CSC201606955054); the 111 Project (B17034), and the Open Fundation of Guangdong Provincial Laboratory of Advanced Energy Science and Technology (Foshan Xianhu laboratory) (XHD2020-003).

作者简介: 刘佳奇(1996—), 男, 硕士研究生, 主要从事燃料电池性能仿真与控制, (E-mail)18633426979@163.com。

通信作者: 刘志恩, 男, 副教授, 博导, (E-mail)Lzen@whut.edu.cn。

model exhibits better applicability, providing a reliable foundation for model optimization and the design of control strategies at the fuel cell system level.

Keywords: proton exchange membrane fuel cell (PEMFC); non-isothermal; two-phase transport; one-dimensional model; Simulink

质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)内部存在复杂多尺度、多相流、多组分传质传热过程,需要建立全面且充分验证的数学模型来提升系统性能与寿命^[1]。为进行燃料电池与辅助系统的匹配设计及控制策略研究,同时反映其瞬态响应特性,需要建立面向控制的燃料电池模型,该模型分为经验模型和机理模型。基于电化学反应建立的经验模型,不能反映电池内部“气-水-热-电”耦合过程,模型通用性较差^[2-4]。机理模型能够反映物理机理导致的响应迟滞现象,同时减少对试验数据的依赖。

国内外学者在面向控制的燃料电池机理模型方面开展了一系列研究。根据特征尺度,机理模型主要包括集总参数模型和低维模型。胡鹏等^[5]建立了集总参数模型,由阴极动态模型、阳极动态模型、电压模型和温度动态模型4个子模型组成。胡佳丽等^[6]在空气供给系统控制策略研究中基于集总参数模型预测燃料电池输出电压。集总参数模型不考虑电池内部详细机制,忽略了空间上的变化,对水热传输特征的预测能力不足^[1]。一维模型因其较高的计算效率和更为真实的热质传输特性,被越来越多地应用于燃料电池系统建模及控制研究中。Loo等^[7]建立了一维两相流等温模型,分析了湿度对电池输出特性、液态水饱和度、氧气浓度的影响。Abdin等^[8]建立了一维稳态等温模型,分析了不同操作条件下的电池输出性能。Lazar等^[9]建立了一维瞬态实时模型,分析了压力、湿度对输出特性的影响。杜新等^[10]建立了一维稳态单相流模型,对比了其输出性能与集总参数模型的区别。Hu等^[11]考虑了催化层内膜态水的相变过程,建立了一维两相流模型。然而,这些一维模型通常对传热传质过程进行了不同程度的简化,大多忽略水淹对性能的影响,同时缺乏对燃料电池内部状态量的分析,因此,模型存在一定的应用局限性。

本研究中建立了面向控制的一维非等温两相流模型,研究了电流密度对电池内部气体浓度以及水热分布特性的影响,讨论了模型参数、操作条件对输出性能的影响,分析了电流阶跃下的系统瞬态响应特性,证明了该模型的有效性。

1 一维非等温两相流 PEMFC 模型

图1为一维模型的原理图,电池内部物理量垂直于极板方向进行传输。该模型的计算域包括阴极与阳极侧的流道(CH)、气体扩散层(GDL)、微孔层(MPL)、催化层(CL)和质子交换膜(PEM)。作为面向控制的模型,该模型需要在完整体现物质传输过程的前提下,具有较低的计算复杂性。因此,基于平均值模型构建流道动态模型,反映气路瞬态效应;考虑到电子与离子传输、气体扩散等动力学过程时间常数较小,采用了一维稳态模型建立GDL、MPL、CL等多孔层;为更准确地预测运行温度对瞬态输出性能的影响,建立了温度动态模型。

一维模型的假设如下:

- 1)膜具有不透性,忽略反应物“串气”引起的“寄生电流”现象;
- 2)电池内部气体传输忽略对流效应;
- 3)液态水和水蒸气间的相变速率视为无穷大,包括冷凝率和蒸发率^[12];
- 4)忽略催化层内电解质的吸放水过程,假设水含量等于平衡态水含量^[13];
- 5)忽略内部气压压差,假设多孔介质内气体压力 P_g 等于进气压力^[14]。

图1中AGDL为阳极气体扩散层,AMPL为阳极微孔层,ACL为阳极催化层,CGDL为阴极气体扩散层,CMPL为阴极微孔层,CCL为阴极催化层, Φ_e 为电势, V_{out} 为输出电压, I 表示电流密度, F 为法拉第常数; J_{H_2} 、 J_{O_2} 、 J_e 、 J_p 、 J_{lq} 分别表示氢气、氧气、电子、质子和液态水的传输通量, J_z 为膜态水通量, $J_{vap,a}$ 、 $J_{vap,c}$ 分别表示阳极和阴极水蒸气的传输通量, $J_{evap,a}$ 、 $J_{evap,c}$ 分别表示从流道到阳极和阴极表面的水蒸气对流传质通量, $J_{net,a}$ 、 $J_{net,c}$ 分别

为阳极和阴极催化层中水生成量, $J_{mw,back}$ 、 $J_{mw,hyd}$ 、 $J_{mw,EOD}$ 分别表示浓差扩散、电渗拖拽、液压渗透效应导致的水传输通量, $S_{T,p}$ 、 $S_{T,r}$ 、 $S_{T,e}$ 分别表示质子在电解质内传导、电化学反应、电子在多孔介质内传导等因素的对应热源项^[16]。

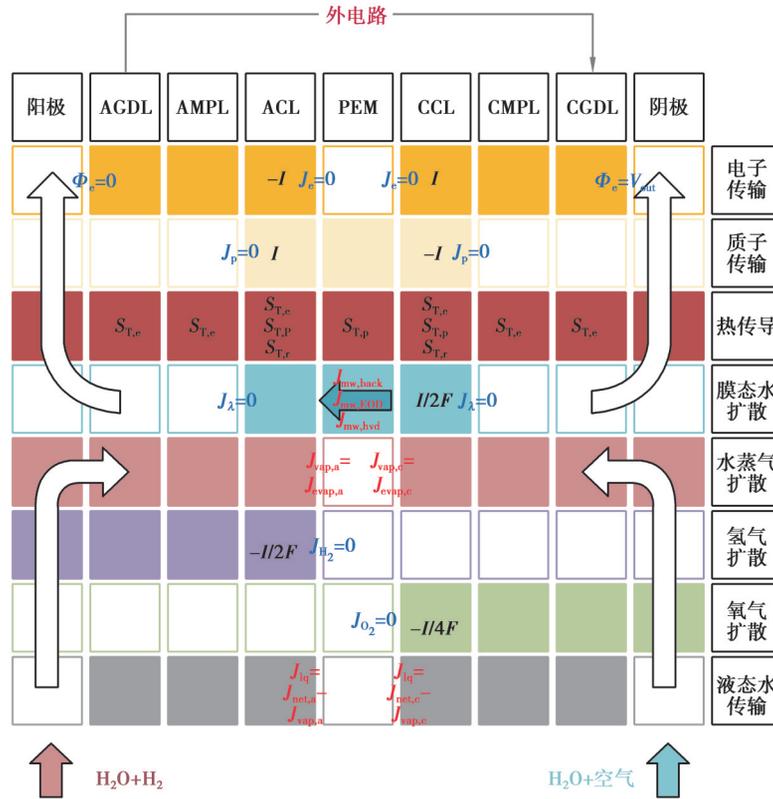


图 1 质子交换膜燃料电池几何结构及其传输
Fig. 1 Geometric structure of PEMFC and transport

1.1 模型介绍

1.1.1 流道动态模型

气体压力根据质量连续性方程和理想气体定律计算得出^[15]:

$$\frac{dP_{ch}^i}{dt} = \frac{T_{ch} R_i}{V_{ch}} (W_{ch,in}^i - W_{ch,out}^i - W_{ch-gdl}^i) \quad (1)$$

式中: i 表示气体组分, $i=H_2, O_2, vap$, 即氢气、氧气和水蒸气; $W_{ch,in}^i$ 、 $W_{ch,out}^i$ 、 W_{ch-gdl}^i 分别表示 i 流入、流出流道和流经 GDL 层表面的质量流量; V_{ch} 表示流道体积; T_{ch} 表示温度; R_i 表示气体常数; P_{ch}^i 表示气体组分 i 的分压。所有气体分压之和等于总压力 P_{ch} 。

由于流道与下游歧管的压差较小, 采用线性喷嘴流量方程计算出口流量 $W_{ch,out}$ ^[15]:

$$W_{ch,out} = K_{ch,out} (P_{ch} - P_{rm}) \quad (2)$$

式中: $K_{ch,out}$ 表示出口流量系数; P_{rm} 表示下游歧管压力。

1.1.2 气体质量传输

基于菲克扩散定律计算得到气体扩散通量^[12]:

$$J_i = -D_i^{eff} \nabla C_i \quad (3)$$

式中: J_i 表示组分 i 的传输通量; C_i 表示组分 i 的物质的量浓度; D_i^{eff} 表示组分 i 的有效扩散系数, 该参数基于 Chapman-Enskog 方程修正得出^[16]:

$$D_i^{eff} = \frac{\epsilon_j}{\tau^2} (1 - s_{lq}^j)^3 D_i = \frac{\epsilon_j}{\tau^2} (1 - s_{lq}^j)^3 D_{0,i} \left(\frac{T_i}{T_{0,i}} \right)^{1.5} \frac{P_{0,i}}{P_i} \quad (4)$$

式中: $D_{0,i}$ 、 $T_{0,i}$ 和 $P_{0,i}$ 分别表示参考状态下的扩散系数、温度和分压; τ 表示迂曲率; s_{lq}^j 表示层 j 内的液态水饱和

度; j 表示电池中GDL、MPL、CL多孔介质层; D_i 、 T_i 、 P_i 分别表示组分 i 的扩散系数、温度和分压; ε_j 表示层 j 的孔隙率。

气体从流道向GDL层进行对流传质,根据舍伍德系数 Sh 得到传质通量^[12]

$$J_i = \frac{ShD_i(C_{i, \text{ch}} - C_{i, \text{ch-gdl}})A_c}{A_{\text{gdl}}d_h}, \quad (5)$$

式中: d_h 表示流道的水力直径; A_c 、 A_{gdl} 分别表示流道、多孔电极的横截面积; $C_{i, \text{ch}}$ 、 $C_{i, \text{ch-gdl}}$ 分别表示气体组分 i 在流道内、流道与气体扩散层表面的物质的量浓度。

1.1.3 液态水质量传输

合理的生成水状态假设对于燃料电池水热管理研究十分重要,对瞬态过程有较大的影响。基于假设3),多孔电极内部能够瞬间实现液态水与水蒸气通量求解平衡。基于稳态假设,多孔电极内气液扩散通量将保持一致。气液态水相变的状态分析及求解方法详见文献[12],该方法基于耦合因子 q 将气液态水传输过程进行了解耦。

催化层中水的生成量表示为^[12]

$$J_{\text{net,a}} = J_{\text{mw,back}} + J_{\text{mw,hyd}} - J_{\text{mw,EOD}}, \quad (6)$$

$$J_{\text{net,c}} = \frac{I}{2F} + J_{\text{mw,EOD}} - J_{\text{mw,back}} - J_{\text{mw,hyd}}, \quad (7)$$

$$J_{\text{mw,EOD}} = \frac{n_d I}{F}, \quad (8)$$

$$J_{\text{mw,back}} = \frac{D_m \rho_{\text{dry}} (\lambda_{\text{ccl}} - \lambda_{\text{acl}})}{E_w \delta_m}, \quad (9)$$

$$J_{\text{mw,hyd}} = \frac{\rho_{\text{liq}} K_m (P_{\text{liq,ccl}} - P_{\text{liq,acl}})}{M_{\text{liq}} \mu_{\text{liq}} \delta_m}. \quad (10)$$

式中: n_d 表示电渗拖拽系数; D_m 表示膜内水的扩散系数; λ_{acl} 表示阳极催化层与膜界面处的水含量,定义为1个带电结点(SO_3H^+)可以携带水分子的数量; $P_{\text{liq,acl}}$ 表示阳极催化层与膜界面处的液体水的压力; λ_{ccl} 表示阴极催化层与膜界面处的水含量; $P_{\text{liq,ccl}}$ 表示阴极催化层与膜界面处的液体水的压力; K_m 表示膜内液态水的渗透率; ρ_{dry} 表示干态膜密度; E_w 表示膜的当量质量; μ_{liq} 表示液态水的动力黏度; δ_m 表示膜厚度; ρ_{liq} 表示液态水密度; M_{liq} 表示液态水摩尔质量。

液态水传输通量 J_{liq} 为^[12]

$$J_{\text{liq}} = J_{\text{net}} - J_{\text{evap}} q. \quad (11)$$

式中: J_{net} 表示催化层中水的生成量; J_{evap} 表示从流道到电极表面的水蒸气对流传质通量^[12]; q 表示切换函数,用于区分稳态下生成水相变形式^[12]。

根据达西定律计算得到液态水传输通量^[17]:

$$J_{\text{liq}} = \frac{-2\rho_{\text{liq}} K_{j-k}^{\text{eff}} (P_{\text{liq},j} - P_{\text{liq},k})}{M_{\text{liq}} \mu_{\text{liq}} (\delta_j + \delta_k)}. \quad (12)$$

式中: j 表示电池中GDL、MPL、CL层; K_{j-k}^{eff} 表示不同层间的液态水有效渗透率; j =GDL, MPL, CL; k =GDL, MPL, CL, $j \neq k$; δ_j 和 δ_k 分别为层 j 和 k 的厚度。

根据液压压力计算出毛细压力 P_c ,带入Leverett-J方程计算得到液态水饱和度 s ,该参数表征了液态水在孔隙中的体积分数^[17]:

$$P_{c,j} = P_{g,j} - P_{\text{liq},j}; \quad (13)$$

$$P_{c,j} = \begin{cases} \sigma_{\text{liq}} \cos \theta_j \left(\frac{\varepsilon_j}{K_{\text{liq},j}} \right)^{0.5} \left[1.42(1 - s_{\text{liq}}^j) - 2.12(1 - s_{\text{liq}}^j)^2 + 1.26(1 - s_{\text{liq}}^j)^3 \right], & \theta_j \leq 90^\circ; \\ \sigma_{\text{liq}} \cos \theta_j \left(\frac{\varepsilon_j}{K_{\text{liq},j}} \right)^{0.5} (1.42s_{\text{liq}}^j - 2.12s_{\text{liq}}^j{}^2 + 1.26s_{\text{liq}}^j{}^3), & \theta_j > 90^\circ. \end{cases} \quad (14)$$

式中: θ_j 表示多孔介质层 j 的壁面接触角, ($^\circ$); σ_{liq} 表示液体表面张力系数, N/m; $P_{g,j}$ 表示多孔介质层 j 的混合气体压力, Pa; s_{liq}^j 表示层 j 内的液态水饱和度; $K_{\text{liq},j}$ 表示液态水渗透率, m^2 ; $P_{c,j}$ 表示层 j 的毛细压力, Pa。

1.1.4 热量传输

温度根据能量守恒方程计算得出^[17]

$$\frac{dT_j}{dt} = \frac{S_{T,j} + \phi_{T,j}}{(\rho C_p)_{j}^{\text{eff}} \delta_j} \quad (15)$$

式中: $S_{T,j}$ 、 $\phi_{T,j}$ 分别表示 j 层的热源项和热量通量; T_j 表示层 j 的温度; δ_j 表示层 j 的厚度。有效体积热容 $(\rho C_p)_{j}^{\text{eff}}$ 根据下式计算得出^[17]

$$(\rho C_p)_{j}^{\text{eff}} = \varepsilon_j [s_{\text{liq}}^j (\rho C_p)_{\text{liq}} + (1 - s_{\text{liq}}^j) (\rho C_p)_{\text{g}}] + \omega_j (\rho C_p)_{\text{m}} + (1 - \varepsilon_j - \omega_j) (\rho C_p)_{\text{s}} \quad (16)$$

式中: $(\rho C_p)_{\text{liq}}$ 、 $(\rho C_p)_{\text{g}}$ 、 $(\rho C_p)_{\text{s}}$ 、 $(\rho C_p)_{\text{m}}$ 分别表示液态水、气体、固体电极、电解质的体积热容; ω_j 表示层 j 的电解质体积分数。

热量通量表示为^[17]

$$\phi_{T,j-k} = 2K_{j-k}^{\text{eff}} \frac{(T_j - T_k)}{0.5(\delta_j + \delta_k)} \quad (17)$$

式中, K_{j-k}^{eff} 表示 j 层与 k 层间的有效导热系数。

热源项表示为^[17]

$$S_{T,j} = \begin{cases} S_{T,p} + S_{T,r} + S_{T,c} & \text{CL;} \\ S_{T,p} & \text{PEM;} \\ S_{T,c} & \text{GDL和MPL。} \end{cases} = \begin{cases} \frac{I^2}{\sigma_{s,j}^{\text{eff}}} + \frac{I^2}{\sigma_{m,cl}^{\text{eff}}} + \frac{I\eta_j}{\delta_{cl}} - \frac{IT\Delta S_j}{2F\delta_{cl}}, \\ \frac{I^2}{\sigma_m}, \\ \frac{I^2}{\sigma_{s,j}^{\text{eff}}}, \end{cases} \quad (18)$$

式中: $S_{T,p}$ 、 $S_{T,r}$ 、 $S_{T,c}$ 分别表示质子在电解质内传导、电化学反应、电子在多孔介质内传导等因素的对应热源项^[16]; $\sigma_{m,cl}^{\text{eff}}$ 、 $\sigma_{s,j}^{\text{eff}}$ 、 σ_m 分别表示催化层的有效质子电导率、层 j 的有效电子电导率、膜的离子电导率; δ_{cl} 表示催化层厚度; η_j 为活化极化电动势; ΔS_j 为反应熵变。

1.1.5 电化学

燃料电池的输出电压 V_{out} 为^[12]

$$V_{\text{out}} = E_{\text{nerst}} - \eta_{\text{ohm},c} - \eta_{\text{ohm},ion} - \eta_{\text{act},a} - \eta_{\text{act},c} \quad (19)$$

式中:能斯特方程 E_{nerst} 表示非标准态下的可逆电压; $\eta_{\text{ohm},c}$ 、 $\eta_{\text{ohm},ion}$ 分别表示电子和离子的欧姆损失; $\eta_{\text{act},a}$ 、 $\eta_{\text{act},c}$ 分别表示阳极和阴极催化层内反应动力学造成的活化损失。

E_{nerst} 表示为^[12]

$$E_{\text{nerst}} = E_0 + \frac{\Delta S_0}{2F} (T_{\text{cl}} - T_0) + \frac{RT_{\text{cl}}}{2F} \left[\ln \left(\frac{P_{\text{H}_2, \text{acl}}}{P_0} \right) + 0.5 \ln \left(\frac{P_{\text{O}_2, \text{ccl}}}{P_0} \right) \right] \quad (20)$$

式中: E_0 表示可逆电压; R 表示通用气体常数; ΔS_0 表示反应熵变; T_0 表示标准态温度298.15 K; T_{cl} 表示催化层温度; P_0 表示标准态压力,101 325 Pa; $P_{\text{H}_2, \text{acl}}$ 、 $P_{\text{O}_2, \text{ccl}}$ 分别表示氢气和氧气在催化层中的气体分压。以此将传质损失引入到输出电压中^[12]。

欧姆损失是由离子和电子传导阻力导致的,根据欧姆定律计算得出^[17]

$$\eta_{\text{ohm},c} + \eta_{\text{ohm},ion} = 2I \left(\frac{d_{\text{bp}}}{\sigma_{s, \text{bp}}} + \sum \frac{\delta_j}{\sigma_{s,j}^{\text{eff}}} \right) + I \left(\frac{2\delta_{\text{cl}}}{k_{\text{ion}, \text{cl}}^{\text{eff}}} + \frac{\delta_m}{\sigma_m} \right) \quad (21)$$

式中: d_{bp} 表示双极板厚度; $\sigma_{s, \text{bp}}$ 表示双极板的固有电子电导率; $k_{\text{ion}, \text{cl}}^{\text{eff}}$ 表示有效离子电导率。

膜的离子电导率 σ_m 为^[17]

$$\sigma_m = (0.5139\lambda - 0.326) \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303.15} - \frac{1}{T_{\text{mem}}} \right) \right] \quad (22)$$

式中: λ 表示水含量,等于平衡态水含量 λ_{eq} ; T_{mem} 为膜的温度, K。

平衡态水含量 λ_{eq} 由水活度 a 决定^[17]

$$\lambda_{\text{eq}} = \begin{cases} 0.043 + 17.81a - 39.85a^2 + 36a^3, & a < 1; \\ 14 + 1.4(a - 1), & a \geq 1. \end{cases} \quad (23)$$

$$a = \frac{P_{\text{vap,cl}}}{P_{\text{sat}}} + 2S_{\text{liq}}^{\text{cl}} \quad (24)$$

式中： P_{vap} 表示水蒸气分压； P_{sat} 表示饱和水蒸气压力； $S_{\text{liq}}^{\text{cl}}$ 为催化层的液态水饱和度。

活化损失是为了产生正向净反应速率由反应动力学造成的电压损失，其等于催化层电子电势与离子电势之差。阴极与阳极的活化损失公式推导过程与解析解参见文献[18]。

1.2 边界条件

流道模型以温度、压力、相对湿度、气体组分和质量流量等参数为输入，采用第一类边界条件根据热力学特性进行计算^[15]。各物理量在交界面的传输通量采用第二类边界条件，如图 1 所示。为方便模型对比，极板边界的温度为恒定值 T_0 。假定阳极 GDL 层与流道界面处的液态水饱和度为 0，根据 Young-Laplace 方程计算得到阴极界面处的毛细压力^[16]

$$P_c = \frac{2\sigma_{\text{liq}} \cos \theta}{r}, \quad (25)$$

式中： θ 为有效表面接触角； r 为毛细管半径； σ_{liq} 表示液体表面张力系数。根据毛细压力，基于式(14)得出阴极液态水饱和度边界值为 0.04。

1.3 模型结构框架及求解方法

一维 PEMFC 模型的结构框架，如图 2 所示。为将控制方程中的导数换成离散数值，在计算域上对控制方程进行离散化。以时间 t 为自变量的常微分方程由偏微分方程转换形成，如式(15)。以 x 为自变量的常微分方程采用有限差分方法进行求解^[7]，如式(3)。

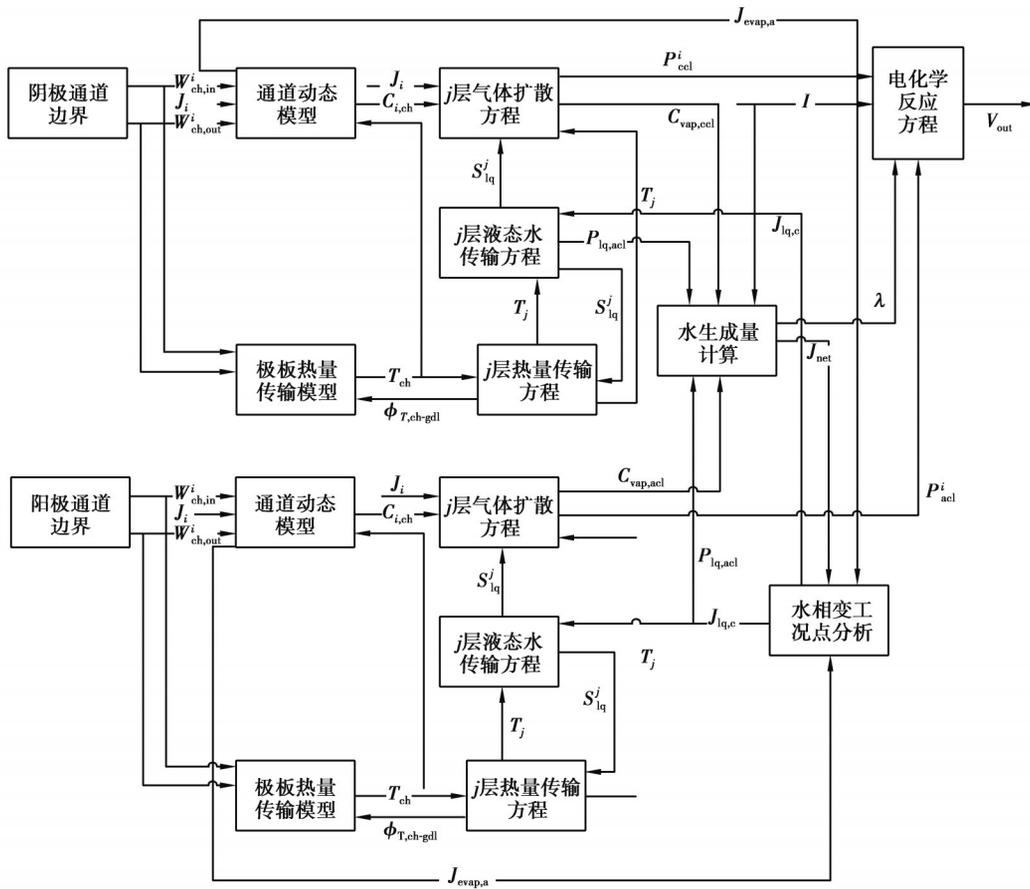


图 2 燃料电池 Simulink 模型

Fig. 2 Simulink model of the PEMFC

1.4 模型验证

电池输出电压特性,如图 3 所示。在相同工况与参数条件下,本文所建立的燃料电池模型的仿真结果与文献[12]中实验结果的不确定性系数 R^2 为 0.996 4,证明了燃料电池模型的可行性和准确性。

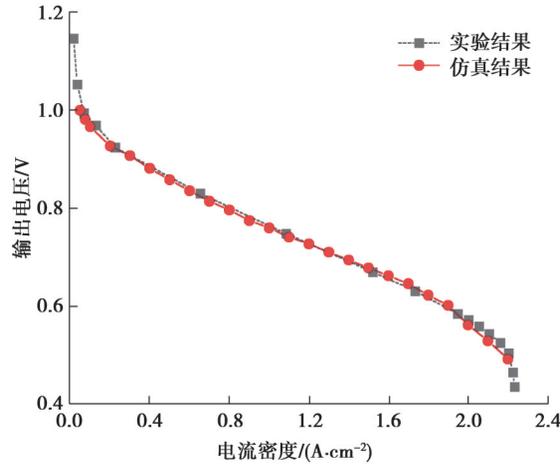


图 3 电池输出电压特性

Fig. 3 Characteristics of the output voltage

燃料电池的结构参数与操作条件如表 1 所示。根据试验数据,首先基于元效应法得出不确定参数的显著性排序,然后根据图解法确定参数辨识的输入参数,最终基于(adaptive genetic algorithm, AGA)进行模型参数辨识。燃料电池的物性与电学参数如表 2 所示。图 4 为极化曲线试验结果和仿真结果。结果表明,一维模型具有良好的预测精度,确定性系数 R^2 为 0.996 1。

表 1 结构参数与操作条件

Table 1 Structural parameters and operating conditions

| 参数 | 符号及单位 | 取值 | 参数 | 符号及单位 | 取值 |
|---------|-----------------|-------------------|----------|-------------------------------------------------------------------|-------|
| 活性面积 | A/cm^2 | 282 | 阳极进气相对湿度 | $H_{r,a}$ | 0.4 |
| 单电池片数 | N | 300 | 阴极进气相对湿度 | $H_{r,c}$ | 0.4 |
| 阳极进气压力 | P_a/Pa | 1.5×10^5 | 通道温度 | T_{ch}/K | 353 |
| 阴极进气压力 | P_c/Pa | 1.3×10^5 | 阴极通道体积 | V_c/m^3 | 0.010 |
| 阳极化学计量比 | $S_{t,a}$ | 2.0 | 阳极通道体积 | V_a/m^3 | 0.005 |
| 阴极化学计量比 | $S_{t,c}$ | 1.6 | 阴极出口流量系数 | $K_{ch,out}/(\text{mg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$ | 2.177 |

表 2 物性与电学参数

Table 2 Physical properties and electrochemical parameters

| 参数 | 符号及单位 | 取值 | 参数 | 符号及单位 | 取值 |
|-------------|-----------------------------------------------|--------|----------|-----------------------------------------------|-------|
| 气体扩散层液态水渗透率 | $K_{gd}/\mu\text{m}^2$ | 10.00 | 气体扩散层孔隙率 | ϵ_{gd} | 0.539 |
| 微孔层液态水渗透率 | $K_{mpl}/\mu\text{m}^2$ | 1.00 | 微孔层孔隙率 | ϵ_{mpl} | 0.400 |
| 催化层液态水渗透率 | $K_{cl}/\mu\text{m}^2$ | 0.10 | 催化层孔隙率 | ϵ_{cl} | 0.300 |
| 膜液态水渗透率 | K_m/nm^2 | 0.02 | 气体扩散层厚度 | $\delta_{gd}/\mu\text{m}$ | 109.6 |
| 通道层接触角 | $\theta_{ch}/(^{\circ})$ | 130 | 微孔层厚度 | $\delta_{mpl}/\mu\text{m}$ | 40.0 |
| 气体扩散层接触角 | $\theta_{gd}/(^{\circ})$ | 120 | 催化层厚度 | $\delta_{cl}/\mu\text{m}$ | 10.0 |
| 微孔层接触角 | $\theta_{mpl}/(^{\circ})$ | 110 | 膜厚度 | $\delta_m/\mu\text{m}$ | 36.9 |
| 催化层接触角 | $\theta_{cl}/(^{\circ})$ | 95 | 舍伍德系数 | Sh | 4.86 |
| 氢气参考扩散系数 | $D_{0,H_2}/(\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ | 105.50 | 氧气参考扩散系数 | $D_{0,O_2}/(\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ | 26.52 |

续表2

| 参数 | 符号及单位 | 取值 | 参数 | 符号及单位 | 取值 |
|------------------------|---------------------------------------------------------------|--------|-----------|---------------------------------------------------------------|-------|
| 氢气参考浓度 | $C_{0,H_2}/(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$ | 41 | 氧气参考浓度 | $C_{0,O_2}/(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$ | 41 |
| 阳极传输系数 | α_a | 0.4 | 阴极传输系数 | α_c | 0.3 |
| 极板热导率 | $K_{bp}/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{k}^{-1})$ | 20.00 | 基质热导率 | $K_s/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{k}^{-1})$ | 1.00 |
| 电解质热导率 | $K_m/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{k}^{-1})$ | 0.95 | 膜当量质量 | E_w | 1.1 |
| 阳极电解质体积分数 | ω_a | 0.3 | 阴极电解质体积分数 | ω_c | 0.3 |
| 阳极气体热导率 | $K_{g,a}/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{k}^{-1})$ | 0.170 | 阴极气体热导率 | $K_{g,c}/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{k}^{-1})$ | 0.024 |
| 干态膜密度 | $\rho_m/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$ | 1 980 | 气体扩散层热容 | $C_{p,gdl}/(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{k}^{-1})$ | 568 |
| 微孔层热容 | $C_{p,mpl}/(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{k}^{-1})$ | 568 | 催化层热容 | $C_{p,cl}/(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{k}^{-1})$ | 3 300 |
| 膜热容 | $C_{p,m}/(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{k}^{-1})$ | 833 | 极板电导率 | $\sigma_{s,bp}/(\text{S}\cdot\text{m}^{-1})$ | 5 000 |
| 基质电导率 | $\sigma_s/(\text{S}\cdot\text{m}^{-1})$ | 20 000 | 反应熵变 | $\Delta S_0/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{k}^{-1})$ | 163.3 |
| 阳极反应熵变 ^[17] | $\Delta S_a/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{k}^{-1})$ | 130.68 | 阴极反应熵变 | $\Delta S_c/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{k}^{-1})$ | 32.55 |

为更好地实现在动态工况下的燃料电池高精度控制,对比某非标定工况下的拉载试验数据,分析了模型输出电压的瞬态响应特性。负载电流与输出电压的变化情况如图5所示。温度和压力等燃料电池运行条件随工况的变化如图6所示。结果表明,输出电压的平均相对误差(mean relative error, MAE)^[3]和最大相对误差分别为1.61%和4.50%,表明一维模型具有较好的瞬态准确性。随着工况运行条件的变化,该模型输出电压表现出了相似的过冲现象,但过冲程度偏小,其原因是:针对非标定工况,模型存在稳态预测误差;由于流量传感器布置在空压机的进口处,电堆进口流量的动态响应特性不可避免地受到辅助部件的影响;阴极水淹是引起过冲现象的重要因素^[7],然而模型忽略了电解质吸放水等动态过程,无法准确预测瞬态工况下的阴极水淹现象。

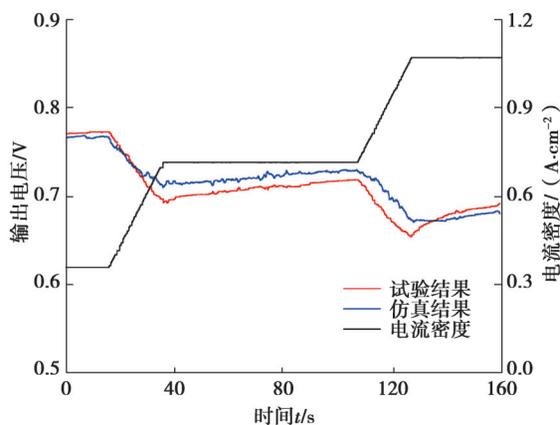


图5 负载电流与输出电压

Fig. 5 The load current and the output voltage

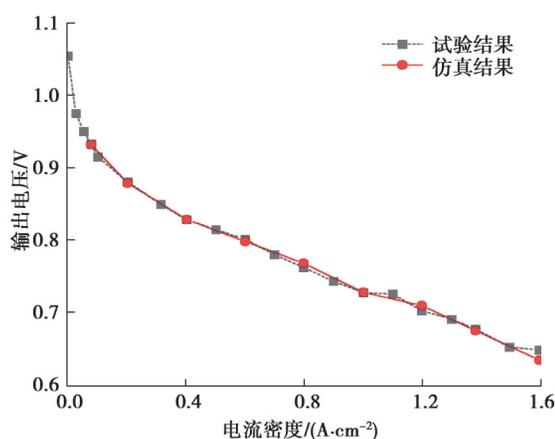


图4 极化曲线实验验证

Fig. 4 Experimental verification of polarization curves

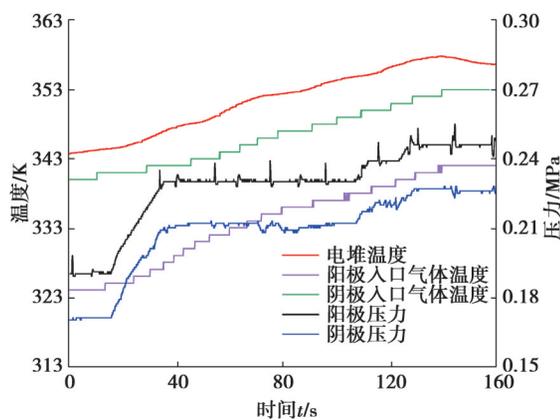


图6 电堆运行条件随工况的变化

Fig. 6 Variation of stack operating conditions with operating conditions

2 仿真分析

2.1 电流密度对性能的影响

不同电流密度下电池内部物理量的分布特性如图7所示。在相同工况与参数条件下,该模型的水热分布趋势与文献[12]基本一致,证明了该模型具备反映内部物理量分布特性的能力。

由图7(a)可知,电流密度越大,电池内部温度越高;在相同电流密度下,电池不同区域的温度不同;由于欧姆损失较大且主要发生在质子交换膜中,PEM层温度普遍最高。由图7(b)可知,由于电池各层间物性参数存在差异,液态水饱和度的变化趋势并不是单调的;随着电流密度的增大,电渗拖拽效应增强,更多的液态水传输到阴极,阴极液态水饱和度增大。由图7(c)(d)可知,随着电流密度的增大,电池内部气体浓度减小;由于气体扩散通量增加,流道与催化层气体浓度之间的差值增大,传质损失更显著。

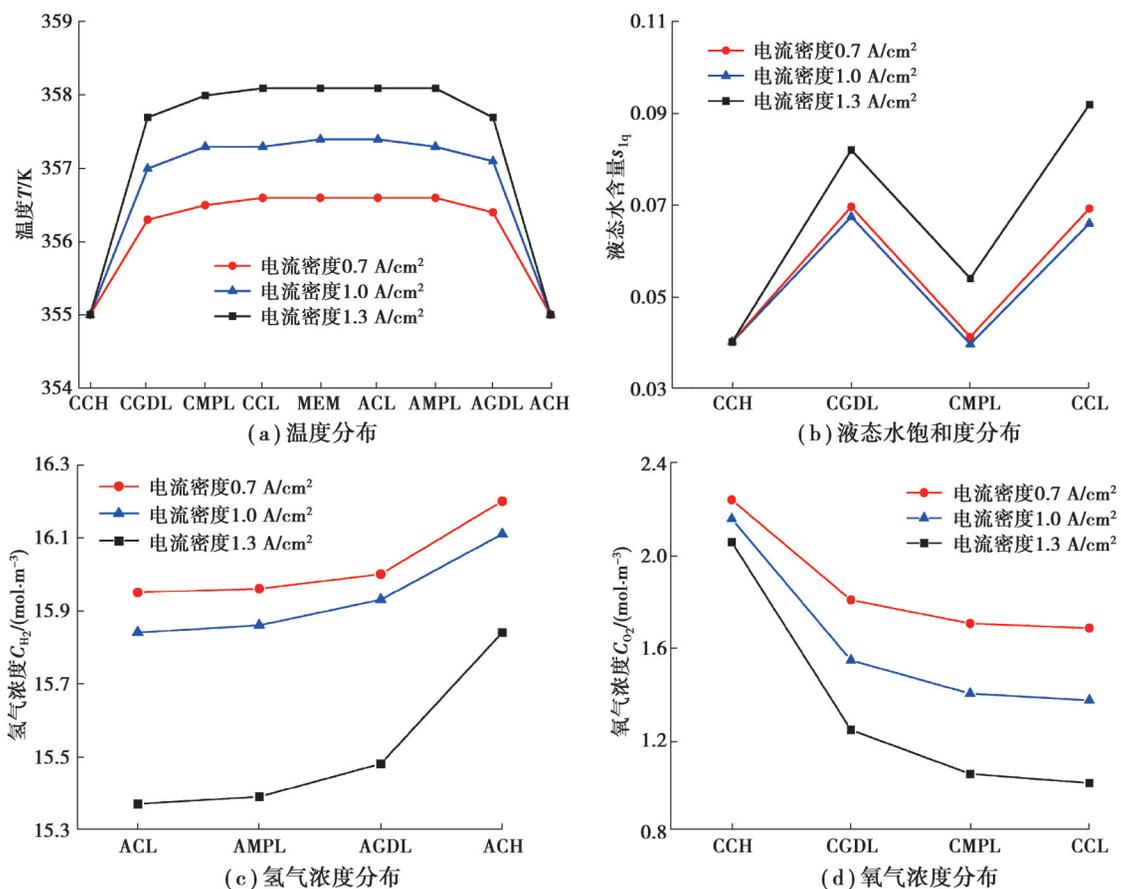


图7 不同电流密度下电池气体浓度及水热分布特性

Fig. 7 Gas concentration and hydrothermal distribution characteristics of battery under different current densities

2.2 模型参数对性能的影响

结构和电化学参数对极化曲线的影响如图8所示。在相同工况与参数条件下,电解质体积分数、阴极参考反应速率、膜厚度对极化曲线的影响规律与文献[12]基本相同,说明该模型能够反映模型参数对电堆性能的影响。

由图8(a)可知,与中低电流密度相比,高电流密度下电解质体积分数对性能的影响更大;电解质体积分数增大到一定程度后,该参数对极化曲线的影响变得越来越小;增大电解质体积分数,质子电导率提高,输出性能提升。由图8(b)可知,增大参考反应速率,输出电压增大,且不同电流密度下输出电压的变化量基本一致,说明该参数对性能的影响不随电流密度的增大而增大。图8(c)表明,随着膜厚的增大,输出电压迅速下降。图8(d)显示,只有在高电流密度下,GDL孔隙率对性能的影响才明显,其原因是:当电流密度较大时,催

化层水淹现象明显,增大孔隙率有利于液态水排出。

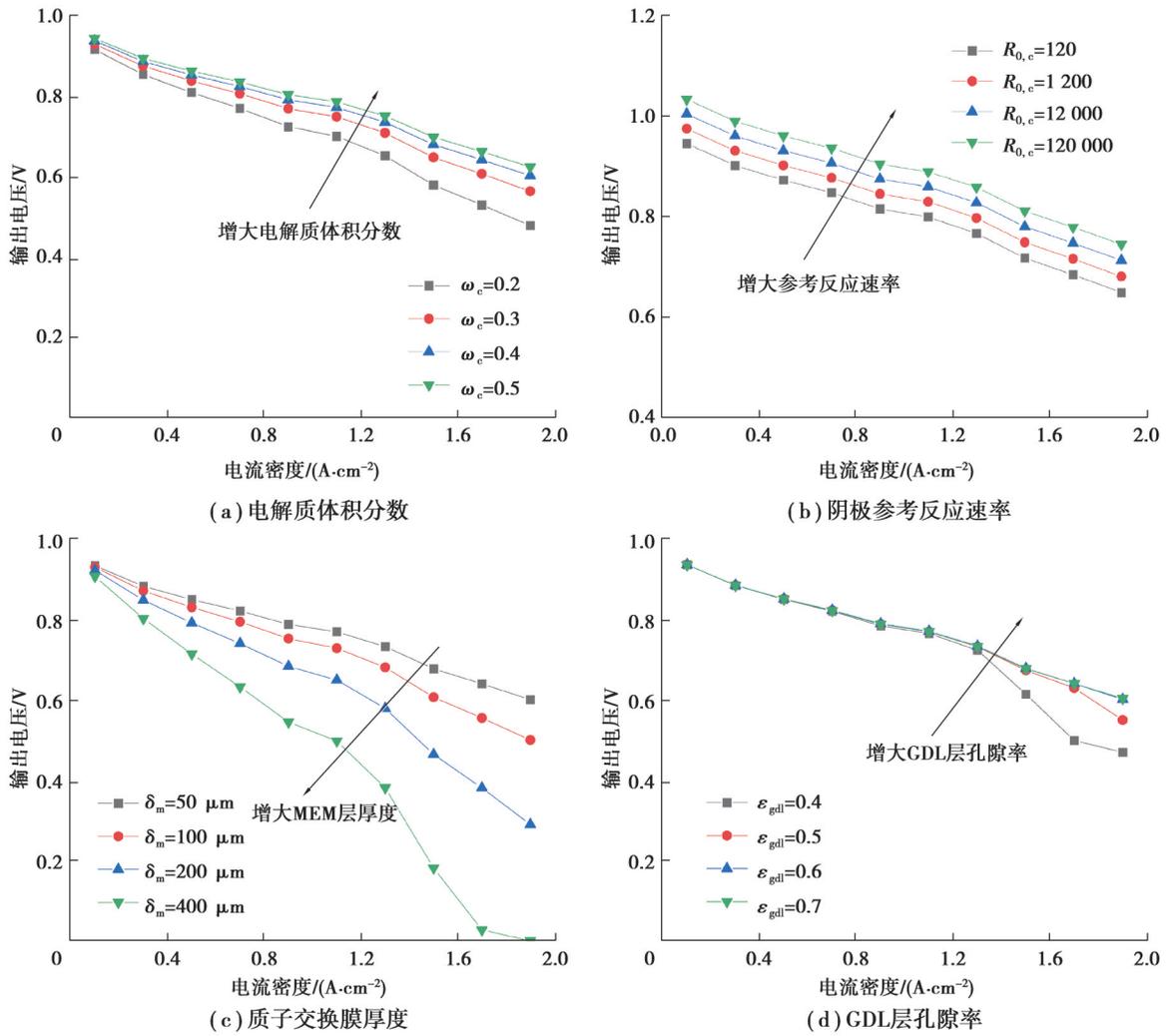


图8 模型参数对极化曲线的影响

Fig. 8 Impact of model parameters on polarization curves

2.3 操作条件对性能的影响

操作条件对极化曲线的影响如图9所示。在相同工况与参数条件下,进气压力和湿度对极化曲线的影响规律与文献[19]近似,说明该模型能够预测更复杂环境条件下的电池性能。

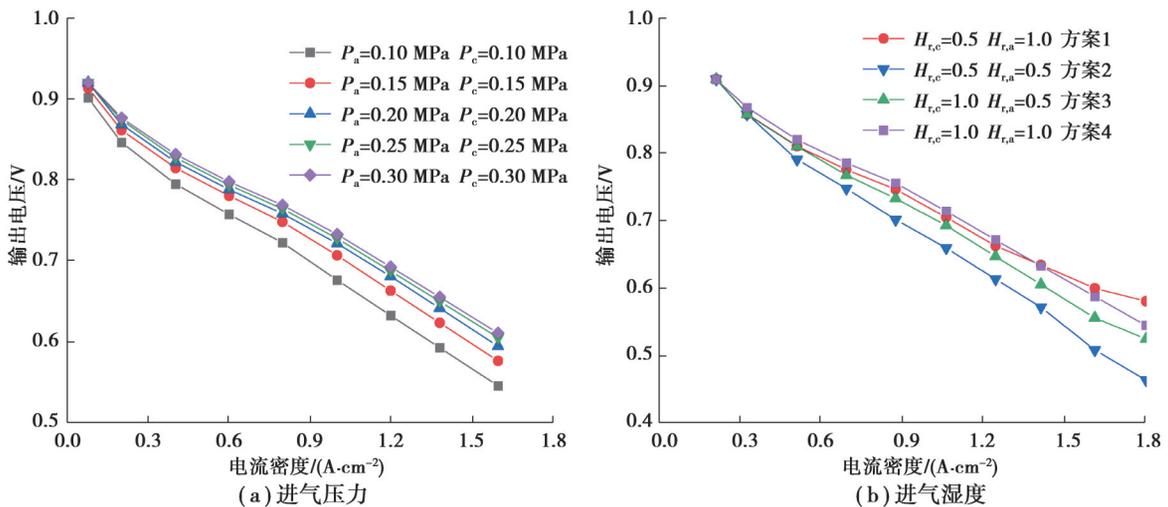


图9 操作条件对极化曲线的影响

Fig. 9 Impact of operating conditions on polarization curves

由图9(a)可知,随着进气压力增大,输出电压增大,其原因是:增大进气压力,反应气体浓度升高。由图9(b)可知,与方案4相比,方案1在高电流密度下输出性能有所提升,其原因是:当电流密度较高时,液态水生成量较多,进气充分加湿不利于液态水的排出,同时增大传质损失。对比方案3和方案4,当阴极充分加湿时,提高阳极进气湿度,输出电压增大;随着电流密度增大,浓差扩散效应增强,湿度对性能的改善程度降低。

3 模型对比分析

具有分布式特性的集总参数模型是以后控制导向模型的发展趋势^[1],然而很多文献只针对模型的极化曲线进行验证^[8-10],无法充分体现电池内部参数的分布特性及模型瞬态性能。为证明一维模型的性能优势,分析了电流阶跃输入下集总参数模型和一维模型的瞬态响应性能。模型输入条件与表1相同。

集总参数模型大多以Pukrushpan等^[15]提出的等温模型为基础,将动态流道模型与稳态电压模型相结合。为确保模型对比分析的可信度,集总参数模型与一维模型采用相同的物理参数进行仿真,主要包括流道体积、膜厚度、膜当量质量等参数。除物理参数外,集总参数模型的电渗拖拽系数、膜内水扩散系数、质子电导率、水活度、能斯特电压等计算公式均与一维模型保持一致。由于集总参数模型不具有多孔电极结构,所以标定参数只涉及电化学参数,其标定流程如下:通过稳态仿真试验,获取集总参数模型中电化学模块的输入参数。根据目标输出电压,基于拟合工具箱回归电化学参数。

负载电流、输出电压和目标电压的响应曲线如图10所示。由图10可知,对比集总参数模型,一维模型的确定性系数 R^2 提高了0.15,具有更好的电压预测精度;一维模型考虑了气体扩散和相变过程,在瞬态响应中表现出了更长时间的响应迟滞。当步长为1 ms时,采用Matlab ODE4算法对该工况下的集总参数模型与一维模型进行求解,对应的CPU执行时间分别为2.576 s与9.592 s。仿真主要硬件配置如下:Core i7-9750H CPU, 2.59 GHz, 16G RAM。

流道相对湿度的响应曲线如图11所示。结果表明,在相同进气条件下,相比集总参数模型,一维模型阴极相对湿度偏小,其原因是:由图2可知,在求解水蒸气扩散通量时阴极的气液两相流状态存在代数环问题,限制了流道相对湿度趋近于1。

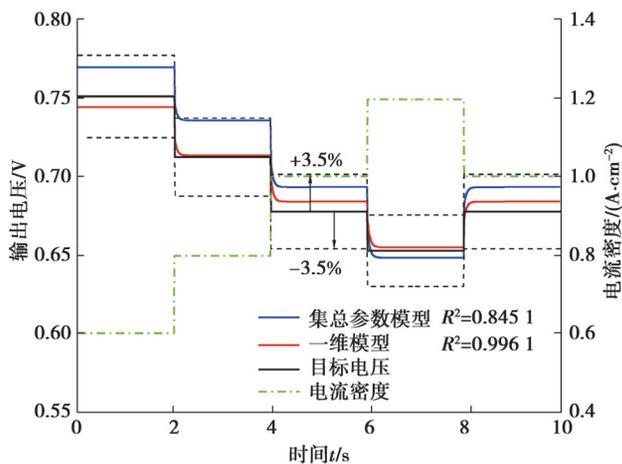


图10 负载电流与输出电压

Fig. 10 Load current and output voltage

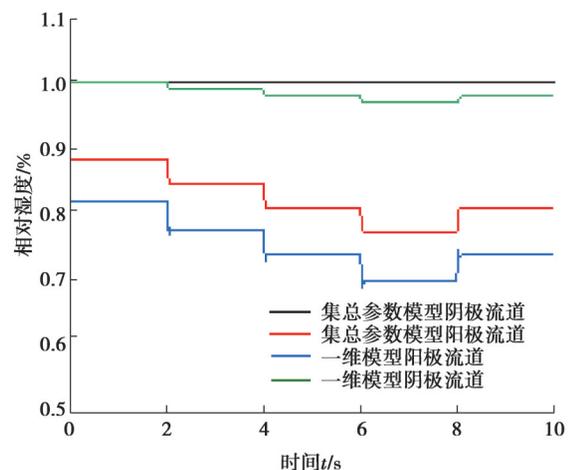


图11 相对湿度

Fig. 11 Relative humidity

一维模型催化层相对湿度的响应曲线如图12所示。结果表明,相比于流道,催化层的相对湿度更大,接近于集总参数模型流道湿度。膜水含量的响应曲线如图13所示。相比于一维模型,集总参数模型忽略液态水饱和度对水活度的影响,膜水含量较低。较低的膜含水量会导致质子电导率较低,欧姆损失增大,产热量增大。

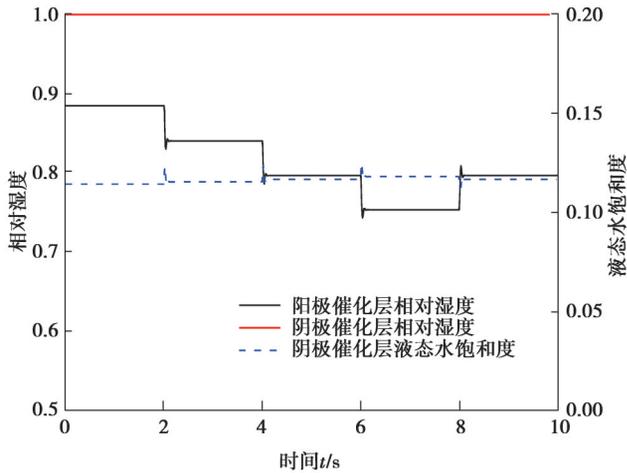


图12 催化层的相对湿度和液态水饱和度

Fig. 12 Relative humidity and liquid water saturation of the catalytic layer

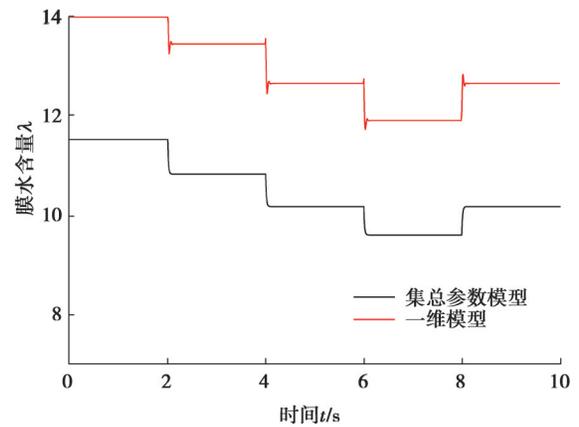


图13 膜水含量

Fig. 13 Membrane water content

电渗拖拽传输通量的响应曲线如图14所示。浓差扩散和液压渗透传输通量的响应曲线如图15所示。结果表明,由于膜内水扩散系数及电渗拖拽系数与水含量密切相关,一维模型对应的水传输通量更大。与集总参数模型相比,一维模型的电渗拖拽效应更显著,导致更多的水从阳极迁移到阴极,阳极相对湿度较低。

综上所述,集总参数模型存在高估阳极流道湿度、低估膜水含量的局限性,且未考虑两相流问题,忽略了液态水对催化层气体浓度的影响。与集总参数模型相比,一维模型考虑了更全面的系统变量耦合关系,有利于实现更完善的系统瞬态仿真模拟,具有更强的工程实用性。

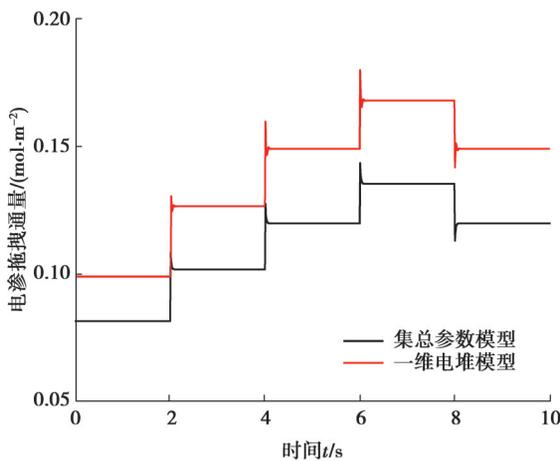


图14 电渗拖拽传输通量

Fig. 14 Electroosmotic drag transport fluxes

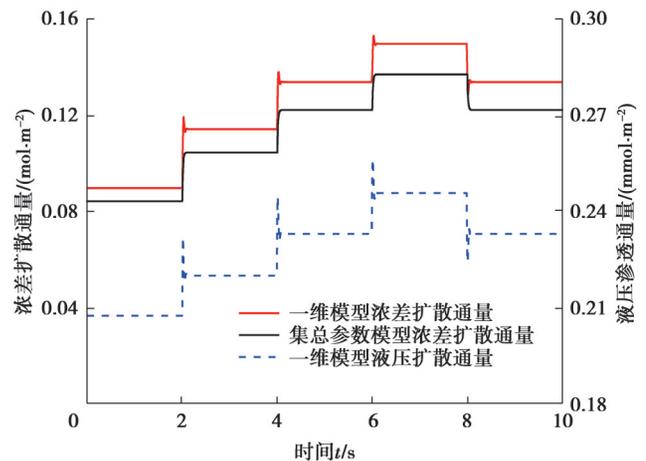


图15 浓差扩散与液压渗透传输通量

Fig. 15 Concentration diffusion and hydraulic osmotic transport fluxes

4 结论

1) 本研究中建立了面向控制的一维非等温两相流燃料电池模型,考虑了流道内气体瞬态效应、电池内部水相变,分析了不同电流密度对内部水热分布的影响,讨论了模型参数、操作条件对电池输出电压的影响。该模型能够反映燃料电池内部气体浓度、水热分布特性,体现电解质体积分数、参考反应速率、膜厚度、GDL层孔隙率等结构和电化学参数对系统性能的影响,预测不同压力和进气湿度下的电池性能,可为燃料电池系统层面的模型优化及控制策略设计提供可靠依据。

2) 对比非标定工况下的燃料电池加载试验数据,该模型具有较高的瞬态预测精度,而且输出电压可以表

现出相似的过冲现象。

3)与集总参数模型相比,所建立的燃料电池模型具有更高的电压预测精度,在瞬态响应中表现出更长时间的响应迟滞,能够考虑液态水对水活度的影响,改善集总参数模型存在低估膜水含量的局限性。

参考文献

- [1] 戴海峰,袁浩,鱼乐,等.质子交换膜燃料电池建模研究评述[J].同济大学学报(自然科学版),2020,48(6):880-889.
Dai H F, Yuan H, Yu L, et al. A review of modeling for proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of Tongji University (Natural Science), 2020, 48(6): 880-889.(in Chinese)
- [2] 陈睿,陆翌,裘鹏,等.基于PSIM的氢氧燃料电池仿真模型[J].电力科学与工程,2018,34(3):40-44.
Chen Q, Lu Y, Qiu P, et al. Simulation model of hydrogen oxygen fuel cell based on PSIM[J]. Electric Power Science and Engineering, 2018, 34(3): 40-44.(in Chinese)
- [3] Jung J H, Ahmed S, Enjeti P. PEM fuel cell stack model development for real-time simulation applications[J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics, 2011, 58(9): 4217-4231.
- [4] Azri M, Mubin A, Ibrahim Z, et al. Mathematical modelling for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)[J]. Journal of Theoretical and Applied Information Technology, 2016, 86(3): 409-419.
- [5] 胡鹏,曹广益,朱新坚.质子交换膜燃料电池集中参数建模与仿真[J].电源技术,2010,34(12):1252-1256.
Hu P, Cao G Y, Zhu X J. Lumped parameter modeling and simulation of proton exchange membrane fuel cell[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2010, 34(12): 1252-1256.(in Chinese)
- [6] 胡佳丽,赵春鹏,肖铎.水冷燃料电池空气供给系统建模与控制研究[J].太阳能学报,2021,42(9):428-433.
Hu J L, Zhao C P, Xiao D. Modeling and control analysis of water-cooled PEM fuel cell air supply system[J]. Acta Energiæ Solaris Sinica, 2021, 42(9):428-433. (in Chinese)
- [7] Loo K H, Wong K H, Tan S C, et al. Characterization of the dynamic response of proton exchange membrane fuel cells - A numerical study[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(21):11861-11877.
- [8] Abdin Z, Webb C J, Gray E M. PEM fuel cell model and simulation in Matlab-Simulink based on physical parameters[J]. Energy, 2016, 116: 1131-1144.
- [9] Lazar A L, Konradt S C, Rottengruber H. Open-source dynamic Matlab/Simulink 1D proton exchange membrane fuel cell model[J]. Energies, 2019, 12(18): 3478.
- [10] 杜新,马富存,王金龙.质子交换膜燃料电池的一维气体扩散模型研究[J].制造业自动化,2014,36(5):95-98.
Du X, Ma F C, Wang J L. Study on one-dimensional gas diffusion model of proton exchange membrane fuel cell[J]. Manufacturing Automation, 2014, 36(5): 95-98.(in Chinese)
- [11] Hu J M, Li J Q, Xu L F, et al. Analytical calculation and evaluation of water transport through a proton exchange membrane fuel cell based on a one-dimensional model[J]. Energy, 2016, 111: 869-883.
- [12] Jiang Y, Yang Z R, Jiao K, et al. Sensitivity analysis of uncertain parameters based on an improved proton exchange membrane fuel cell analytical model[J]. Energy Conversion and Management, 2018, 164: 639-654.
- [13] Springer T E. Polymer electrolyte fuel cell model[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1991, 138(8): 2334-2342.
- [14] Jiao K, Li X G. Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2011, 37(3): 221-291.
- [15] Pukrushpan J T, Stefanopoulou A G, Peng H. Control of fuel cell power systems[M]. London: Springer London, 2004: 31-53.
- [16] Vetter R, Schumacher J O. Free open reference implementation of a two-phase PEM fuel cell model[J]. Computer Physics Communications, 2019, 234: 223-234.
- [17] Wang B W, Wu K C, Yang Z R, et al. A quasi-2D transient model of proton exchange membrane fuel cell with anode recirculation[J]. Energy Conversion and Management, 2018, 171: 1463-1475.
- [18] Jiao K, Huo S, Zu M, et al. An analytical model for hydrogen alkaline anion exchange membrane fuel cell[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(8): 3300-3312.
- [19] 蒋杨.质子交换膜燃料电池解析建模及其参数敏感分析[D].天津:天津大学,2018.
Jiang Y. Analytical modeling of proton exchange membrane fuel cell and parameter sensitivity analysis[D]. Tianjin: Tianjin University, 2018. (in Chinese)

(编辑 吕建斌)