

清华大学

综合论文训练

题目：燃料电池单体组分空间分布测量
与评价

系 别：汽车工程系

专 业：车辆工程专业

姓 名：张解元

指导教师：徐梁飞 副教授

2018年6月25日

关于学位论文使用授权的说明

本人完全了解清华大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留学位论文的复印件，允许该论文被查阅和借阅；学校可以公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存该论文。

(涉密的学位论文在解密后应遵守此规定)

签 名：

张解元

导师签名：

徐海飞

日 期：

2018.6.25

中文摘要

车用质子交换膜燃料电池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)电堆由几百片大活性面积燃料电池单体组成。现有的商业化燃料电池测试系统只能对电堆的外部工作条件、电压、电流和交流阻抗等集总参数进行测量，数值模型又存在计算量大、标定困难等问题，两者均无法用于评估电堆工作时内部气体组分分布情况。本论文在课题组已有工作基础上，研究了基于台架实验和一维模型的大活性面积燃料电池单体组分分布评估方法。

论文首先升级了课题组自主开发的“多功能燃料电池电堆测试平台”。在燃料电池阴极、阳极入口和出口设计并安装了温湿度传感器，并将“燃料电池多通道多气体组分在线采样测试系统”与之整合，通过控制器局域网(Controller Area Network, CAN)通讯总线将新增传感器信息、原有台架测试信息和气体采样信息整合，形成统一数据平台。

之后，研究了沿质子传递方向的一维传质模型及其简化解析解。利用 Matlab 软件重新优化了一维稳态水分布的迭代求解算法，可以对气体流道、气体扩散层、质子交换膜、催化剂层等部分的水含量、水蒸气浓度、液态水饱和度等物理量进行计算。

最后，利用上述实验平台针对某燃料电池单体进行了测试：获得了阴阳两侧沿流道方向各十个采样点的多种气体分布情况；将测量得到的电压、电流、阴阳极出入口温湿度等信号作为模型输入，计算得到沿质子传递方向的水分布特性。

研究结果表明，升级后的实验台架以及改进后的一维模型相结合，可以完成大活性面积燃料电池单体组分分布评估。

关键词：质子交换膜燃料电池；一维模型；水传递；台架实验；气体采样

ABSTRACT

Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) stack consist of hundreds of large active-area fuel cells. Neither the existing commercial fuel cell test system nor the numerical model can be used to obtain the distribution of species inside the stack during operation. This paper studied the evaluation of composition distribution of a given single cell based on bench tests and one-dimensional.

The paper first upgraded the “Multifunctional Fuel Cell Stack Test Platform”. Humidity sensors have been designed and installed. The “fuel cell multi-channel multi-gas component sampling test system” is integrated.

Afterwards, a one-dimensional model along the proton transfer direction and its simplified analytical solution were studied. A Matlab-based iterative algorithm is proposed.

Finally, a single cell was tested using the above experimental platform, gas distribution at ten sampling points on both sides were obtained. Meanwhile, the measured variables were used as input of one-dimensional model, and the distribution of water along the direction of proton transfer is calculated.

The results of the study indicate that the upgraded experimental bench and the improved one-dimensional model can be used to complete the measurement of component distribution in large active area PEMFC single cell.

Keywords: PEMFC; one-dimensional model; water transport; test bench; gas sampling

目录

第1章 引言	1
1.1 课题背景及选题意义	1
1.2 研究现状	1
1.2.1 燃料电池单体内水传递机制与建模	1
1.2.2 燃料电池单体组分空间分布研究	8
1.3 研究内容与方法	9
第2章 燃料电池单体实验平台建设	10
2.1 实验平台总体架构	10
2.2 实验平台建设	10
2.2.1 测试平台简介	10
2.2.2 燃料电池单片安装与管路布置	11
2.2.3 传感器安装与调试	12
2.2.4 电子负载安装与调试	17
2.2.5 气体采样系统安装与调试	18
2.3 实验平台测试	20
2.3.1 电子负载标定与验证	20
2.3.2 极化曲线测试	22
2.3.3 气体采样实验测试	26
2.4 本章小结	27
第3章 质子交换膜燃料电池稳态一维水分布模型	28
3.1 气体流道内水传递模型	28
3.1.1 模型假设	28
3.1.2 模型数学描述	29
3.1.3 边界条件	31
3.2 气体扩散层内水传递模型	34
3.2.1 模型假设	34
3.2.2 气态水传递	36
3.2.3 液态水传递	37
3.2.4 边界条件	41
3.3 质子交换膜内水传递模型	45

3.3.1 模型假设.....	45
3.3.2 模型数学描述.....	45
3.3.3 边界条件.....	47
3.4 稳态一维水分布数值求解.....	48
3.5 本章小结.....	49
第 4 章 燃料电池单体组分空间分布测量实验.....	51
4.1 实验设计.....	51
4.2 实验结果.....	53
4.2.1 氧气分布.....	53
4.2.2 氢气分布.....	55
4.2.3 水分布.....	57
4.3 本章小结.....	59
第 5 章 总结与展望.....	60
5.1 论文工作总结.....	60
5.2 未来展望.....	61
插图索引.....	62
表格索引.....	64
参考文献.....	65
致 谢.....	68
声 明.....	69
附录 A 外文资料的书面翻译.....	70
附录 B 一维稳态水分布计算程序设计.....	86

第1章 引言

1.1 课题背景及选题意义

质子交换膜燃料电池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)，又称固体高分子电解质燃料电池 (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)，以其高功率密度、高效率、零排放和低温下快速启动的优势，被普遍认为具有广阔的发展前景，是下一代车用动力的发展方向之一。2017 年，包括本田、通用、丰田、雷克萨斯、奥迪、宝马、奔驰、现代在内的多家汽车企业均发布了其新一代燃料电池车，车型包括乘用车、卡车、SUV、跑车等^[1]。燃料电池自身机理、燃料电池发动机的控制与管理以及燃料电池车整车特性均得到了广泛的关注与研究。

与此同时，车用燃料电池的成本、寿命和性能仍然是限制燃料电池汽车进一步大规模产业化的关键问题。美国能源部在 2013 年发布的《Fuel Cell Technical Team Roadmap》中从功率密度、耐久性、电堆成本、系统成本和冷启动性能等五个方面明确指出了 2020 年商业化的车用燃料电池系统应该达到的技术指标^[2]。目前国际上处于领先水平的车用燃料电池技术在功率密度方面已经达到并超过该标准中提出的 $2.5 \text{ kW} \cdot \text{L}^{-1}$ ($2.0 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$)，如日本丰田生产的 Mirai 燃料电池汽车的电堆的功率密度达到 $3.1 \text{ kW} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[3]，但在寿命和成本方面距离 2020 年车用燃料电池的商用化的技术目标还存在着不小的差距。

车用燃料电池技术在成本和耐久性方面的局限性也意味着对不同工作条件下燃料电池内部机理与分布进行研究的重要性：实际运行中多种组分的不一致性分布，如：水淹、膜干、缺气等，会显著导致电池性能衰退，因此需要准确地在线辨识燃料电池的内部状态并优化控制附件系统使得燃料电池高效稳定工作。

1.2 研究现状

1.2.1 燃料电池单体内水传递机制与建模

由于质子交换膜燃料电池不同组成部分的材料及局部工作条件存在差异，

其水传递机制也各不相同。本小节对其进行归纳，同时给出描述各部分水传递机制的典型模型：

(1) 质子交换膜

膜的有效润湿对于降低 PEMFC 的欧姆极化损失十分关键，通常使用膜水含量 λ （每个 SO_3^- 基团携带的水分子个数）描述膜中水状态。根据 Jiao 等^[4]，膜中水传递主要有三种形式：扩散、电迁移和液压渗透。

扩散由膜两侧的浓度梯度引起。由于反应生成水在阴极催化剂层产生，导致阴极侧水多于阳极侧，因此扩散的方向通常为阴极向阳极。扩散系数对膜的湿润程度十分敏感，尽管菲克扩散系数与膜水含量的关系在不同经验公式中不尽相同，但较一致的规律是扩散系数的最大值出现在 $\lambda = 3$ 时。

电迁移效应也被称为“质子拖拽”，质子通常以水合氢离子（ H_3O^+ ）的形式从阳极向阴极运动，因而会携带一部分水。该部分水传递通量主要与电流密度及膜水含量有关。

液压渗透由阴阳极两侧压差推动，该部分水传递通量主要与膜水含量有关，原因是随水含量增大，膜介质的孔径增大。

除此之外，在质子交换膜和催化剂层还存在 Schroeder's Paradox，也反映了膜中水传递的一种特殊现象：即膜在水蒸气和液态水环境下达到平衡态时趋于不同的水含量。美国 Lawrence Berkeley 国家实验室的 Weber 等研究者对水在 Nafion 膜中的传输过程进行了持续性的研究。其于 2003 年首次提出了一种能够解释 Schroeder's Paradox 的膜物理模型，该模型描述了随水含量的增加膜发生的结构性改变以及两种不同的传输机制^[5]。

在该模型中，膜的结构为由疏水通道连接的(SO_3^-)离子簇，通道具有的不同属性取决于与膜边界接触的水的状态。如图 1.1 所示，当膜处于液态水平衡下，由于其具有足够的压力和能量来渗透和扩大通道，所以膜对水的吸收增加。相反，由于通道的疏水性，水蒸气没有足够的能量在通道中冷凝，因此它具有较低的含水量。这种相互作用导致的疏水通道的压缩与填充解释了 Schroeder's Paradox。

该模型还认为，当膜的一侧处于水蒸气平衡态而另一侧处于液态水平衡态时，两种水传输机制同时存在，因此，沿膜厚度方向水含量会呈现连续变化，从无液态水侧的 14 上升至有液态水侧的 22。

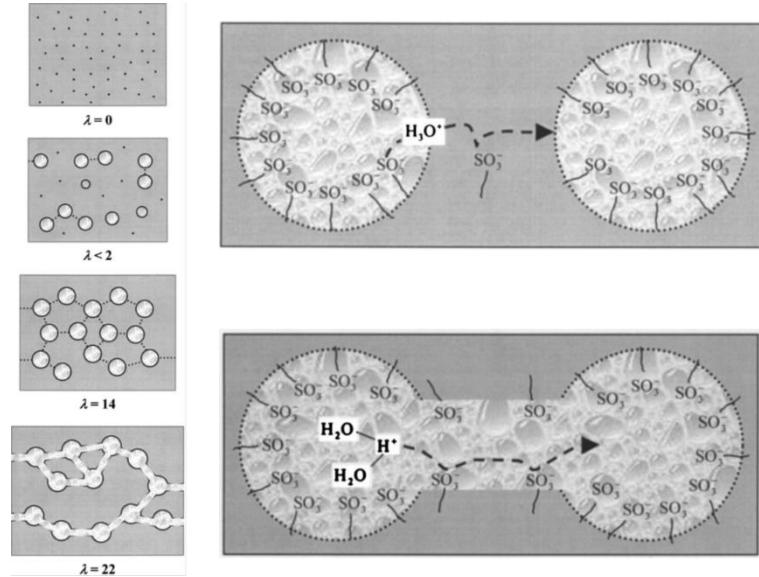


图 1.1 质子交换膜的两类水传输机制^[5]

在此基础上, Hwang 等^[6]于 2013 年通过 X 射线微断层摄影观测了多种情况下 Nafion 膜水含量的分布, 如图 1.2 所示。在一侧脱水(干氮气), 另一侧为液态水(以下用 LS 表示)的情况下, 膜水含量沿膜厚度方向从 2(脱水状态下膜平衡水含量)连续增加至 22(液态水浸润下平衡水含量), 此现象吻合上面提到的体制。但在一侧为饱和水蒸气(以下用 VS 表示), 另一侧为液态水时, 膜水含量一致为 22, 并非如之前的研究推测的从 14 逐渐增长到 22。

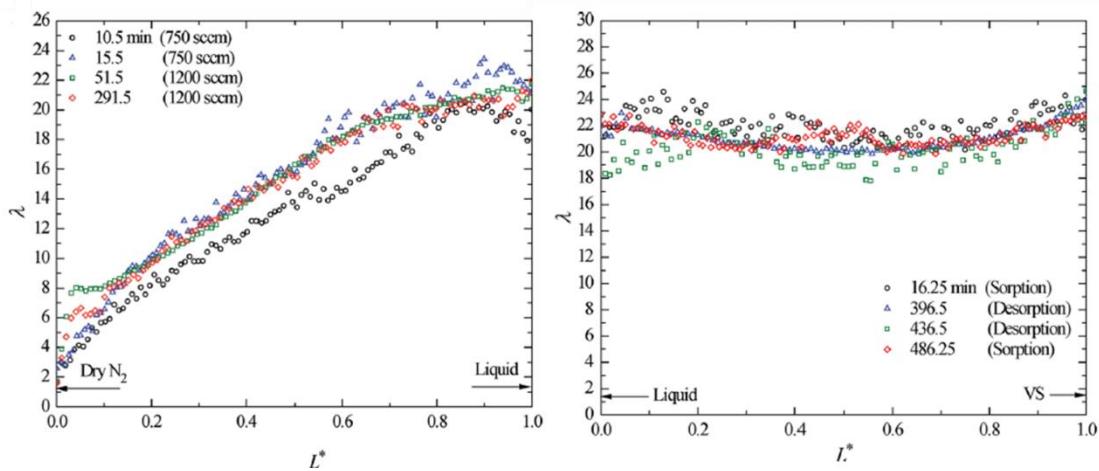


图 1.2 不同边界条件下膜内水含量分布^[6]

从Dry $N_2 - LS$ 组可以看出：与VS相比(Hwang等还观测了Dry $N_2 - VS$ 的动态吸水、脱水过程，其结果篇幅所限未在此列出)，LS边界达到稳定状态的时间更短，并且没有界面阻抗；LS边界附近水含量分布斜率较小，说明两种机制同时存在时，液态水的传输占主导地位。 $LS - VS$ 组的结果可以验证液态水传输占据主导地位。

此外还可以得出：液态水以相同的化学势从LS边界传递至VS边界；由于膜的部分亲水性，VS边界处也可能形成了一层液态水膜。

实际上，在该研究公布的补充实验中还包括了VS - 90%RH组，如图1.3所示。结果显示RH降低10%几乎未改变膜水含量的分布，这说明在90%RH侧仍然形成了液态水膜，而且液态水膜的成因中，水蒸气冷凝的贡献很小，主导因素为膜内足够的液态水传递通量。

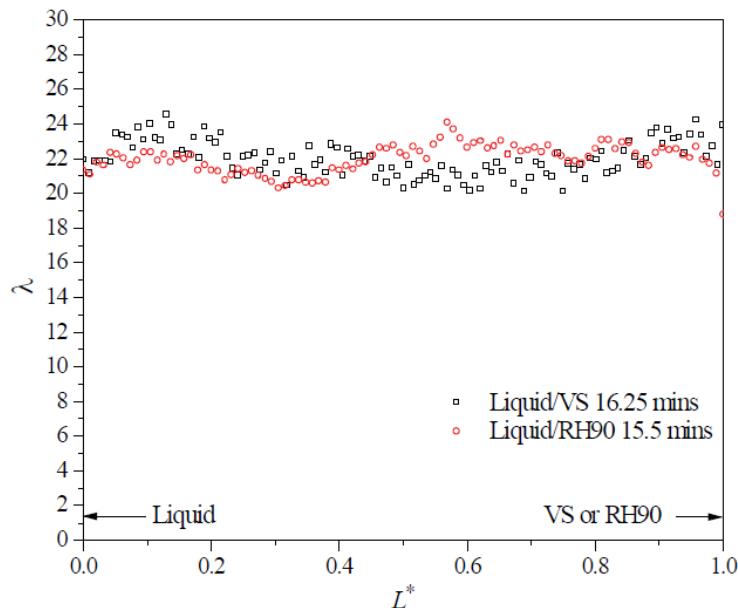


图1.3 一侧为液态水环境下膜中水分布^[6]

从上述实验结果可以看出，当Nafion膜的一侧为LS时，膜内水含量可能出现两种分布：当另一侧RH较大甚至达到VS时，膜中各处水含量相同(22)；当另一侧RH较小甚至达到完全脱水状态时，膜内水含量呈现梯度分布。因此可以猜想存在一个临界RH，当增加RH至超过此临界值时膜水含量的梯度分布消失，从LS侧有足够的水传递通量到达水蒸气侧形成液态水膜。

由于原论文中没有进一步探究此临界 RH, 笔者向 Adam Weber 教授致函询问, 得到的答复是: “We have not done much more with this although we noticed that down to 70% or so humidity there was enough water crossing over that a film was developed and so it was more of a liquid barrier than lower humidity. Of course, mass-transfer dominates as well and so a specific critical RH is tough to define.” 即 RH 下降到 70% 时蒸气侧的水膜仍然存在, 但很难界定一个具体的临界 RH。

针对质子交换膜水传递的建模研究多参考 Springer 等^[7]在上世纪九十年代提出的质子交换膜燃料电池等温一维稳态模型, 描述该模型的文献在 Google Scholar 中被引超过 3000 次。Springer 模型采用美国 Los Alamos 国家实验室中针对一款使用 117 Nafion 膜的燃料电池的测试结果, 将水扩散系数、电迁移系数、膜的吸水等温曲线和电导率均表示为膜水含量的函数。值得注意的是, Springer 的模型在使用连续性方程描述流道和电极中的传质过程时没有区分水蒸气和液态水分子的差异, 其采用的假设是: 若 $P_w \geq P_{sat}$, 则多余的水被认为是“良好分散开的液滴”(不占体积), 因此传输特性与水蒸气相似。然而, 在计算阴极侧氧气的分压时, 模型采用 x_{liq} 变量考虑了液态水对实际氧浓度的影响:

$$P_{O,C} = \frac{P_C x_O}{1 - x_{liq}} \quad (1-1)$$

(2) 气体扩散层

气体扩散层中主要存在三种水传递机制: 对流扩散、毛细流动、蒸发凝结, 通常使用液态水饱和度 s (液态水体积与 GDL 中孔隙体积之比) 和水蒸气浓度 C_v 描述水的状态。

在气体扩散层和催化剂层中均存在水蒸气的扩散与对流。对流是由压力推动的流体整体流动, 一般用 Darcy's Law 和质量守恒方程描述。在 GDL 中, 水蒸气的对流运动是由流道入口处的压力引起的。扩散是由浓度梯度引起的, 一般用 Stefan-Maxwell 方程描述。在 GDL 中, 水蒸气的扩散运动由催化剂层中水的产生与消耗主导。根据流道结构的不同, 水蒸气的传递方式又可分为对流主导、扩散主导和对流扩散混合。Nguyen 和 He 等^[8]对比了两种典型的流道: 平行直流道和指叉型流道, 如图 1.4 所示。平行流道中压力在各条流道中均匀分

布，由于压力梯度很难产生，因此 GDL 的水蒸气传递为扩散主导。指叉型流道的进、排气流道均为盲端，从而以强制对流的形式使流道中的气体进入 GDL 中，水蒸气以扩散方式完成传递的区域从整个 GDL 显著缩小为靠近催化剂层处。指叉型流道相比普通流道会降低 GDL 中的液态水饱和度同时提高氧气质量分数。

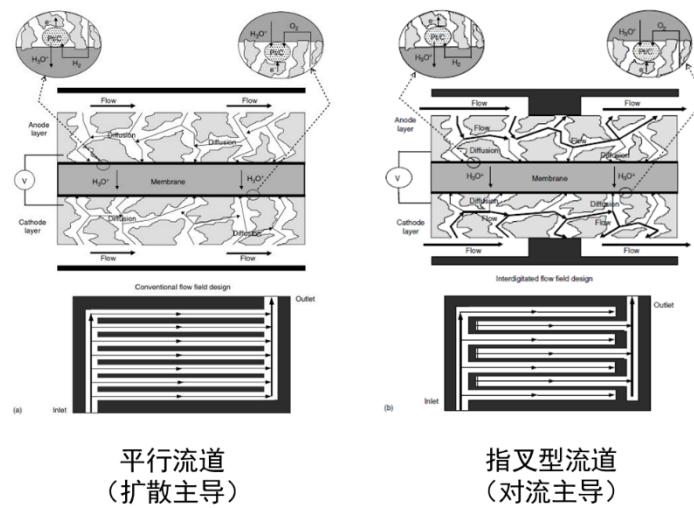


图 1.4 两种流道对比^[8]

GDL 中液态水的传递主要通过毛细流动进行在此过程中，毛细压力梯度需要克服气相的压力梯度。根据 Pasaogullari 和 Wang^[9]的研究，毛细压力是由液态水饱和度梯度导致的。当 GDL 中液态水饱和度较高时，有效孔隙率降低，渗透性差、沿程阻力高，毛细流动减弱，导致水淹。根据 Wang 和 Wang^[10]的研究，GDL 中水蒸气扩散和液态水毛细流动在质子传递方向上相互促进，有利于排水，而在垂直质子传递方向上相互阻碍。GDL 介质疏水性增加、厚度增加会增加液态水的回流，而孔径增大、孔隙率增加作用相反。

水的蒸发与凝结取决于局部的传质与传热条件，由于准确地描述局部的水蒸发凝结需要探究在分子尺度上气、液界面处发生的复杂过程，多数模型将其简化处理，认为蒸发、凝结速率正比于局部水蒸气压力与饱和蒸气压的差值。

对气体扩散层水传递的建模研究主要将其作为均质模型处理，即认为各处孔隙率相同，Gurau 等^[11]的研究说明 GDL 的渗透系数和其与流道边界处的孔径决定了 GDL 中的水含量，而 GDL 与阴极催化剂层边界处的平衡液态水饱和度

决定了阴极催化剂层中的水含量。Bednarek 等^[12]使用 Lattice-Boltzmann 方法给出了 GDL 中有效渗透系数和扩散系数随液态水饱和度变化的函数关系。

(3) 催化剂层

目前对催化剂层水传递过程的研究主要集中在阴极侧。阴极催化剂层的水传递机制包括：电迁移效应、反向扩散作用、蒸发凝结和液态水透过 GDL 进入流道被排出。其中，电化学反应生成和电迁移效应是阴极催化剂层水的主要来源，若液态水过多发生水淹，则会堵塞氧气到达反应位点的通道，从而影响电池性能；反之，若排水速率过快或反应气体过干，则会使催化剂层脱水，同样对性能不利。

Das 等^[13]指出，目前对于燃料电池水传递的模型中，涉及阴极催化剂层（CCL）的部分往往基于两个假设：大部分水产生于 CCL 与 GDL 界面处，且催化剂层很薄。然而实际上大部分水产生于膜与 CCL 界面处，且为使燃料电池达到最优性能，CCL 的厚度需要大于 $10 \mu\text{m}$ 。因此，将 CCL 作为无厚度界面处理是不够准确的。该研究中还给出了 CCL 中一维水传递的解析解。Zenyuk 等^[14]建立二维两相动态模型研究了催化剂层厚度和温度对于燃料电池性能的影响，结果如图 1.5 所示，当温度较高时，催化剂层厚度对于性能影响并不显著，但当温度低于 50°C 时，厚度小于 $5 \mu\text{m}$ 的催化剂层的会出现明显的性能恶化。

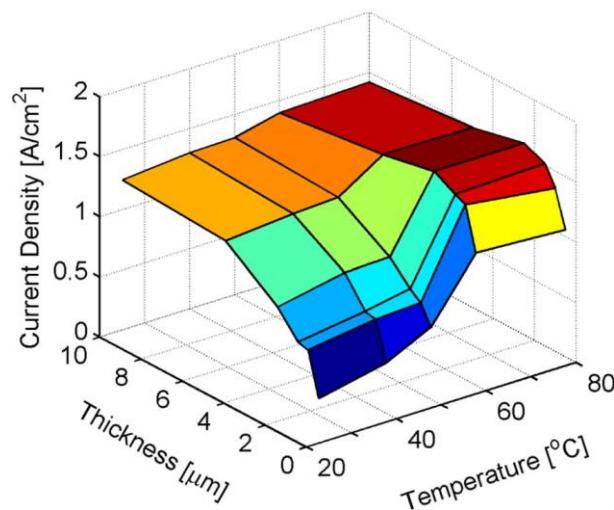


图 1.5 催化剂层厚度和温度对于燃料电池性能的影响^[13]

除催化剂层厚度不可忽略外，Kusoglu 等^[15]的研究从另一个角度给出研究水传递过程时需单独对催化剂层建模的理由，即相同相对湿度下催化剂层 ionomer 的平衡水含量明显小于质子交换膜，如图 1.6 所示。Heidary 等^[16]建立一维稳态均质模型研究不同工作参数（温度、压力、液态水饱和度）对 CCL 性能的影响，结果显示各参数中液态水饱和度 s 影响最显著：s 从 75% 降低到 25% 可使 CCL 性能提高 30%。

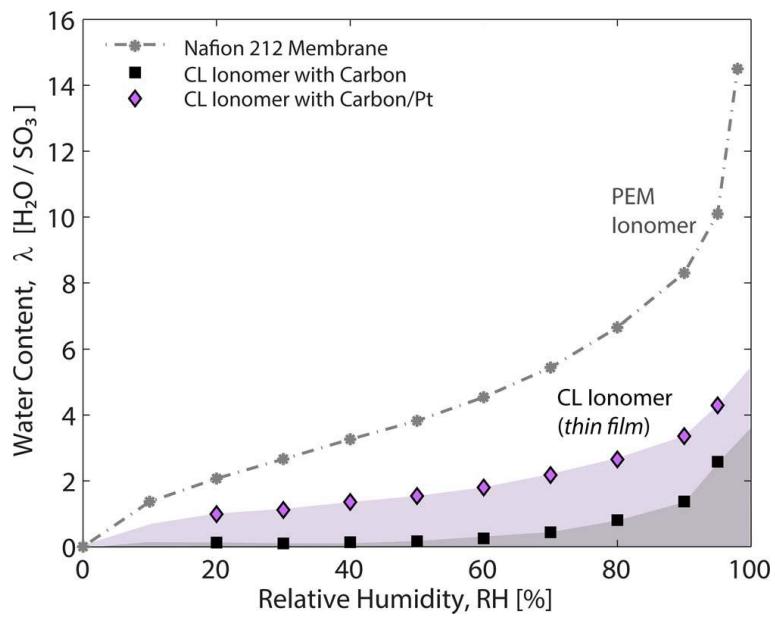


图 1.6 催化剂层和膜 Ionomer 水含量曲线^[15]

1.2.2 燃料电池单体组分空间分布研究

对于燃料电池单体组分空间分布的研究主要集中在沿流道的维度。Mench 等^[17]提出了原位测量水蒸气、氮气、氧气在气体流道中的分布的一种方法。该方法使用气相色谱仪（GC）在线对阴、阳极流道不同位置采样。该研究给出了不同进气相对湿度下、不同负载下阴、阳极流道中水蒸气和其他组分的分布，表明在使用很薄的膜电极时，阳极流道水分布与负载大小基本无关，即此时膜中的两种水传输机制：电迁移和反向扩散的作用相互抵消。Kim 等^[18]用类似的方法研究了阴极流道内水和氧气的分布，并将结果与三维 CFD 仿真对比，显示二者在流道入口水含量较低时吻合度较高，而在靠近出口处水含量较高时出现差异，这也说明在相对湿度较大时测量水分布有一定困难。

此外，也有部分研究者对质子传递方向的组分空间分布进行研究。Yang 等^[19]研究了低湿度下组分和电流密度分布的同时测量。实验结果中，氧气浓度分布大致呈现线性，因此可以通过质量守恒预测，水浓度分布与通过质子交换膜的净水传递量紧密联系，且即使在阴极极干的条件下净水传递系数也始终维持在 0.05~0.30，说明尽管阴极进气很干，也还是存在显著的从阴极到阳极的水浓差扩散。Ko 等^[20]采用 X 射线可视化技术研究了沿厚度方向存在孔隙率梯度的 GDL 中的水分布，结果表明存在孔隙率梯度的 GDL 中液态水减少，在相对湿度较高的条件下可有效降低浓差极化损失，但在相对湿度较低时则会使膜过干。Zenyuk 等^[21]使用 X 射线计算机断层扫描技术研究了 GDL 与流道肋部接触的部分产生不同程度压紧时 GDL 中的水分布，结果显示 GDL 中对应流道肋部和流道位置处的液态水饱和度存在明显差异。

除直接测量组分的空间分布外，还有一部分研究者^[22]通过观测燃料电池单体中电流密度分布的不一致性反推气体组分和水分布，同时也将其作为电池 SOH 的诊断方法。

1.3 研究内容与方法

本课题采用建模仿真和实验相结合的方法，主要对一下三项内容开展研究：

- (1) 基于课题组方川博士提出的燃料电池在线气体采样实验设计思路，搭建燃料电池单体组分空间分布测试实验平台，利用该平台观测并探究多工况下大活性面积多流道燃料电池内部沿流道和流道间气体组分空间分布的特征；
- (2) 基于课题组胡骏明博士提出的燃料电池单片一维水传递机理模型，建立针对实验用单片的水传递模型，通过实验获得不同工况下的控制与观测变量作为模型输入，研究不可直接观测的单体内部沿质子传递方向水的空间分布；
- (3) 通过对以上两项研究内容的整合，归纳形成一套燃料电池单体氧气、氢气、水分布的测量与评价方法。

第2章燃料电池单体实验平台建设

2.1 实验平台总体架构

本课题所使用的燃料电池单片实验平台由燃料电池单片、冷却系统、供气系统、增湿系统、单片电子负载、冷却系统、气体采样系统、控制器和各传感器等部分组成，总体架构如图 2.1 所示。

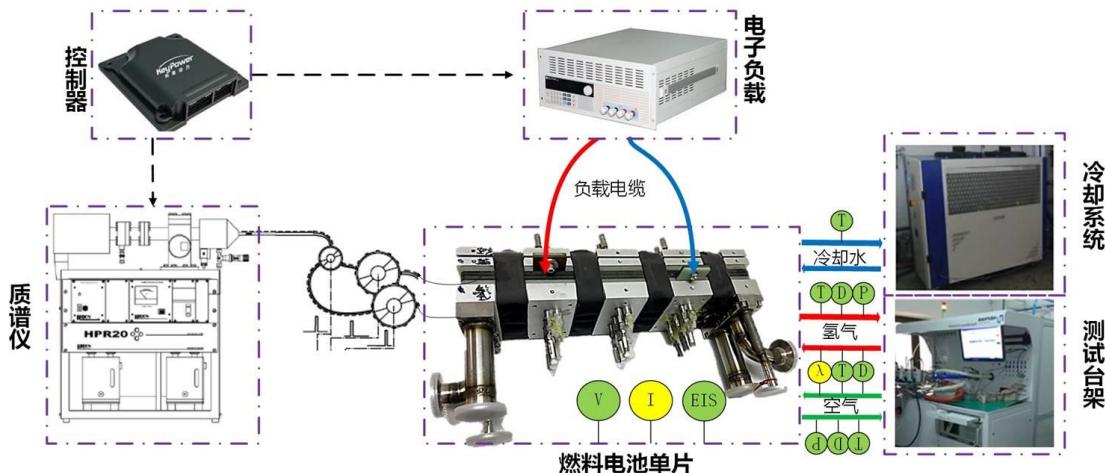


图 2.1 实验平台总体架构

2.2 实验平台建设

2.2.1 测试平台简介

本文采用群弈 HS-S10KW 燃料电池测试台为燃料电池单片供应增湿后的反应气体。该实验台架能够进行氢气与空气供应流量控制、进气干球温度与增湿露点温度控制，还具有多点温度、多点电压监测功能。其中，氢气采用鼓泡增湿方式，空气采用膜增湿器增湿。台架直接控制电子负载，可设置恒流、恒压、开路、电流扫描、电压扫描等多种工况自动运行。

由于原测试台不包含冷却系统，方川等^[23]自行设计了冷却系统。该冷却系

统含有大、小两个循环，大循环为典型的冷却液循环回路，包含冷却水箱、主水泵、换热器、单向阀和流量计，来自主水泵的冷却液在流经换热器时与冷风机中的冷却液及进行换热，从而控制冷却液温度在较大范围内变化。小循环由辅水泵、单向阀、流量计和加热器构成，该 5kW 加热器用于在启动阶段将冷却液从较低的温度快速加热至设定温度，当温度上升至低于设定温度 2℃ 内时，加热功率被自动切换为 1kW。因此，小循环始终可以维持略高于目标出口温度，从而可以抵消小电流密度下与周围空气间的传热损失。

台架与冷却系统部件如图 2.2 所示。此外，适合单片测试的氢气、空气流量控制器已替换台架上原有的大量程控制器。

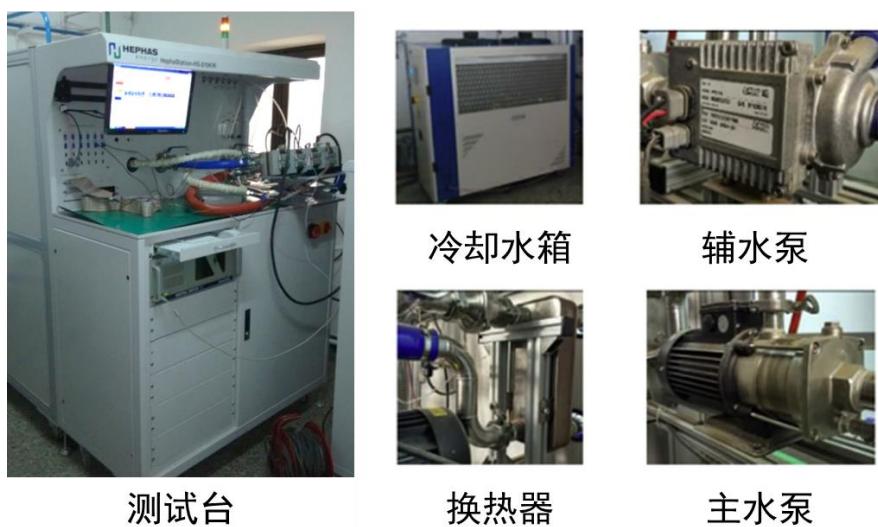


图 2.2 台架与冷却系统部件

2.2.2 燃料电池单片安装与管路布置

本课题选用由方川设计的带有气体采样接口的燃料电池单片，其中膜电极为武汉理工新能源有限公司提供的商用膜电极，有效活性面积为 261 cm^2 （长 300mm，宽 87mm）。流道设计为 40 条平行直流通道，每条流道的槽宽为 1 mm，流道之间的肋部宽度为 1.2 mm。阴极、阳极流道形状与尺寸相同，但由于采用逆流进气而呈中心对称。

气体采样接口共 20 个，于阴极流道和阳极流道各插入 9 根采样毛细管，分别布置于自下而上第 9、20、31 条流道，从左向右将单个流道分为 60 mm、96 mm、96 mm 和 48 mm 四段。此外还在阴极进气管和阳极进气管布置有采样接

口。采样毛细管直径为 1.6 mm，毛细管内径为 0.1 mm。为保证被采样气体只来自于指定流道，对毛细管端面与采样口的接触面通过加装 O 型密封圈压紧密封。

流道结构与采样点布置如图 2.3 所示。

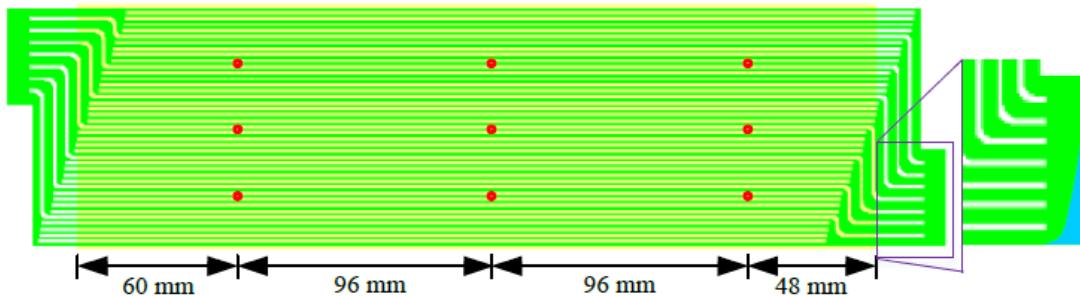


图 2.3 流道结构与采样点布置^[23]

该单片两侧各布置有三个接口，自上而下分别为“氢气入口—冷却水入口—空气出口”和“空气入口—冷却水出口—氢气出口”。在安装过程中，首先固定燃料电池单片，再将测试台上的管路与相应接口逐一连接。

2.2.3 传感器安装与调试

由于阴极、阳极出口与入口的温度、湿度对分析流道以及燃料电池单体内部的水分布具有重要意义，因此在四个位置各加装温湿传感器。采用北京昆仑海岸传感技术有限公司生产的 JWSH-5 系列温湿度变送器。

由于台架上没有该管道式湿度传感器的接口，因此需另行设计一段可以安装传感器的管路。传感器应尽量靠近入/出口，且出口端的传感器应位于分水器之后。此外，为便于统一加工，应使四段管路的结构尽可能简单并相同。在考察现有管路结构后，发现如图 2.4 所示，除阴极出口外的其余三处均有一段 90 度弯管（红圈处），可选取此处加装湿度传感器。为使用统一的结构，阴极出口处也可加装两段 90 度弯（其中一段装有传感器，另一段为普通管），如此可在尽量不改变管路整体布局的前提下达到目的。

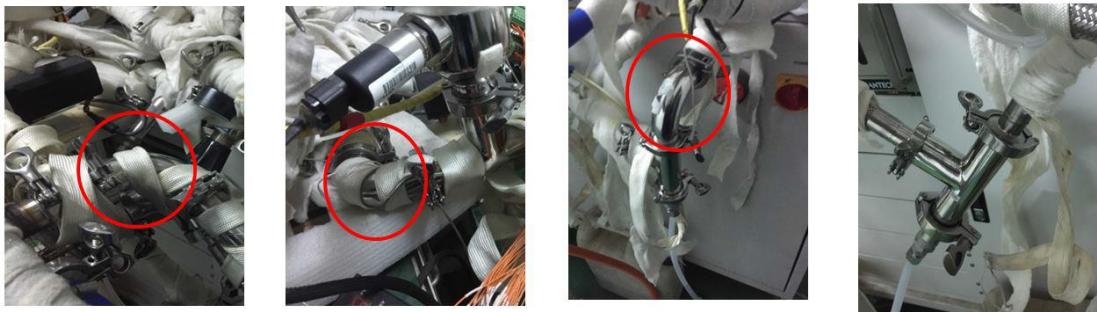


图 2.4 湿度传感器布置位置

安装传感器段的管路尺寸设计参照传感器尺寸与原有管路尺寸，如图 2.5 所示，其中白线为管路，黄线为传感器，黄色填充段为探头，当传感器与管路通过法兰固定后，探头末端的位置应位于管路中部，以免靠近管壁受到液态水滴的影响。

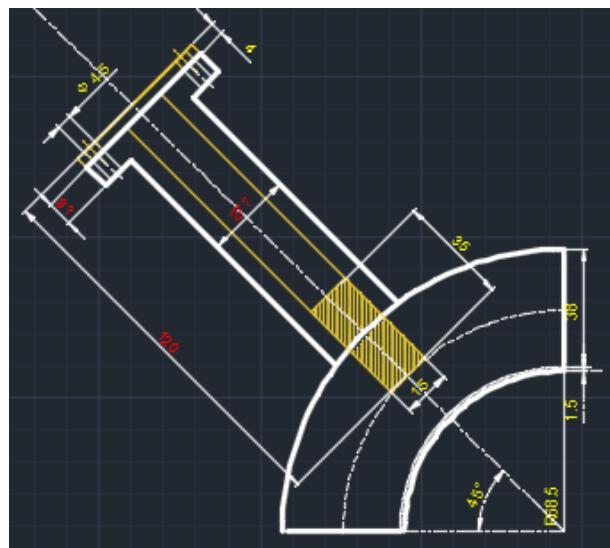


图 2.5 安装传感器段管路零件图

该传感器能够输出两路 0-5V 模拟量信号，其中一路为温度，另一路为相对湿度与露点温度可选。由式 (2-1) 可见，课题中所关心的水蒸气摩尔分数直接与露点温度相关，因此选取温度与露点温度作为传感器输出信号。

$$x_{H_2O} = \frac{p_{H_2O}}{p_{all}} = \frac{p_{sat}(T_{dew})}{p_{all}} \quad (2-1)$$

若在上位机中接收与储存传感器输出的模拟量，则需要将该信号经过信号采集模块发送至上位机，为此需要在燃料电池测试系统的 CAN 网络通讯协议中增加传感器发送的温度与露点数据帧，并在 KPV13 控制程序中增加相应的发送、接受与模数转换模块。由于 KPV13 控制器支持自动代码生成，因此只需要在 Simulink 环境下进行图形化编程即可。

系统 CAN 网络通讯协议结构如图 2.6 所示，其中增加的部分用红色箭头标出，尽管本课题中不需要主控制器使用湿度传感器的信号进行控制，为方便后续操作，在主控制器中也接收了该 CAN 消息。

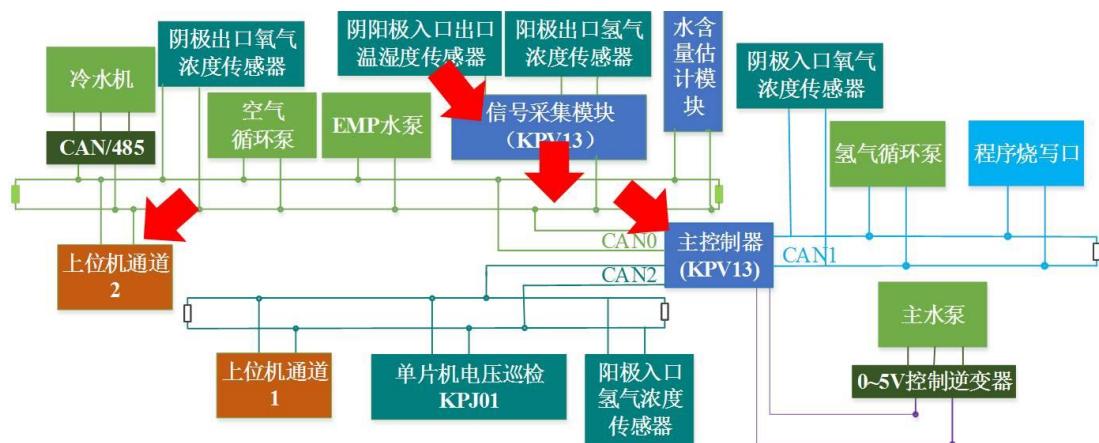


图 2.6 CAN 网络通讯协议结构

该传感器的 4 条线分别供电 (DC 24V)、接地和输出两路模拟量信号，先为 8 路电压输出信号分配单独的通道，再与信号采集模块 (KPV13) 的对应线束进行接线，并在控制程序 (SampleKPV_13) 中接收该信号。在信号采集模块中接收、读取并处理传感器信号 Simulink 程序如图 2.7 所示。

将四个温度信号合并为一帧 SAMPLE_CAN0_RX4 发送至 CAN0 通道，四个露点温度合并为一帧 SAMPLE_CAN0_RX5 发送至 CAN0 通道，每个信号占用 2 字节，依次配置 CAN0 通道的通讯协议 (CAN0dbc)。以 SAMPLE_CAN0_RX4 为例，其内容如图 2.8 所示。

将信号从信号采集模块发送至主控制器的 Simulink 程序如图 2.9 所示，由于该信号并不需要以很高频率接收，因此发送的信号累计达到阈值后才会触发主控制器的一次接收。

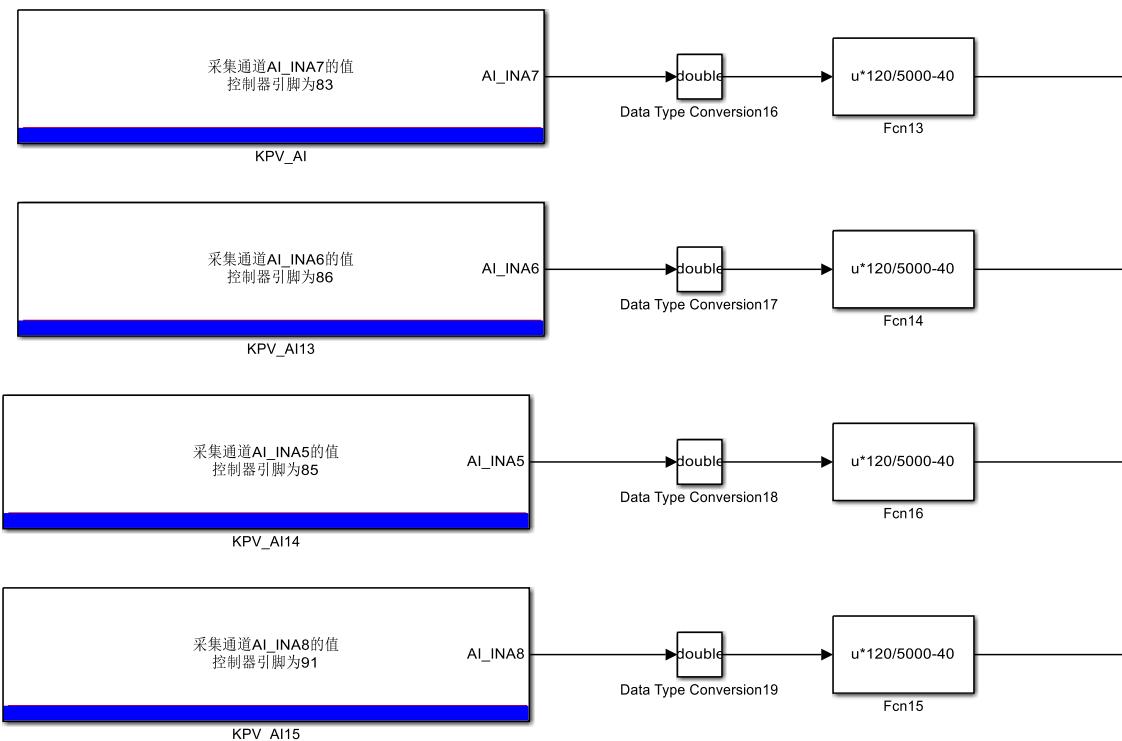


图 2.7 接收、读取并处理传感器信号

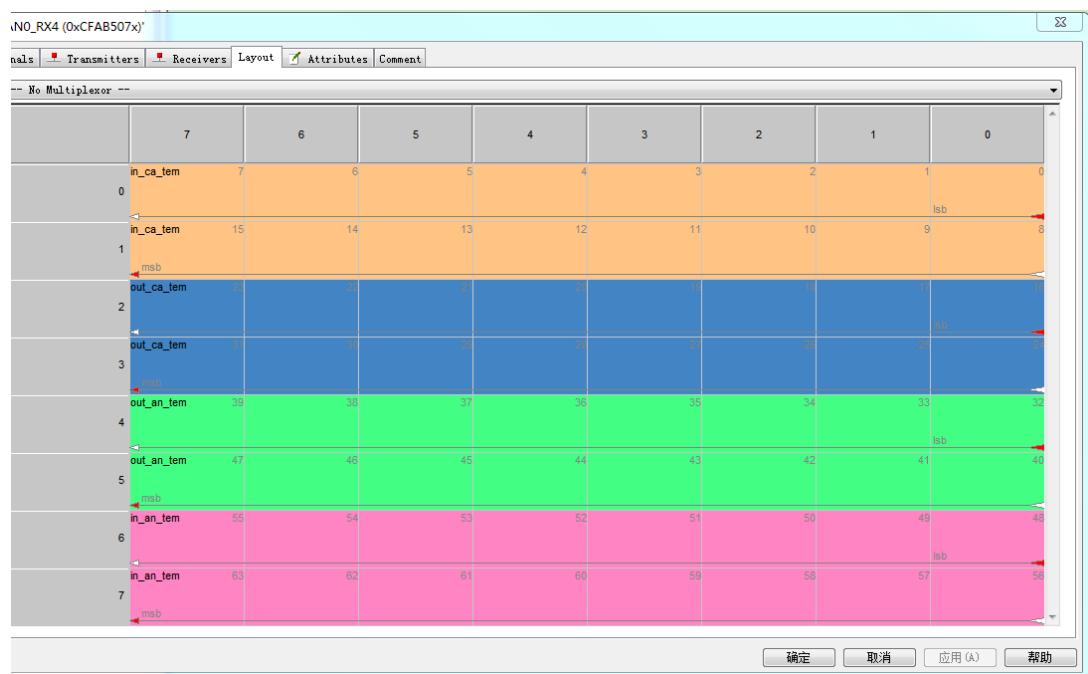


图 2.8 配置 CAN.dbc 文件

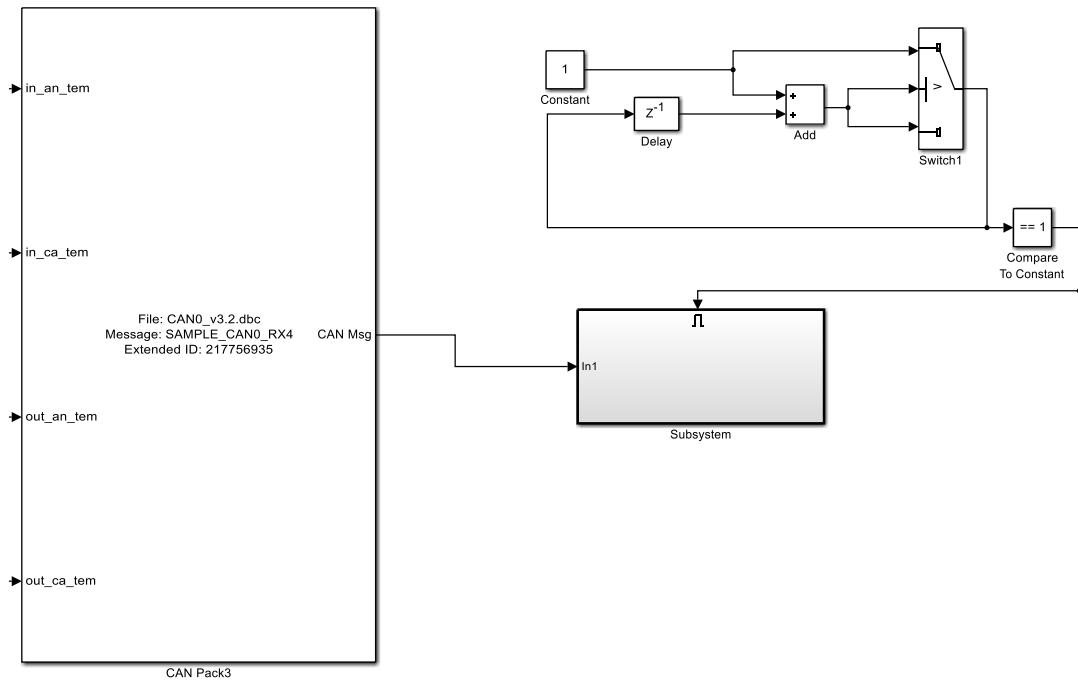


图 2.9 将信号发送至主控制器

在上位机中接收、存储并显示该信号需修改上位机的 Labview 监控界面，后面板中接收、存储模块如图 2.10 所示。

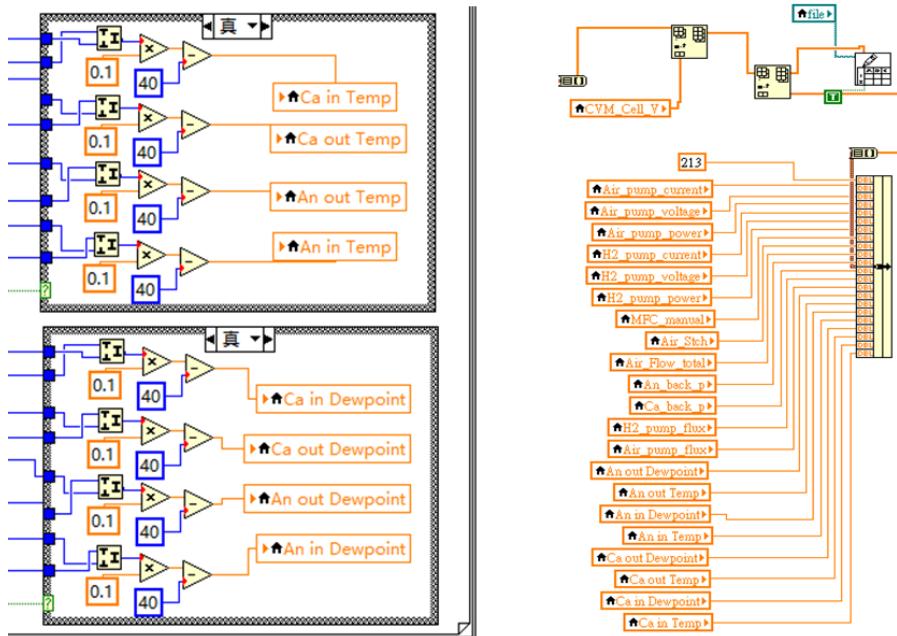


图 2.10 接收（左）与存储（右）模块

在程序烧写完成后启动测试系统，上位机中即可读到传感器的 8 路信号，如图 2.11 所示，经检查与传感器上显示值相同。

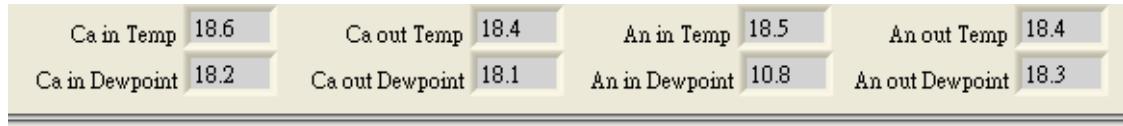


图 2.11 上位机显示信号

除四个湿度传感器外，还在阴、阳极出口处安装了压力传感器，传感器安装、通讯过程与湿度传感器相同，故不赘述。

2.2.4 电子负载安装与调试

电子负载在 CANoe 平台上的控制程序如图 2.12 所示，将 Load_On 置 1 即状态为允许加载，此时可通过 Tgt_Current 设置目标电流。

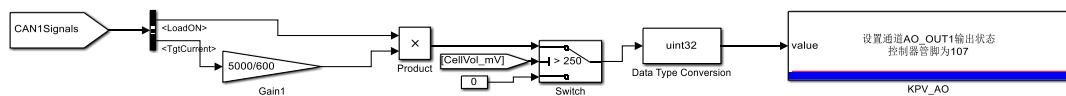


图 2.12 电子负载控制程序

电子负载调试完成后在 CANoe 平台上的显示界面如图 2.13 所示，可见其通过 CAN 将当前的实际电流（需标定）以及单片电压发送至上位机。

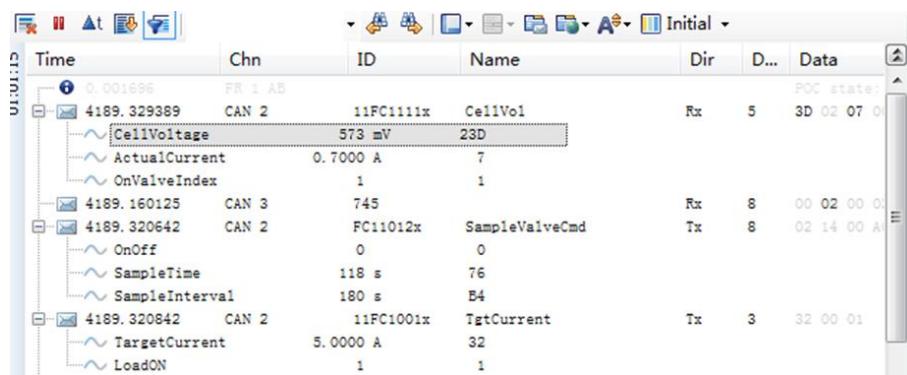


图 2.13 CANoe 平台显示界面

2.2.5 气体采样系统安装与调试

本课题所使用的由方川设计的燃料电池单片气体采样实验系统^[24], 如图 2.14 所示。实验系统采用英格海德公司的 HPR20 气体质谱仪, 其可检测的质量数范围为 1—300, 因此可以满足实验中对氢气、氧气、氮气与氦气的检测需要。

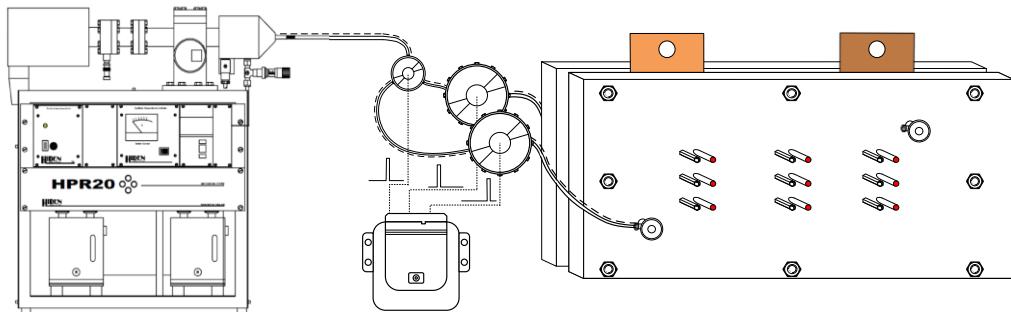


图 2.14 燃料电池单片气体采样实验系统

为进行不同采样通道的切换, 使用两个十二路选通阀分别控制阴、阳极各个采样口的选通, 每个选通阀有一路连接氦气入口, 用于采样通道切换前的氦气吹扫, 有九路分别连接九个采样口, 有一路连接进气入口, 剩余的一路用堵头密封。采用一个两路选通阀选通阴、阳极采样管路, 该选通阀的三个选通阀均采用 Valco 公司的不锈钢微型选通阀, 并采用步进电机驱动。

十二路选通阀由于为 12 进 1 出, 故连接方式较为直观, 但阴、阳极两路选通阀实际上为 6 进 1 出, 其两路选通原理如图 2.15 所示, 因此连接后需确认正确性, 以免将阴极、阳极直接连通造成危险。本次连接中将质谱仪与选通阀 1 路相连, 阴极 12 通阀出口与 6 路相连, 阳极 12 通阀出口与 2 路相连。

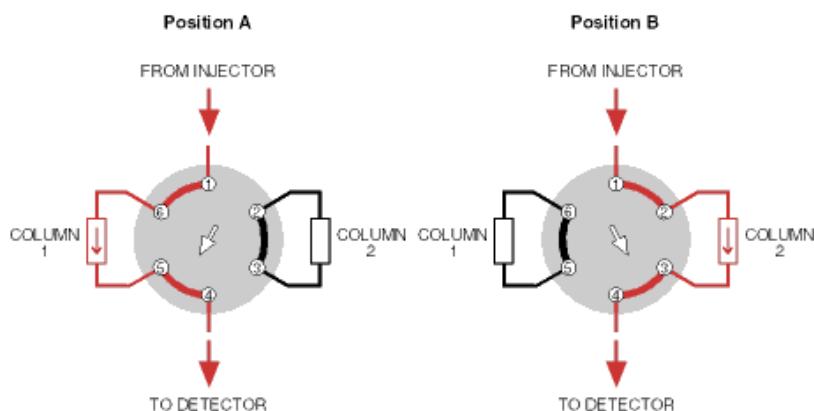


图 2.15 两路选通原理^[25]

连接完成后如图 2.16 所示, 左图为阴极侧, 右图为阳极侧, 其中左边为阴、阳级选通电磁阀及驱动电机。

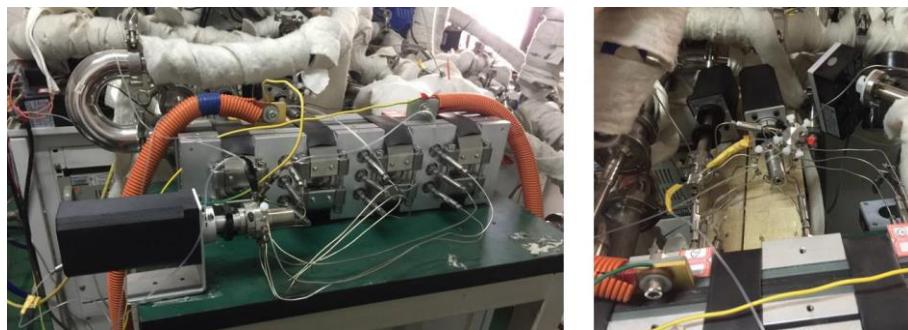


图 2.16 气体采样系统实物图

安装完成后需进行检漏, 为防止实验中氢气外漏, 阳极检漏尤为重要。本课题中拟定的对阳极检漏的方法为: 通氮气吹扫 30 分钟→停止供气→12 个通道逐一选通, 待该通道内气体达到稳态后切换, 通过质谱仪监测氮气、氧气分压并计算氮氧分压比, 若接近空气中氮氧分压比 (3.8) 说明空气漏入, 需对该段管路进行紧固或更换, 若比值很大 (如大于 10) 则说明基本不漏气。检测前后结果分别如图 2.17。



图 2.17 检漏前后氮氧分压比计算

此外, 还需进一步检查是否出现内漏, 方法为通氮气, 手持氦气吹扫毛细管一端靠近气体采样毛细管, 同时观察质谱仪中是否出现氦气信号。

2.3 实验平台测试

2.3.1 电子负载标定与验证

由于电子负载的设定目标电流与实际达到的负载电流不相同，因此需要进行标定。标定方法为在完整的加载与降载过程中记录每个负载点的设定目标电流、电子负载上显示电流与钳流表上显示电流，取后两者的平均值为实际负载电流，对两组电流值进三次多项式拟合，拟合结果为式(2-2)形式：

$$y = p_1 \cdot \hat{x}^3 + p_2 \cdot \hat{x}^2 + p_3 \cdot \hat{x} + p_4$$
$$\hat{x} = \frac{x - \mu_1}{\mu_2}, \mu_1 = \text{mean}(x), \mu_2 = \text{std}(x) \quad (2-2)$$

由于电子负载有小量程 CCL 和大量程 CCH 的区别，且极化曲线测试中加载 U-I 曲线与降载 U-I 曲线不重合，因此在两种模式下对加载与降载过程分别进行四组标定。以 CCH 模式的标定结果为例，加载与降载分别如图 2.18 与图 2.19。

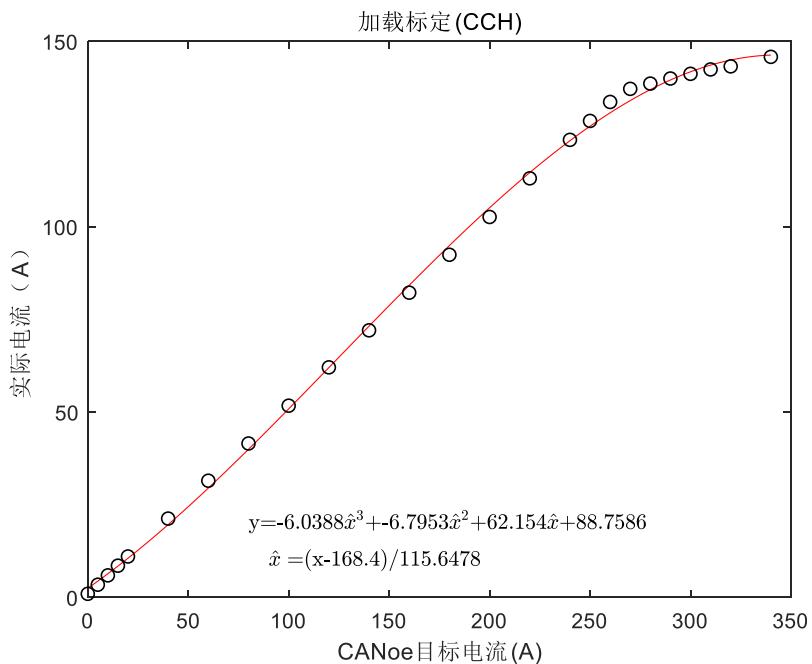


图 2.18 电子负载加载过程标定

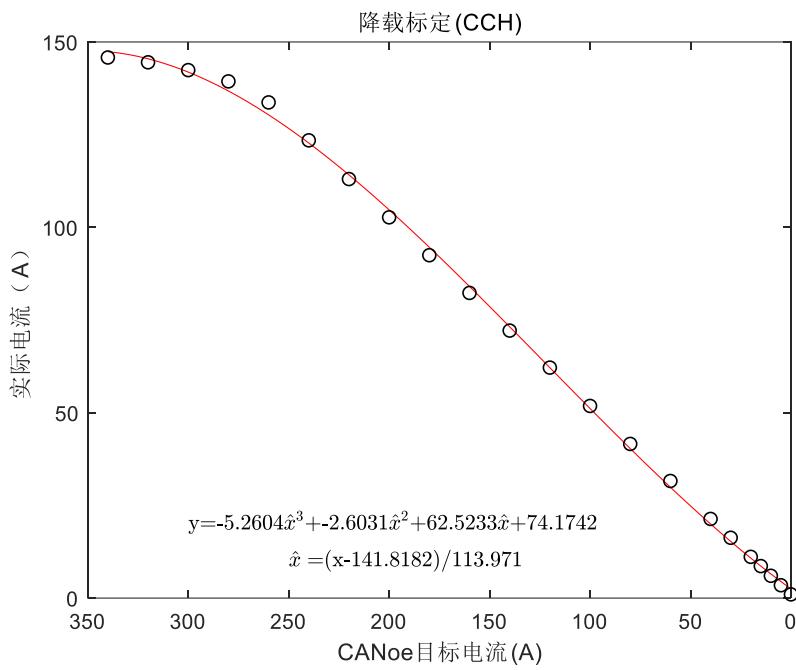


图 2.19 电子负载降载过程标定

在标定完成后，另进行一组加载与降载测试用于验证，将设定目标电流值代入标定得到的多项式中，将结果与实际负载电流进行对照。加载验证与降载验证如图 2.20 和图 2.21 所示，可见标定结果与实际值基本重合。

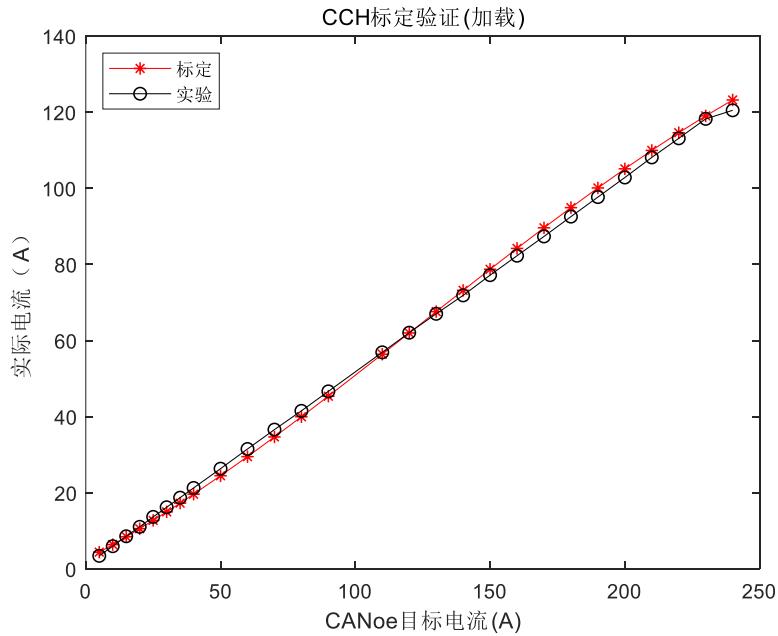


图 2.20 加载标定验证

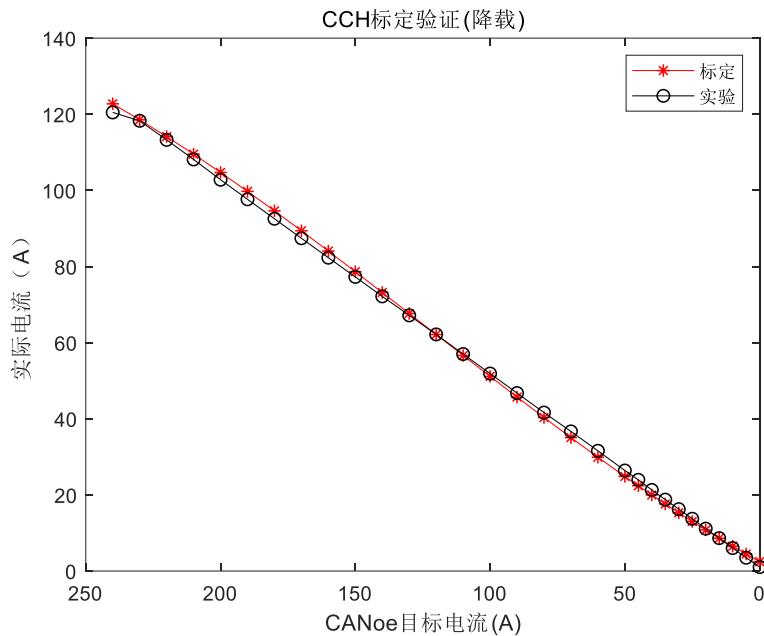


图 2.21 降载标定验证

2.3.2 极化曲线测试

在为电子负载标定的同时，为测试单片性能，在阴极 80% 增湿、阳极不增湿条件下，改变阴、阳极进气流量进行了三组极化曲线测试。进气流量设定如图 2.21 所示。

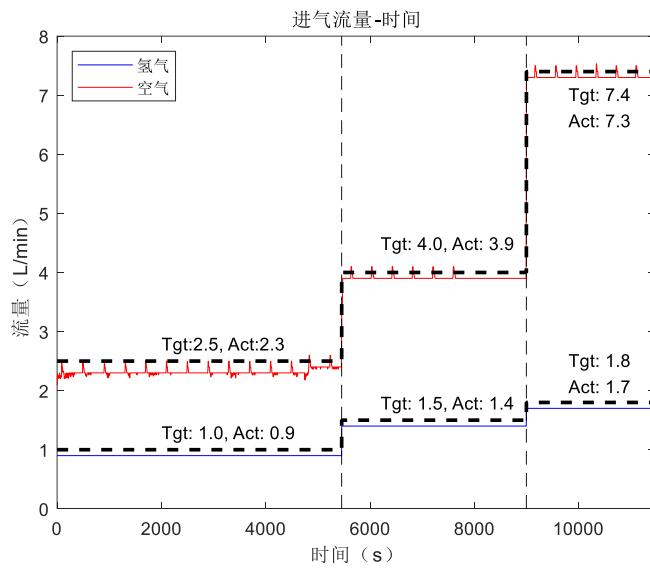


图 2.22 进气流量设定

以第三组极化曲线为例，在电流密度大于 0.4 A/cm^2 时，能够观察到曲线斜率增大，说明此时阴极催化剂出现的液态水使极化损失显著增大，整体来看有活化极化损失、欧姆极化损失和浓差极化损失三段。

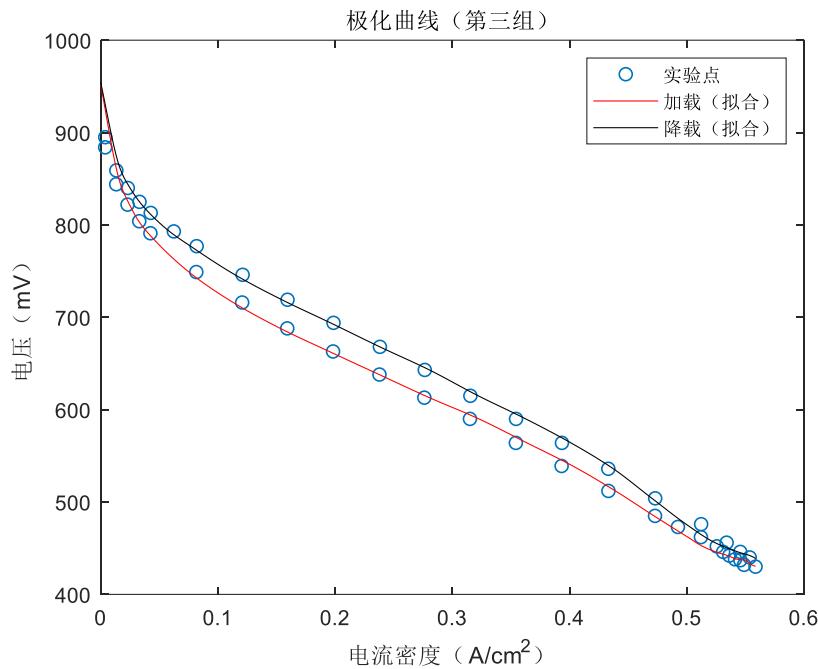


图 2.23 极化曲线（第三组）

为统一分析极化曲线测试过程中各传感器信号的变化，需将 CANoe 上记录的数据（电流、电压等）与主控制器通过 CAN 总线向上位机发送的数据进行整合，但两段数据记录的总时长不一致，相差约 15 分钟，因此难以直接选取三组极化曲线测试相对应的传感器信号区间。

解决此问题的方案为选取目标电流（蓝）与阴极出口氧气浓度（红）相对照，在极化曲线测试中，由于进气流量一定，而反应消耗的氧气与电流成正比，因此电流的峰值应对应阴极出口氧气浓度的谷值，考虑传感器信号一定的延迟（假设电流维持峰值的时间中点对应氧气出口浓度谷值的时间起点），一一建立两组信号在三段极化曲线中的对应关系，如图 2.24 所示。

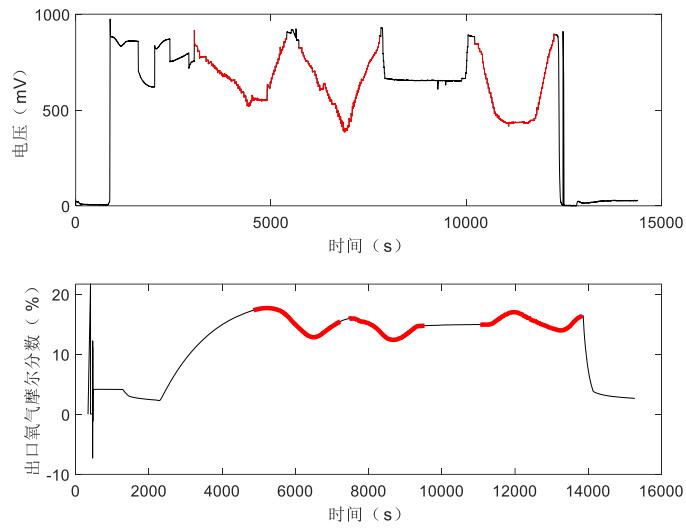


图 2.24

阴极入口、出口的氧气浓度与相对湿度以及阳极入口、出口的相对湿度组分的空间分布相关，仍以第三组极化曲线为例，如图 2.25 所示。阴极入口 RH 接近 100%，而阳极入口 RH 接近 0，符合设定的增湿条件；阴极出口 RH 在整个过程中线性上升，达到 100%，体现反应生成水在阴极出口处的累积。

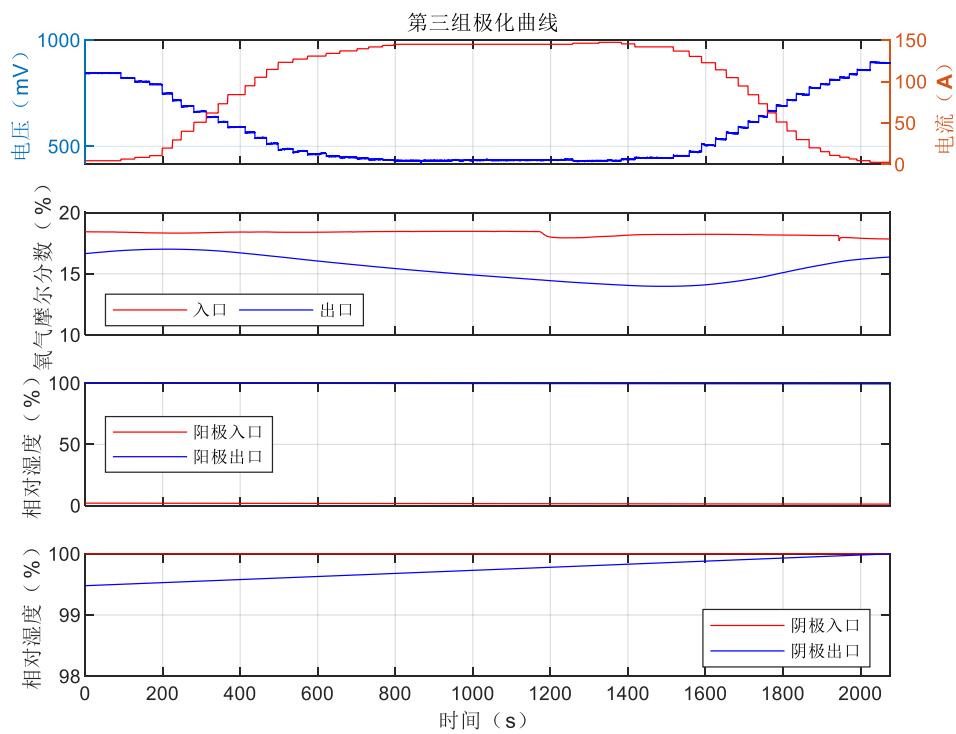


图 2.25 相对湿度分析

由于 RH 的变化幅度较小，考虑到传感器的精度，难以使用 RH 进行准确的数据分析，由式(2-3)可知，可进一步从水蒸气浓度 C_v 和气体温度 T 两方面进行湿度分析。

$$RH = \frac{P_{sat}(T_{dew})}{P_{sat}(T)} = C_v \cdot \left(\frac{RT}{P_{sat}(T)} \right) = C_v \cdot f(T) \quad (2-3)$$

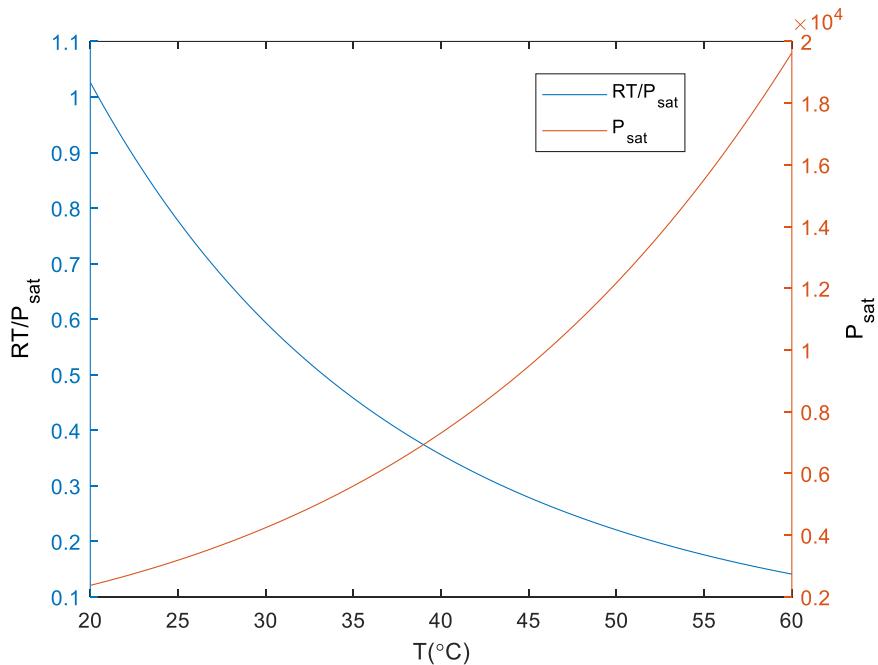


图 2.26 f(T)曲线

水蒸气浓度与 RH 正相关，作 $f(T)$ 曲线如图 2.26 所示，可见温度与 RH 负相关，因此计算获得各处水蒸气浓度，比较极化曲线测试过程中各处 C_v 和 T 变化，如图 2.27 所示。可见，在阴极入口较高增湿条件下，阴极入口、阴极出口、阳极出口、阳极入口水蒸气浓度递减。阴极出口水蒸气浓度和温度同时增加，但前者成为 RH 增加的主导因素。

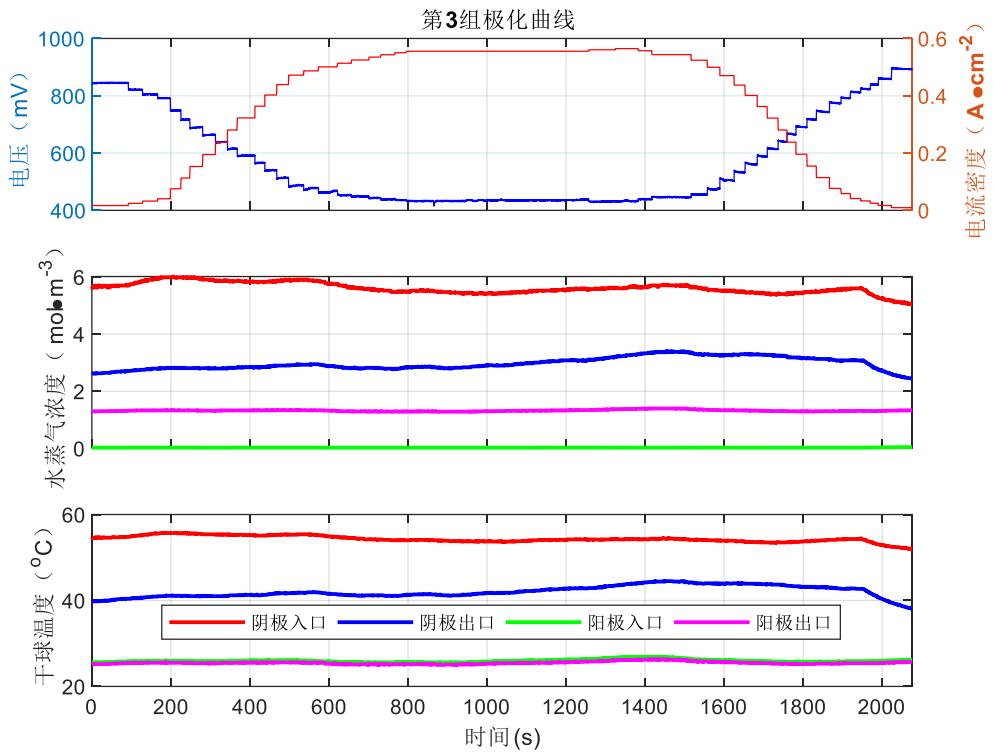


图 2.27 水蒸气浓度变化

2.3.3 气体采样实验测试

为测试质谱仪采集到的信号及选通阀切换效果，阳极供氮气、阴极供空气，遍历各采样通道，阳极侧采样结果如图 2.28，阴极侧采样结果如图 2.29。

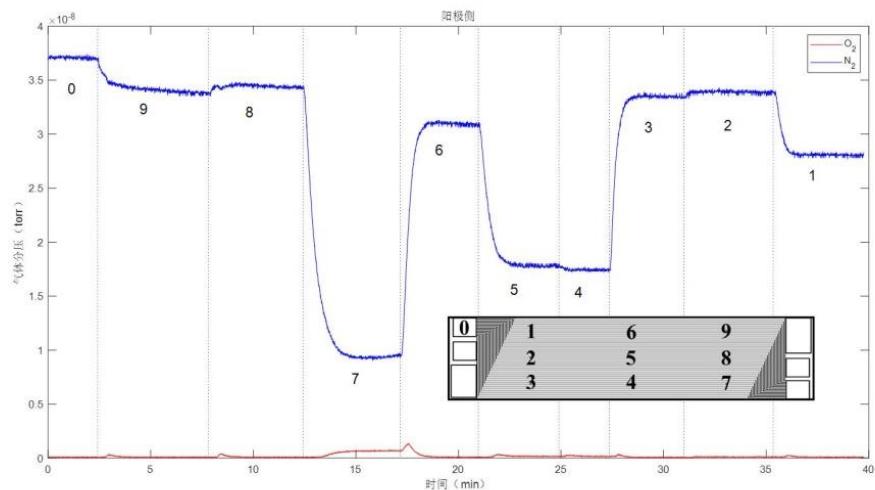


图 2.28 阳极侧采样结果

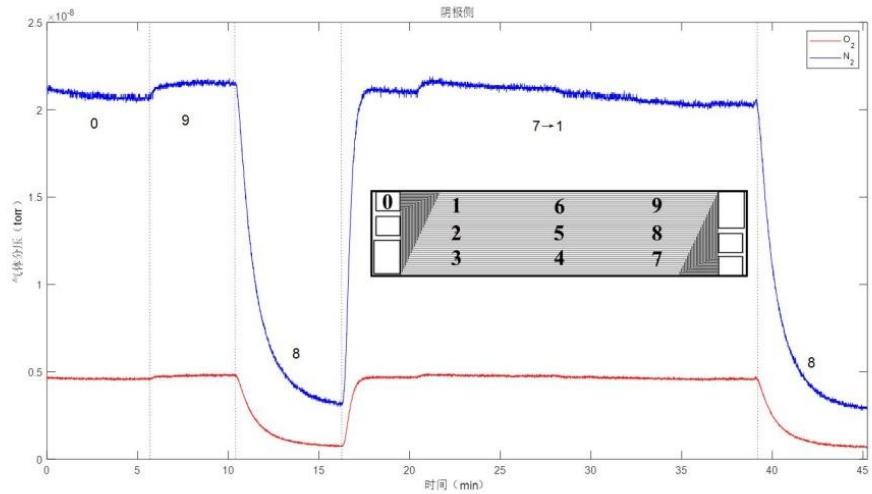


图 2.29 阴极侧采样结果

根据采样结果可见，气体采样系统能够正常完成一轮完整采样，但阳极侧通道 7、4、5、1 分压相比入口处有不同程度下降，阴极侧通道 8 分压下降明显。

经过分析，导致分压降低的可能原因有两点：

- (1) 流道结构导致到达个别采样点的气体浓度较小；
- (2) 毛细管内径不同导致被个别采样点通过毛细管被抽入质谱仪腔中的气体浓度较小。

对比阴极侧 7、8 通道可排除流道结构影响，因为采样点 7 位置距离入口处较采样点 8 更远，而气体分压却明显高于采样点 7 且与其他采样点一致。由于后续的实验中所采用的分析数据为阳极侧氢气占氢氮总和的体积分数与阴极侧氧气占氮氧总和的体积分数，由毛细管内径差异导致的分压差异对于各气体组分影响相同，故不影响气体体积分数。

2.4 本章小结

本章介绍了对燃料电池单体组分空间分布测量实验平台完整的搭建、检查与测试工作。搭建过程包括单片安装、管路布置和传感器、电子负载、控制器、气体采样系统等的安装与调试工作。随后完成了电子负载标定与验证、气体采样系统检漏。最后为验证实验平台已能够正常运行，进行了多组极化曲线测试以及气体采样实验测试。

第3章 质子交换膜燃料电池稳态一维水分布模型

本章在沿质子传递方向的维度上建立燃料电池一维模型，其简图如图 3.1 所示。模型正方向为质子传递方向，从阳极到阴极。3.1—3.3 节中分别给出气体流道、气体扩散层和质子交换膜中的水分布模型及各边界条件，3.4 节中给出联立各模型迭代数值求解分布的方法。

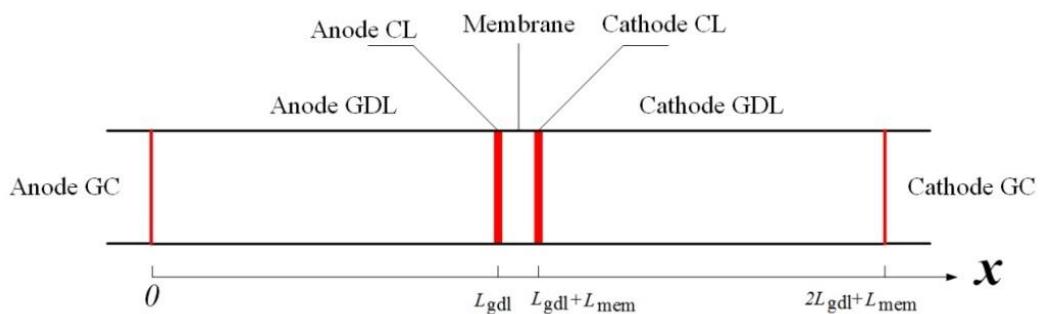


图 3.1 质子传递方向一维模型简图

3.1 气体流道内水传递模型

3.1.1 模型假设

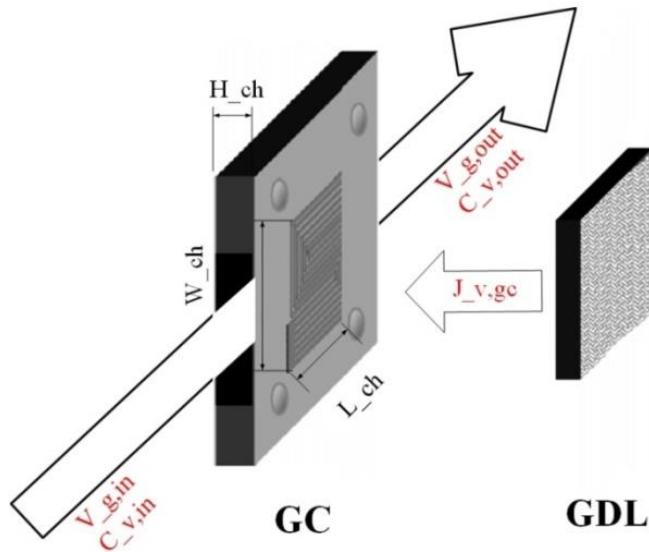


图 3.2 流道水传递过程

本模型中采用集总参数模型描述气体流道内的气体动态过程，流道中流体成分视为一致。将气体流道简化为长、宽、高分别为 L_{ch}, W_{ch}, H_{ch} 的直流通道，如图 3.2 所示。

3.1.2 模型数学描述

其质量守恒方程推导如下：

$$L_{ch}W_{ch}H_{ch} \frac{dC_{gc}}{dt} = -[H_{ch}W_{ch}(v_{g,out}C_{v,out} - v_{g,in}C_{v,in}) + L_{ch}W_{ch}(-J_{v,gc})] \quad (3-1)$$

化简得

$$\frac{dC_{gc}}{dt} = \left(\frac{v_{g,in}C_{v,in} - v_{g,out}C_{gc}}{L_{ch}} \right) + \frac{J_{v,gc}}{H_{ch}} \quad (3-2)$$

由于实验中只能测得阴、阳极入口处的气体流量，故采用 Springer 模型^[7]计算流道出口处流量和流道内的水摩尔分数。

Springer 模型中将阴阳极流道入口处气体中的水含量视为增湿器增湿温度下的饱和水蒸气含量：

$$x_{wA}^I = \frac{P_A^{sat}}{P_A}, \quad x_{wC}^I = \frac{P_C^{sat}}{P_C} \quad (3-3)$$

将电流密度表示为 J (A/cm^2)，则通过阳极的 H_2 摩尔流量为

$$I = J/2F \left(\frac{mol}{cm^2 \cdot s} \right) \quad (3-4)$$

按照图 3.3 所示，氢气和水从右向左流动为正，氧气相反。在稳态条件下不考虑氮气流量。在模型中认为各组分在图示 1 – 4 之间的通量 N 不变，将通过界面 1 的水的通量与通过阳极的 H_2 摩尔流量 I 的比值记为 α ，则可将各组分的通量建立如下关系：

$$I = \frac{J}{2F} = N_{H_2,1} = 2N_{O_2,4} = \frac{N_{w,A}}{\alpha} = \frac{N_{w,C}}{1+\alpha} \quad (3-5)$$

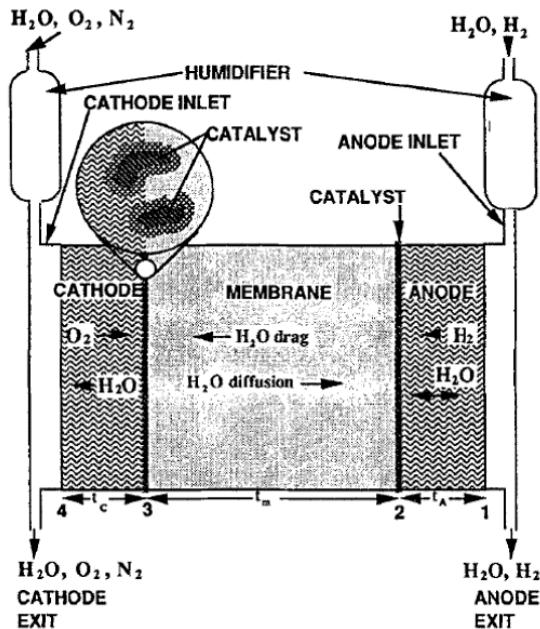


图 3.3 Springer 模型示意图^[7]

由质量守恒，阳极入口水流量与出口水流量之差为流过界面 1 的水流量：

$$N_{wA}^I - N_{wA}^L = N_{wA} \quad (3-6)$$

将阳极入口氢气过量系数： $v_H = N_{H_2}^I / N_{H_2,1}$ 代入上式得到：

$$\frac{x_{wA}^I}{1-x_{wA}^I} \cdot v_H I - \frac{x_{wA}^L}{1-x_{wA}^L} \cdot (v_H - 1)I = \alpha I \quad (3-7)$$

阴极侧有三种成分：氧气、氮气和水。入口干空气中氧气摩尔分数 x_{ON} 已知，增湿后气体中氧气摩尔分数 $x_O^I = (1 - x_{wC}^I)x_{ON}$ ，水在入口处和出口处的流量可以表示为：

$$N_{WC}^I = \frac{v_o I}{2x_{ON}} \cdot \frac{x_{WC}^I}{1-x_{WC}^I}; \quad N_{WC}^L = N_{WC}^I + (1+\alpha)I \quad (3-8)$$

阴极出口总流量为：

$$N_{total,C}^L = \left[\frac{v_o}{2(1-x_{WC}^I)x_{ON}} + \alpha + \frac{1}{2} \right] \cdot I \quad (3-9)$$

阴极流道与 GDL 界面处的水摩尔分数等于整个阴极流道内的水摩尔分数：

$$x_{w4} = \frac{N_{WC}^L}{N_{total,C}^L} = \frac{v_o x_{WC}^I + 2(1+\alpha)(1-x_{WC}^I)x_{ON}}{v_o + (2\alpha+1)(1-x_{WC}^I)x_{ON}} \quad (3-10)$$

在阳极侧，用同样的思路可以得到流道与 GDL 界面处水的摩尔分数：

$$x_{w1} = \frac{N_{WA}^L}{N_{total,A}^L} = \frac{N_{WA}^L}{N_{WA}^L + N_H^L} = \frac{v_H x_{WA}^I - \alpha(1-x_{WA}^I)}{x_{WA}^I} \quad (3-11)$$

3.1.3 边界条件

当气体扩散层靠近流道一侧存在液态水时，按照无限大相变速率假设，应仅有液态水传递。但根据式(3-2)可知，该边界处是否有气态水传递仅取决于流道出口、入口的条件。即在求解气体扩散层中水分布时，与流道处的气态水传递通量已由输入变量给定。若该项不为零，则说明边界处同时发生气态水和液态水的传递。因此，若在此边界处仍然认为仅存在一种水传递机制会出现矛盾。

在 3.1 节和 3.2 节中给出的模型对于气体流道内水蒸气浓度 C_{gc} 和 GDL 在流道一侧水蒸气浓度 $C_{v,gc}$ 的计算结果成立需满足两条假设：

- (1) 边界处只发生水蒸气传递；
- (2) 边界两侧水蒸气均未饱和；

因此，当任一假设不成立时，边界两侧的水蒸气浓度需重新计算而不能使用初次计算值。本模型中区分了边界处液态水与水蒸气的传递，并对 $J>0$ 和 $J<0$ 分别设计了计算方法，如图 3.4 和图 3.5 所示。

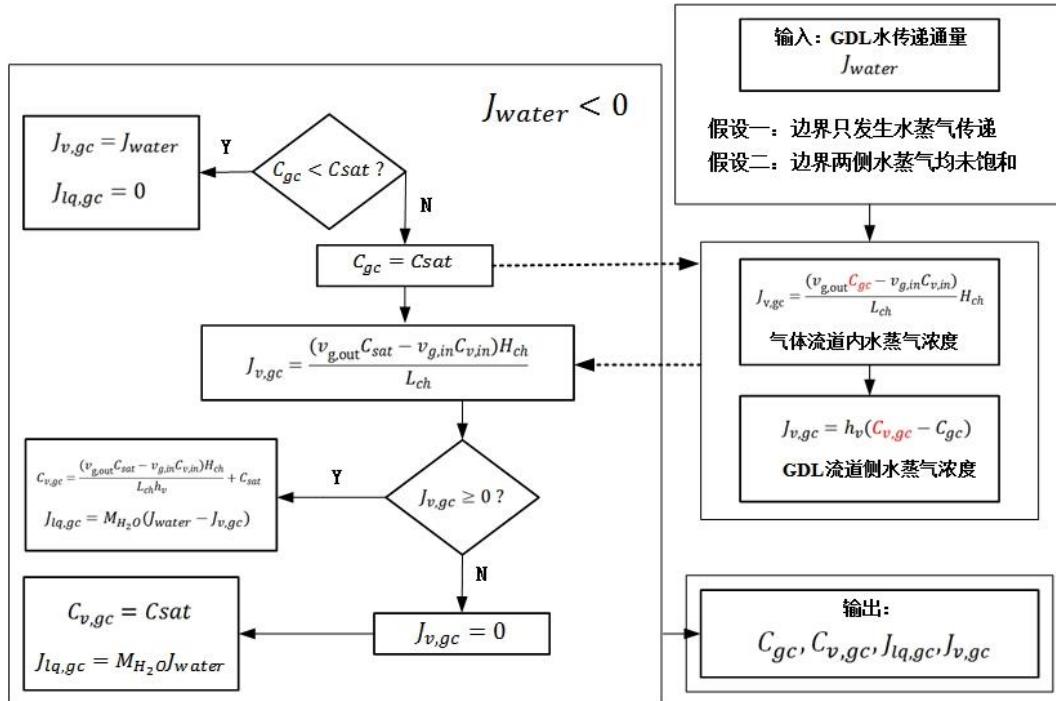


图 3.4 $J < 0$ 时计算方法

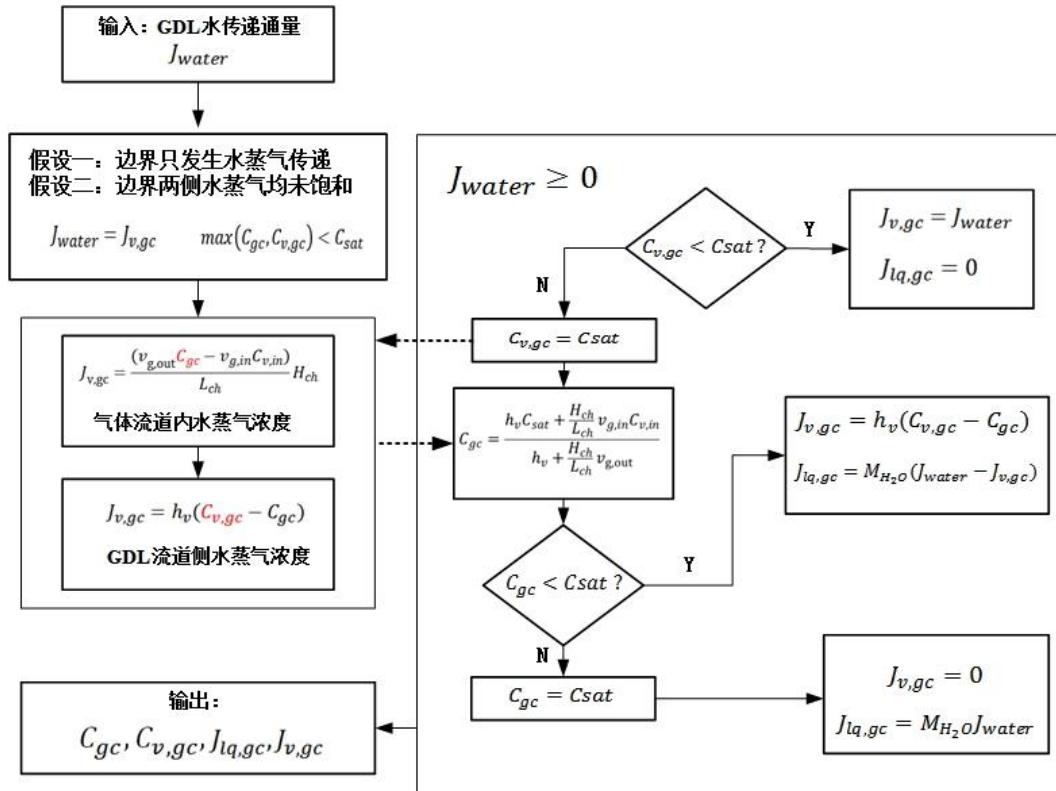


图 3.5 $J > 0$ 时计算方法

对算法中“重新计算”的部分作进一步说明：

(1) $J > 0$

联立描述GDL与流道边界处水蒸气传递的两个方程：

$$\begin{cases} J_{v,gc} = h_v(C_{v,gc} - C_{gc}) \\ J_{v,gc} = \frac{(v_{g,out}C_{gc} - v_{g,in}C_{v,in})}{L_{ch}} H_{ch} \end{cases} \quad (3-12)$$

代入 $C_{v,gc} = C_{sat}$ 得到重新计算的 C_{gc}

$$C_{gc} = \frac{h_v C_{sat} + \frac{H_{ch}}{L_{ch}} v_{g,in} C_{v,in}}{h_v + \frac{H_{ch}}{L_{ch}} v_{g,out}} \quad (3-13)$$

使用重新计算得到的 C_{gc} 再次计算界面处水蒸气传递通量 $J_{v,gc}$ ：

$$J_{v,gc} = h_v \left(C_{sat} - \frac{h_v C_{sat} + \frac{H_{ch}}{L_{ch}} v_{g,in} C_{v,in}}{h_v + \frac{H_{ch}}{L_{ch}} v_{g,out}} \right) \quad (3-14)$$

边界处总水传递通量为

$$J_{water} = \frac{C_{v,gc} - \frac{v_{g,in} C_{v,in}}{v_{g,out}}}{\frac{L_{ch}}{H_{ch} v_{g,out}} + \frac{1}{h_v}} \quad (3-15)$$

上式中的 $C_{v,gc}$ 为初次计算值，故满足 $C_{v,gc} \geq C_{sat}$

$$J_{v,gc} - J_{water} = \frac{h_v \frac{H_{ch}}{L_{ch}} v_{g,out} (C_{sat} - C_{v,gc})}{h_v + \frac{H_{ch}}{L_{ch}} v_{g,out}} \leq 0 \quad (3-16)$$

式(3-16)说明重新计算后边界处已同时存在液态水和气态水传递通量。

(2) $J < 0$

代入 $C_{gc} = C_{sat}$ 得到重新计算的 $C_{v,gc}$

$$C_{v,gc} = \frac{(v_{g,out}C_{sat} - v_{g,in}C_{v,in})H_{ch}}{L_{ch}h_v} + C_{sat} \quad (3-17)$$

使用重新计算得到的 $C_{v,gc}$ 再次计算界面处水蒸气传递通量 $J_{v,gc}$

$$J_{v,gc} = \frac{(v_{g,out}C_{sat} - v_{g,in}C_{v,in})H_{ch}}{L_{ch}} \quad (3-18)$$

边界处总水传递通量为

$$J_{water} = \frac{(v_{g,out}C_{gc} - v_{g,in}C_{v,in})}{L_{ch}} H_{ch} \quad (3-19)$$

上式中的 C_{gc} 为初次计算值，故满足 $C_{gc} \geq C_{sat}$

$$J_{v,gc} - J_{water} = \frac{v_{g,out}(C_{sat} - C_{gc})H_{ch}}{L_{ch}} \leq 0 \quad (3-20)$$

式(3-20)说明重新计算后边界处已同时存在液态水和气态水传递通量。

3.2 气体扩散层内水传递模型

气体扩散层稳态水分布模型用 Matlab function 形式给出，程序代码见附录 B。输入为 GDL 中净水传递通量、气体流道入口水蒸气浓度、流道入口与出口气体流速和燃料电池工作温度，输出为 GDL 内（包括 GDL 靠近催化剂层一侧边界处）水蒸气浓度 C_v 和液态水饱和度 s 的一维分布：

$$[C_{va,x}, s_{a,x}, C_{v,acl}, s_{acl}] = \text{AnodeWater}(J_{an}, C_{va0}, V_{ag,in}, V_{ag,out}, T_{fc})$$

$$[C_{vc,x}, s_{c,x}, C_{v,ccl}, s_{ccl}] = \text{CathodeWater}(J_{ca}, C_{vc0}, V_{cg,in}, V_{cg,out}, T_{fc})$$

3.2.1 模型假设

本课题中对气体扩散层的建模基于无穷大相变速率假设，即液态水蒸发速

率和气态水凝结速率都无穷大。在该假设下，未饱和水蒸气和液态水不同时存在。胡骏明基于该假设提出：气体扩散层两相水一维稳态分布只存在 V, M 和 L 三种模式^[26]，如图 3.6 所示。

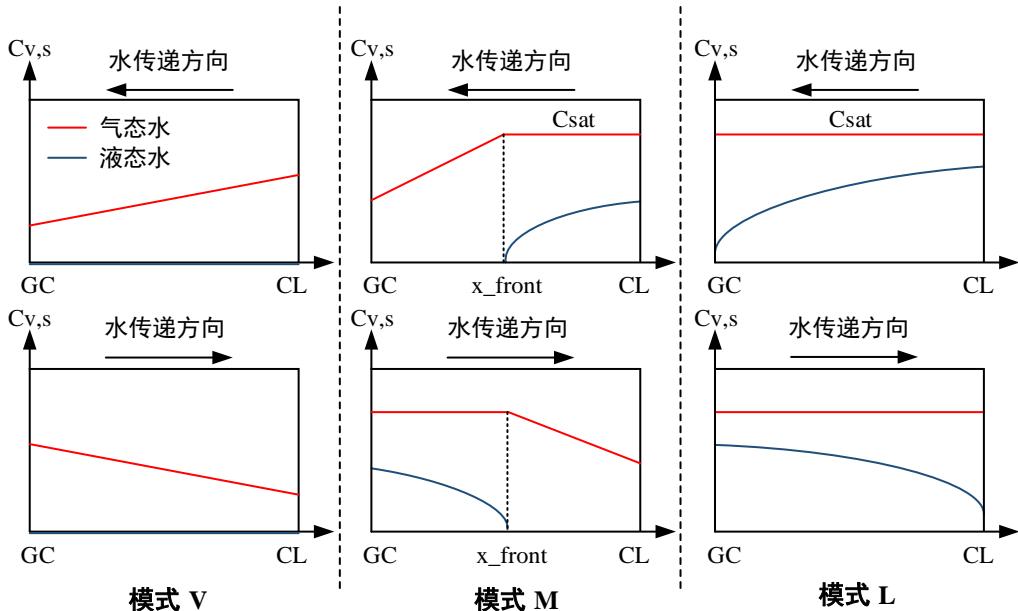


图 3.6 气体扩散层内两相流稳态分布的三种模式^[27]

模式 V 下，整个气体扩散层中只存在不饱和的水蒸气，无液态水，因此水的传递方式为水蒸气的传递。

模式 L 下，整个气体扩散层中水蒸气均饱和，有液态水，由于水蒸气无浓度梯度，水的传递方式仅为液态水的传递。

模式 M 下，气体扩散层中有单相区和两相区，单相区中按照模式 V 处理，两相区中按照模式 L 处理，单相区与两相区在“气水前锋面”处切换，该处水传递方式由液态水传递变为气态水传递。

“两相流稳态三模式”的显著特点为：在气体扩散层的任一位置水的传递方式唯一，因此只需判断具体是液态水传递还是气态水传递，避免了对两种传递方式同时存在时各自的比例以及气液转化速率的讨论。胡骏明还给出了三种模式下气态水和液态水一维稳态分布的解析解，将解析解与 COMSOL Multiphysics 求出的有限相变速率下的数值解进行比较，证明了解析解的合理性^[27]。

下面分别给出对液态水传递和气态水传递的建模。

3.2.2 气态水传递

由于GDL和CL的流场结构具有多孔（porous）和曲折（tortuous）的特点，气体分子的流动会受到多孔结构的影响，从而降低扩散通量。为考虑此扩散阻力，并假设液态水具有相似的阻碍作用，使用有效扩散系数 $D_{i,j}^{\text{eff}}$ 对气体组分的扩散进行计算，其与主体扩散系数的关系可表示如下，其中*i, ε, τ*分别表示不同气体组分，孔隙率和曲折度：

$$D_{i,j}^{\text{eff}} = \frac{\varepsilon_G}{\tau_G} D_{i,j} = \frac{\varepsilon_0(1-s)}{\tau_G} D_{i,j} = \varepsilon_0^m (1-s)^n D_{i,j} \quad (3-21)$$

对于上式中指数项 *m* 和 *n* 的取值，不同文献中给出了不同的参考，Jiao 等^[4]所采用的Bruggeman Correlation认为 *m=n=1.5*；Weber 等^[28]则认为对于典型的纤维状 GDL，*m=3.6, n=3*，且 *m* 与 *n* 的取值存在各向异性，面内扩散的系数取值达到面间扩散的数倍，这也与微观模型的结果相符。

在描述物质传输现象时，守恒方程的通式为：

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j} - R_s = 0 \quad (3-22)$$

其中 φ, j, R_s 分别表示该控制体内的守恒量，流过该控制体的通量和控制体内生成或消耗的量。

将该守恒方程应用于 GDL 中，考虑水蒸气的对流与扩散，得到：

$$\frac{\partial \varepsilon_{gdl} C_v(1-s)}{\partial t} + \nabla \cdot (C_v u_g - \varepsilon_{gdl} D_v^{\text{eff}} \nabla C_v) + S_{vl} = 0 \quad (3-23)$$

其中， S_{vl} 表示 GDL 中气态水与液态水的相互转化：

$$S_{vl} = \begin{cases} r_{\text{cond}} \varepsilon_{gdl} (1-s) (C_v - C_{\text{sat}}), & (C_v > C_{\text{sat}}, \text{ 气} \rightarrow \text{液}) \\ r_{\text{cond}} \varepsilon_{gdl} s (C_v - C_{\text{sat}}), & (C_v < C_{\text{sat}}, \text{ 液} \rightarrow \text{气}) \end{cases} \quad (3-24)$$

与液态水传递相似，此处不考虑 S_{vl} 。

3.2.3 液态水传递

由 Pasaogullari 和 Wang^[9]，亲水或疏水介质构成的 GDL 中，液态水传递皆由毛细力主导，而该毛细力由相饱和度梯度引起。因此，本模型中只考虑液态水的毛细流动。

忽略液态水蒸发与水蒸气凝结，液体流动守恒方程为：

$$\frac{\partial \rho_l}{\partial t} + \nabla(\rho_l \vec{u}_l) = 0 \quad (3- 25)$$

设定阴、阳极催化剂层中水传递通量的正方向为从催化剂层向流道，则可得到GDL中描述液态水毛细流动的控制方程：

$$\frac{\rho_l}{M_{H_2O}} \epsilon_{gdl} \frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{M_{H_2O}} \frac{\partial J_{lq}}{\partial x} \quad (3- 26)$$

下面建立液态水传递通量 J_{lq} 和液态水饱和度 s 的关系。由Darcy's Law, 有：

$$u_{lq} = \frac{K_{lq}}{\mu_{lq}} \nabla p_{lq} \quad (3- 27)$$

u_{lq} 正负表示方向，定义与 J 相同。

根据 He 等^[29]的推导可以得到 GDL 两相流中气、液流速的关系，其中 D_c 为毛细扩散系数 (capillary diffusion coefficient)：

$$\begin{aligned} u_{lq} &= \frac{K_{lq}}{\mu_{lq}} (\nabla p_g - \nabla p_c) \\ &= \frac{K_{lq}}{\mu_{lq}} \frac{\mu_g}{K_g} \left(\frac{K_g}{\mu_g} \nabla p_g \right) + \left(-\frac{K_{lq}}{\mu_{lq}} \frac{dp_c}{ds} \right) \nabla s \\ &= \frac{\mu_g}{\mu_{lq}} \frac{s^4}{(1-s)^4} u_g + D_c \nabla s \end{aligned} \quad (3- 28)$$

在使用 Darcy's Law 计算液体流经多孔介质流速时，需要区分 Darcy 速度

和流体实际速度，使用上述公式直接得到的是 Darcy 速度，而流过孔隙的液体的实际速度为：

$$v = \frac{\frac{K_{lq}}{\mu_{lq}} \nabla p_{lq}}{\epsilon} \quad (3-29)$$

若在 GDL 任一位置做一截面，此截面上孔隙处液体速度为 v ，无孔隙处速度为 0，流过此截面液体的平均速度为 u_{lq} ，显然我们在此处的计算中关心的是宏观的平均速度而非微观的实际速度。

液相所占的体积分数对于其传输特性会产生影响，分析该影响的关键是确定液态水饱和度随压力变化的关系，在由毛细压力主导的系统中，可以表示如下：

$$s = f(p_c) \quad (3-30)$$

由 Pasaogullari 和 Wang^[9]，当 GDL 和 CL 表现疏水性 ($\theta > 90^\circ$) 时，毛细压力 p_c 有如下表达式：

$$p_c = \sigma \cos\theta \left(\frac{\epsilon_{gdl}}{K_0} \right)^{0.5} [1.42s - 2.12s^2 + 1.26s^3] \quad (3-31)$$

根据毛细压力的定义，有

$$p_c = p_v - p_{lq} \quad (3-32)$$

在无限大相变速率假设下，在两相区中始终有 $c_v = c_{sat}$ ，由理想气体状态方程可知 $p_v = \text{const}$ ，则

$$\Delta p_c = -\Delta p_{lq} \quad (3-33)$$

故有

$$\nabla p_{lq} = - \frac{\partial \left(\sigma \cos\theta \left(\frac{\epsilon_{gdl}}{K_0} \right)^{0.5} [1.42s - 2.12s^2 + 1.26s^3] \right)}{\partial x} \quad (3-34)$$

$$= -\sigma \cos \theta \left(\frac{\varepsilon_{gdl}}{K_0} \right)^{0.5} [1.42 - 4.24s + 3.78s^2] \frac{\partial s}{\partial x}$$

从而得到液态水传递通量的表达式

$$J_{lq} = -\frac{\sigma \cos \theta K_0}{\nu_{lq}} \left(\frac{\varepsilon_{gdl}}{K_0} \right)^{0.5} s^4 [1.42 - 4.24s + 3.78s^2] \frac{\partial s}{\partial x} \quad (3-35)$$

根据胡骏明提出的三种模式判定条件^[27], 判定 GDL 中是否存在液态水需要根据模型中输入的净水传递通量的方向分别讨论:

当 $J \geq 0$ 时, 水从催化剂层流向流道, 根据流道模型及流道与 GDL 边界条件计算 GDL 在流道一侧边界处的水蒸气浓度 $C_{v,gc}$, 若 $C_{v,gc} \geq C_{sat}$, 则 GDL 中一定为 L 模式; 否则先假设 GDL 中无液态水, 按照 V 模式计算 GDL 在催化剂层一侧边界处的水蒸气浓度 $C_{v,cl}$, 若 $C_{v,cl} \geq C_{sat}$, 则为模式 M; 否则为模式 V。

当 $J < 0$ 时, 水从流道流向催化剂层, 同样先根据流道模型计算流道内水蒸气浓度 C_{gc} , 若 $C_{gc} < C_{sat}$, 则为 V 模式; 否则先假设 GDL 中为 L 模式, 使用 $C_{gc} = C_{sat}$ 作为一侧边界条件计算液态水区间长度 x_{lq}^L , 若 $x_{lq}^L < L_{gdl}$, 则为模式 M, 否则为模式 L。

按照模式 L 计算含液态水段长度 x_{lq}^L 的方法为:

首先由式(3-35), 左右对 x 积分:

$$\int_0^{x_{lq}^L} J_{lq} dx = \int_0^{x_{lq}^L} \left[-\frac{\sigma \cos \theta K_0}{\nu_{lq}} \left(\frac{\varepsilon_{gdl}}{K_0} \right)^{0.5} s^4 (1.42 - 4.24s + 3.78s^2) \frac{\partial s}{\partial x} \right] dx \quad (3-36)$$

整理得

$$x_{lq}^L J_{lq} = \left[-\frac{\sigma \cos \theta K_0}{\nu_{lq}} \left(\frac{\varepsilon_{gdl}}{K_0} \right)^{0.5} \right] \int_{s|x=gc}^0 s^4 (1.42 - 4.24s + 3.78s^2) ds \quad (3-37)$$

从而可得到

$$x_{lq}^L = \left[\frac{\sigma \cos \theta (K_0 \varepsilon_{gdl})^{0.5}}{\nu_{lq}} \right] \frac{(0.284s|_{x=gc}^5 - 0.7067s|_{x=gc}^6 + 0.54s|_{x=gc}^7)}{J_{lq}} \quad (3-38)$$

其中 $s|_{x=gc}$ 通过解式(3-39)求取，其中 u_g 为模型输入的流道出口气体流速， $J_{lq,gc}$ 为流道与 GDL 的边界处传递的液态水通量，由边界条件给出：

$$J_{lq,gc} = \frac{H_{ch}}{L_{ch}} \rho_{H_2O} \left[\frac{\mu_g}{\mu_{lq}} \frac{s|_{x=gc}^4}{(1-s|_{x=gc})^4} u_g + D_c \nabla s|_{x=gc} \right] \quad (3-39)$$

在判定液态水存在（即 L 与 M 两种模式），计算液态水饱和度稳态分布的方法为：

(1) L 模式

通过式(3-39)求得 $s|_{x=gc}$ 后，对式(3-35)两边积分：

$$\begin{aligned} \int_0^x J_{lq} dx &= \int_0^x \left[-\frac{\sigma \cos \theta K_0}{\nu_{lq}} \left(\frac{\varepsilon_{gdl}}{K_0} \right)^{0.5} s^4 (1.42 - 4.24s + 3.78s^2) \frac{\partial s}{\partial x} \right] dx \\ x \cdot J_{lq} &= \left[-\frac{\sigma \cos \theta K_0}{\nu_{lq}} \left(\frac{\varepsilon_{gdl}}{K_0} \right)^{0.5} \right] \int_{s|x=gc}^{s|x} s^4 (1.42 - 4.24s + 3.78s^2) ds \end{aligned}$$

得到

$$(0.284s|x^5 - 0.7067s|x^6 + 0.54s|x^7) - (0.284s|_{x=gc}^5 - 0.7067s|_{x=gc}^6 + 0.54s|_{x=gc}^7) = -\frac{x \cdot J_{lq}}{\left[\frac{\sigma \cos \theta (K_0 \varepsilon_{gdl})^{0.5}}{\nu_{lq}} \right]} \quad (3-40)$$

解此方程即可得到 GDL 中任一位置的水饱和度 $s|x$ 。

(2) M 模式， $J \geq 0$

通过式(3-38)求得气水前锋面位置 x_{front} 后，对式(3-35)两边积分

$$\int_{x_{front}}^x J_{lq} dx = \int_0^{s|x} -\frac{\sigma \cos \theta (K_0 \varepsilon_{gdl})^{0.5}}{\nu_{lq}} [s^4 (1.42 - 4.24s + 3.78s^2)] ds$$

得到

$$(0.284s|x|^5 - 0.7067s|x|^6 + 0.54s|x|^7) = \frac{J_{lq}(x-x_{front})}{\frac{\sigma \cos \theta (K_0 \varepsilon_{gdl})^{0.5}}{v_{lq}}} \quad (3-41)$$

解此方程即可得到GDL中液态水存在段任一位置的水饱和度 $s|x|$ 。

(3) M 模式, $J < 0$

通过式(3-38)求得气水前锋面位置 x_{front} 后, 对式(3-35)两边积分

$$\int_0^x J_{lq} dx = \int_{s|x=g_c}^{s|x} -\frac{\sigma \cos \theta (K_0 \varepsilon_{gdl})^{0.5}}{v_{lq}} [s^4(1.42 - 4.24s + 3.78s^2)] ds$$

得到

$$(0.284s|x|^5 - 0.7067s|x|^6 + 0.54s|x|^7) = \frac{J_{lq}x}{\frac{\sigma \cos \theta (K_0 \varepsilon_{gdl})^{0.5}}{v_{lq}}} \quad (3-42)$$

或

$$\begin{aligned} \int_x^{x_{front}} J_{lq} dx &= \int_{s|x}^0 -K[s^4(1.42 - 4.24s + 3.78s^2)] ds \\ (0.284s|x|^5 - 0.7067s|x|^6 + 0.54s|x|^7) &= \frac{J_{lq}(x-x_{front})}{\frac{\sigma \cos \theta (K_0 \varepsilon_{gdl})^{0.5}}{v_{lq}}} \end{aligned} \quad (3-43)$$

解任一方程即可得到GDL中液态水存在段任一位置的水饱和度 $s|x|$ 。

3.2.4 边界条件

气体扩散层与流道的边界条件已在 3.1.3 中给出, 此处给出气体扩散层与催化剂层的边界条件。

尽管根据 Zenyuk 等^[14]的研究, 催化剂层的厚度及其吸、排水特性对燃料电池的性能有明显影响, 但为简化建模过程, 本模型中不考虑催化剂层厚度及其动态吸、排水特性, 仅将其同时作为气体扩散层与质子交换膜的边界。

根据模型得到 GDL 靠近催化剂层一侧边界处的水蒸气浓度 C_v 和液态水饱

和度 s 后，计算在此 $(s_{cl}, C_{v,cl})$ 组合下的催化剂层平衡水含量 $\lambda_{cl,eq}$ ，稳态条件下应有：

$$\lambda_{cl} = \lambda_{cl,eq} \quad (3- 44)$$

下面给出催化剂层平衡水含量的计算方法：

在平衡态下，膜水含量是由膜电极与膜的界面处水的活度决定的。膜水含量定义为水分子数与 $(SO_3^- H^+)$ 位点数之比。水的活度在不同的文献中存在略有不同的定义，在 Springer 的模型中^[6] 定义气相中水的活度为：

$$a = \frac{x_w P}{P_{sat}} \quad (3- 45)$$

在另一种表述中^[24]，水的活度为液态水和气态水的总摩尔浓度与当前温度下的饱和水蒸气摩尔浓度之比：

$$a = \frac{c_w}{c_{sat}} \quad (3- 46)$$

Jiao 等^[4]对多孔结构中水的活度给出另一种定义式，同样考虑气、液两相水，其中 x_{vp} 为水蒸气的摩尔分数：

$$a = \frac{x_{vp} P_g}{P_{sat}} + 2s_{lq} \quad (3- 47)$$

综合来看，若仅存在气相水，则三种定义式在理想气体假设下完全相同：

$$a_w = \frac{p}{p^*} = \frac{p_v}{p_{sat}} = \frac{c_v}{c_{sat}} = RH \times 100 \quad (3- 48)$$

若在两相区，则采用 Jiao 给出的表达式。

特定温度下的饱和蒸气压使用如下经验公式获得：

$$\lg P_{\text{sat}} = -2.1794 + 0.02953T - 9.1837 \cdot 10^{-5}T^2 + 1.4454 \cdot 10^{-7}T^3 \quad (3-49)$$

Zawodzinski 等根据实验结果给出了 Nafion117 膜中水含量随水活度变化的关系式：

$$\lambda_{(30^\circ\text{C})} = 0.043 + 17.81a - 39.85a^2 + 36.0a^3 \quad (3-50)$$

$$(0 < a \leq 1)$$

Hussey 等^[30]使用动态蒸气吸附 (DVS) 装置在室温下测量 700 lm 至 720 lm 厚的 Nafion 1130 膜的吸水量，将相对湿度以 10% 的步长遍历从干到湿条件，每个湿度下稳定 2 小时。测量的结果与 Zawodzinski 等的结果相似，说明式(3-50)给出的非饱和水蒸气的环境下相对湿度与膜水含量的关系能够适用于不同的 Nafion 膜。

当膜与饱和水蒸气在 30°C 下处于平衡态时，其水含量为 14。尽管该结果只给出了 30°C 下的表现，但后来的研究中通常认为该关系式在燃料电池的正常工作温度（如 80°C）下也适用。而当膜被液态水浸润时，水含量可达到 22(沸点下)或 16.8(80°C 下)。在 Springer 模型中，水蒸气达到饱和后的膜水含量用下式计算：

$$\lambda = 14 + 1.4(a - 1) \quad (3-51)$$

$$(1 \leq a \leq 3)$$

Bao 等^[31]使用连续表达式代替 Springer 的分段式：

$$\begin{aligned} \lambda = & \frac{1}{2}(0.043 + 17.81a - 39.85a^2 + 36.0a^3) \times (1 - \tanh[100(a - 1)]) + \\ & \frac{1}{2}(14 + 8(1 - \exp[-s(a - 1)])) \times (1 + \tanh[100(a - 1)]) \end{aligned} \quad (3-52)$$

该表达式并未改变 Springer 模型中描述的物理机制，但由于其连续性，从而提高了数值计算时的稳定性。式中的形状因子 s 用于描述在 Schroeder's Paradox 存在的区间函数的形状。本模型中参照方川模型^[23]，令 s=5。

因此, 联立式(3-47)和式(3-52)可计算出催化剂层平衡水含量 λ 。计算得到的 (C_v, s, λ) 构成三维曲面, 如图 3.7 所示:

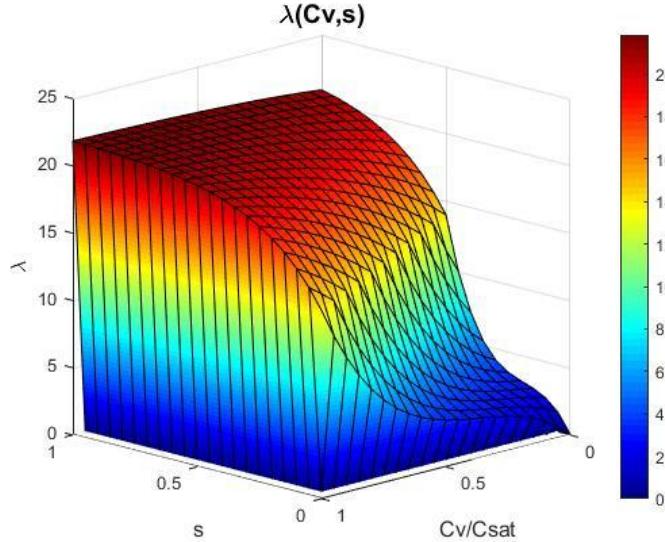


图 3.7 $\lambda(C_v, s)$ 曲面

由于本模型中气体扩散层的一维水分布求解以“无限大相变速率”为前提, 在此假设下只有两类 (C_v, s) 组合存在, 分别对应不存在液态水时和存在液态水的两类情况, 即:

$$(1) 0 \leq C_v \leq C_{sat} \text{ 且 } s = 0; \quad (2) C_v = C_{sat} \text{ 且 } 0 < s \leq 1$$

对应的 (C_v, s, λ) 曲面实际上为两个平面拼接而成, 如图 3.8 所示:

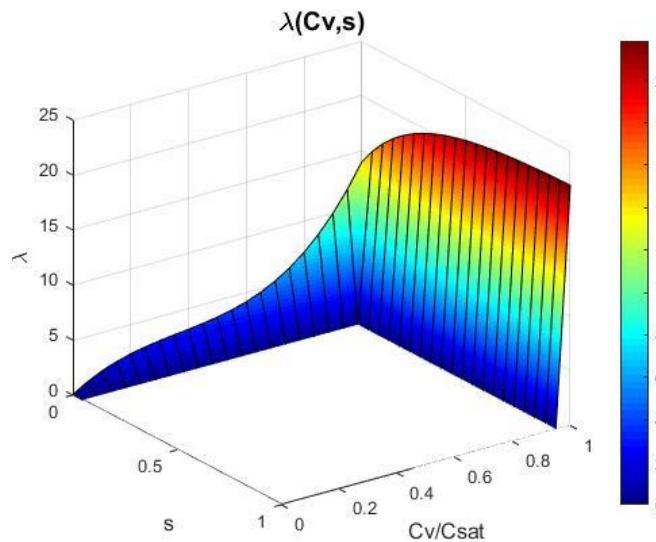


图 3.8 无限大相变速率假设下 $\lambda(Cv,s)$ 曲面

3.3 质子交换膜内水传递模型

质子交换膜内稳态水分布模型用 Matlab function 形式给出，程序代码见附录 B。输入为阴、阳极催化剂层水含量和电流密度，输出为膜内净水传递通量和膜水含量的一维分布：

$$[J_{mem}, \lambda_{x,mem}] = \text{MembraneWater}(\lambda_{ccl}, \lambda_{acl}, i_{fc})$$

3.3.1 模型假设

根据 Jiao 等^[4]的综述，质子交换膜中的水传递机制主要有三类：扩散（back-diffusion）、电迁移（electro-osmotic drag）和液压渗透（hydraulic permeation）。本模型中只考虑前两种机制。

3.3.2 模型数学描述

干膜等效摩尔质量(EW)定义为含有单位摩尔SO₃离子聚合物的干膜质量：

$$EW = \frac{g_{\text{polymer}}}{\text{mol}_{\text{ionic group}}} \quad (3-53)$$

考虑膜吸水后的膨胀，可以得到质子交换膜内水浓度(C_{H₂O})的表达式：

$$C_{H_2O} = \frac{\rho_{mem}}{EW} \cdot \lambda \cdot \frac{1}{1+0.0126\lambda} = \frac{\rho'_{mem}}{EW} \cdot \lambda \quad \left(\frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{m}^3 \text{ polymer}} \right) \quad (3-54)$$

扩散引起的水传递通量为：

$$J_{nmw, diff} = -D_{nmw} \nabla C_{nmw} = -D_{nmw} \left(\frac{\rho'_{mem}}{EW} \nabla \lambda_{nf} \right) \quad (3-55)$$

电迁移引起的水传递通量为：

$$J_{nmw, EOD} = n_d \frac{i}{F} = \left(\frac{2.5\lambda_{nf}}{22} \right) \frac{i}{F} \quad (3-56)$$

规定膜中水传递通量 J_{mem} 正方向为阴极→阳极, 得到膜中水分布稳态方程:

$$-\frac{\rho'_{mem}}{EW} D_{nmw} \frac{\partial \lambda}{\partial x} - \frac{2.5}{22} \frac{i_{fc}}{F} \lambda = J_{mem} \quad (3- 57)$$

方程左边第一项表示浓差扩散(阴极→阳极), 第二项表示电迁移(阳极→阴极), 规定 J_{mem} 正方向为阴极→阳极。

将上式改写为

$$\frac{\frac{\rho'_{mem}}{EW} D_{nmw}}{\frac{2.5 i_{fc}}{22 F}} \frac{\partial \lambda}{\partial x} + \lambda = \frac{J_{mem}}{\frac{2.5 i_{fc}}{22 F}} \quad (3- 58)$$

即可得到如下形式的微分方程

$$a \frac{dy}{dx} + y = b$$

$$\frac{dy}{b-y} = \frac{1}{a} dx$$

两边积分

$$\begin{aligned} -\ln|b-y| + \ln C' &= \frac{x}{a} \\ \ln|b-y| &= -\frac{x}{a} + \ln C \\ y &= -C \cdot \exp\left(-\frac{x}{a}\right) + b \end{aligned}$$

代入原式即

$$\lambda = -C \cdot \exp\left(-\frac{x}{K_\lambda}\right) + \frac{J_{mem}}{\frac{2.5 i_{fc}}{22 F}} \quad (3- 59)$$

$$K_\lambda = \frac{\frac{\rho_{mem}}{EW} D_{nmw}}{\frac{2.5 i_{fc}}{22 F}} \quad (3-60)$$

获得 J_{mem} 与 $\lambda(x)$ 的解析解需代入膜两侧的边界条件，即阴极、阳极催化剂层的膜水含量：

$$\begin{cases} \lambda_{ccl} = -C \cdot \exp\left(-\frac{x_{ccl}}{K_\lambda}\right) + \frac{J_{mem}}{\frac{2.5 i_{fc}}{22 F}} \\ \lambda_{acl} = -C \cdot \exp\left(-\frac{x_{acl}}{K_\lambda}\right) + \frac{J_{mem}}{\frac{2.5 i_{fc}}{22 F}} \end{cases} \quad (3-61)$$

解得

$$C = -\frac{\lambda_{ccl} - \lambda_{acl}}{\exp\left(-\frac{x_{ccl}}{K_\lambda}\right) - \exp\left(-\frac{x_{acl}}{K_\lambda}\right)} \quad (3-62)$$

从而得到

$$J_{mem} = -\frac{2.5 i_{fc}}{22 F} \cdot \frac{\lambda_{acl} \cdot \exp\left(\frac{L_{mem}}{K_\lambda}\right) - \lambda_{ccl}}{\exp\left(\frac{L_{mem}}{K_\lambda}\right) - 1} \quad (3-63)$$

$$\lambda(x) = \frac{(\lambda_{ccl} - \lambda_{acl}) \cdot \exp\left(-\frac{x}{K_\lambda}\right) + \lambda_{acl} \cdot \exp\left(-\frac{x_{ccl}}{K_\lambda}\right) - \lambda_{ccl} \cdot \exp\left(-\frac{x_{acl}}{K_\lambda}\right)}{\exp\left(-\frac{x_{ccl}}{K_\lambda}\right) - \exp\left(-\frac{x_{acl}}{K_\lambda}\right)} \quad (3-64)$$

3.3.3 边界条件

在方川^[24]和胡骏明^[27]等的模型中，质子交换膜内的边界条件采用第一类边界条件，即：

$$\begin{cases} \lambda_{x=acl} = \lambda_{acl} \\ \lambda_{x=ccl} = \lambda_{ccl} \end{cases} \quad (3-65)$$

考虑到 1.2.1 节中引用的 Weber 等的实验结果，本模型中对上述边界条件进

行如下修正：

由式(3-64)，质子交换膜内水含量分布由阴、阳极催化剂层水含量和电流密度决定，且该分布被认为是连续的，即不会在催化剂层与膜边界处发生突变，但实验证明，在膜一侧存在液态水，另一侧为饱和水蒸气时，液态水会主导膜内的水传递过程，还会有足够的液态水穿过膜在另一侧形成水膜，从而使膜内水含量均维持在液态水一侧的膜水含量。该现象在一侧为液态水，另一侧为 RH 70% 及以上的非饱和水蒸气条件下也存在。

考虑由于水膜的出现引起的膜水含量不连续分布的情况，由式(3-50)，RH 70% 的非饱和水蒸气对应 $\lambda = 5.3$ ，而当 $\lambda \geq 14$ 即被认为处于液态水环境下。因此修正后的第一类边界条件如下：

若 $5.3 \leq \min\{\lambda_{acl}, \lambda_{ccl}\} < 14$ 且 $\max\{\lambda_{acl}, \lambda_{ccl}\} \geq 14$

$$\lambda_{x=acl} = \lambda_{x=ccl} = \max\{\lambda_{acl}, \lambda_{ccl}\};$$

否则

$$\begin{cases} \lambda_{x=acl} = \lambda_{acl} \\ \lambda_{x=ccl} = \lambda_{ccl} \end{cases}$$

3.4 稳态一维水分布数值求解

质子传递方向稳态一维水分布用 Matlab function 形式给出，程序代码见附录 B。输入为阴、阳极进气流量，阴、阳极入口处水蒸气浓度，电堆工作温度和电流密度，输出为膜内净水传递通量，GDL 中水蒸气浓度、液态水饱和度、质子交换膜及催化剂层水含量：

$$\begin{aligned} & [C_{v,x}, s_x, C_{v,cl}, s_{cl}, \lambda_{cl}, \lambda_x, J_{mem}] \\ & = \textbf{WaterTransport}(C_{va0}, C_{vc0}, Q_{cg,in}, Q_{ag,in}, i_{fc}, T_{fc}) \end{aligned}$$

本模型提出一种迭代求解质子传递方向一维稳态水分布的方法，以阴、阳极催化剂层处水含量 $\lambda_{acl}, \lambda_{ccl}$ 作为迭代变量，如图 3.8 所示，具体求解过程概括

为以下六步：

- 第一步：初始化，采用随机数生成 $\lambda_{acl}, \lambda_{ccl}$ 初值；
- 第二步：利用该初值代入质子交换膜内睡传递模型求解膜内水分布及净水传递通量；
- 第三步：根据膜内净水传递通量计算阴极、阳极水传递通量；
- 第四步：将阴极、阳极水传递通量代入阴极、阳极气体扩散层水传递模型，求解 GDL 中水分布；
- 第五步：从 GDL 水分布模型中计算得到 GDL—催化剂层边界处的水蒸气浓度和液态水饱和度，查 $\lambda(s, C_v)$ 表获得该条件下催化剂层平衡水含量，认为此平衡水含量为该条件下达到稳态时催化剂层水含量，并于当前模型中假设的催化剂层水含量进行比较；
- 第六步：若稳态平衡水含量与当前设定水含量之差足够小，则迭代结束，否则更新 $\lambda_{acl}, \lambda_{ccl}$ ，代入第二步进行迭代。

3.5 本章小结

本章主要内容为针对实验所用单片进行沿质子传递方向稳态水分布的建模：

- 1) 气体流道内采用集总参数模型描述气体流道内的气体动态过程，采用 Springer 模型的算法计算暂不可测的流道出口流量。
- 2) 气体扩散层采用课题组胡骏明博士提出的两相水一维稳态分布三模式模型及相应判据。考虑到该模型使用的“无限大相变速率”假设在 GDL 与流道边界处可能产生的不自洽，重新设计了边界液态水与水蒸气的传递的计算方法。
- 3) 质子交换膜除考虑膜中水的浓度扩散和电迁移两类过程，还补充了 Weber 等在实验中观测到的一侧液态水传递至另一侧形成水膜导致膜水含量分布不连续的情况。
- 4) 将催化剂层边界条件简化为第一类边界条件，构建 $\lambda_{cl}(C_{v,cl}, s_{cl})$ 曲面，从而避免了对难以精确建模的催化剂层气态水、液态水和 ionomer 内膜中水的相互转化过程的讨论。
- 5) 提出一种迭代求解质子传递方向一维稳态水分布的新方法。

上述五项建模工作均在 Matlab 中实现，得到的模型将与第 4 章的实验相结合，求解多工况下质子传递方向一维稳态水分布。

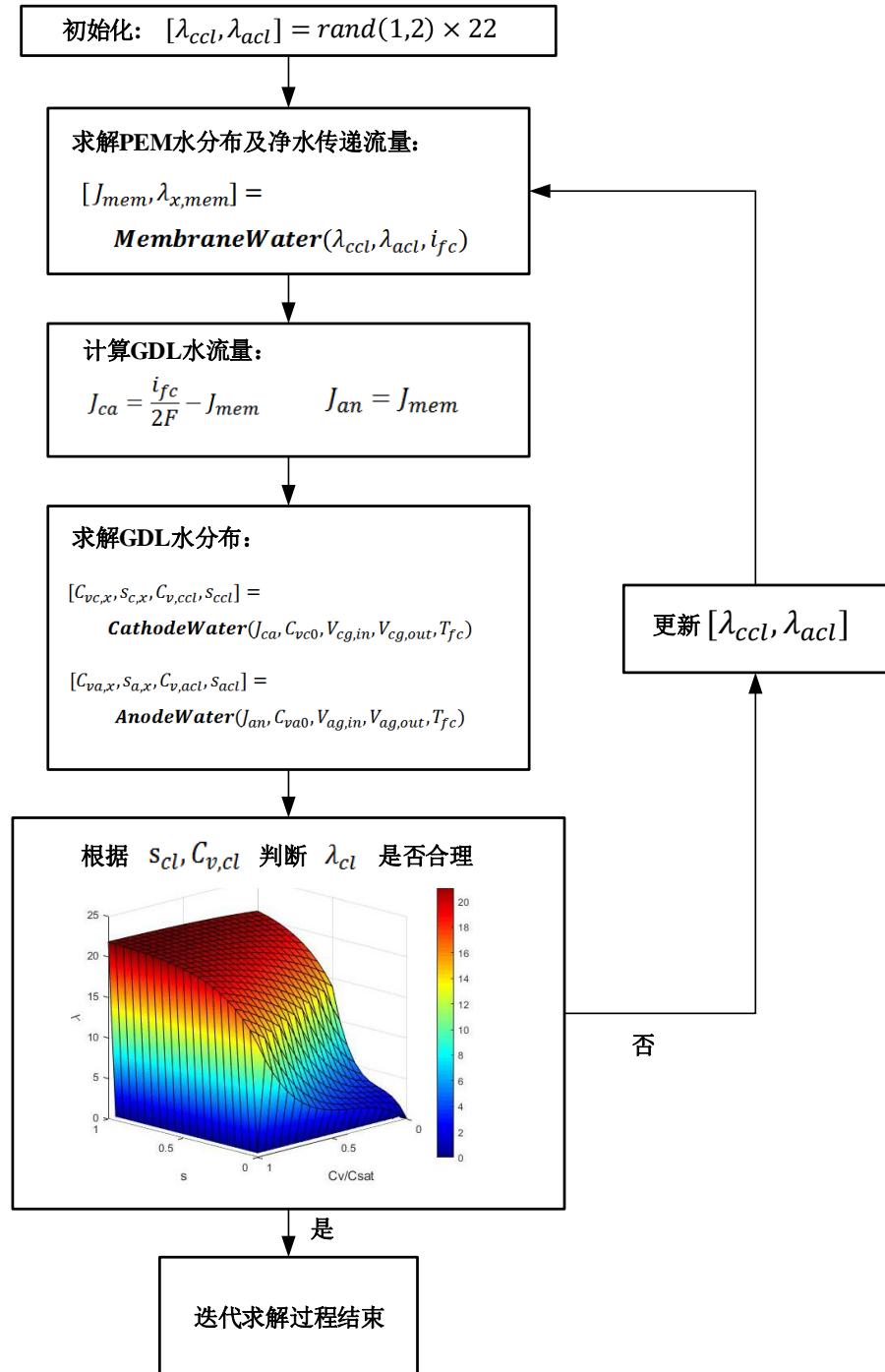


图 3.9 一维水分布迭代求解流程图

第4章 燃料电池单体组分空间分布测量实验

本课题中主要关注质子交换膜燃料电池单片沿流道方向气体组分的分布以及沿质子传递方向的水分布，前者通过第二章中介绍的气体采样实验系统获得，后者通过第三章中介绍的稳态一维水分布模型获得。

本实验的目的为测量与评估不同电流密度、进气流量、增湿条件与单片工作温度下的两种分布。当燃料电池稳定工作在设定工况下时，一方面通过稳态气体采样实验可直接获得氧气与氢气在不同采样点处的摩尔分数；另一方面将设定的工作条件与湿度传感器采集得到的阴、阳极入口水蒸气浓度代入模型可以得到稳态一维水分布。

4.1 实验设计

本实验采用正交实验方法，选取电流密度、阴极进气流量、阳极入口相对湿度（实际实验中通过控制增湿温度与增湿器后伴热带加热温度确定）与单片工作温度作为变量，每个变量选取三个不同值，如表 4.1 所示。按照四变量三水平正交表 $L_9(3^4)$ 进行 9 组实验设计。其他条件为：阴极不增湿；氢气过量系数为 2。

表 4.1 稳态气体采样实验条件表

实验变量	水平 1	水平 2	水平 3
A: 阴极流量 (L/min)	2.44	5.16	7.36
B: 阳极入口相对湿度 (%)	40	60	80
C: 电流 (A)	40	80	120
D: 单片工作温度 (°C)	55	59	63

由于正交表的排列顺序不唯一，因此参考方川^[24]进行阴极增湿、阳极不增湿稳态气体采样实验的经验，调整实验顺序使 9 组实验中相对湿度逐步上升，选定的正交表如表 4.2 所示。

表 4.2 稳态气体采样实验正交实验表

实验组号	阴极流量	相对湿度	电流	工作温度
	(L/min)	(%)	(A)	(°C)
1	2.44	40	40	55
2	5.16	40	80	59
3	7.36	40	120	63
4	7.36	60	80	55
5	2.44	60	120	59
6	5.16	60	40	63
7	5.16	80	120	55
8	7.36	80	40	59
9	2.44	80	80	63

进行燃料电池单体组分空间分布测量实验的步骤为：

- (1) 启动实验台架，进行氮气吹扫 30 min；
- (2) 停止氮气吹扫，供应空气和氢气并设定流量和增湿条件；
- (3) 开启电子负载，逐步增大至目标电流值；
- (4) 待各工作条件均达到目标值并保持稳定后，持续运行 30 min；
- (5) 开启质谱仪，使用氦气吹扫采样管路至氦气信号达到稳定且无其他气体被检测出；
- (6) 开始进行气体采样，每个采样点采样 240 s 然后氦气吹扫 100 s，若采样和吹扫过程中发现信号未达到稳定值则及时增加时间（设定 CANoe 界面上的 Sample Time 和 Sample Interval 信号量），采样顺序为阴极 1—10 采样通道→阳极 1—10 采样通道，完成阴极通道采样后，氦气吹扫采样管路 5 min，再切换到阳极采样管路，以避免采样管路中残留的氧气与氢气直接接触；
- (7) 第一组完整采样完成后，重复步骤 (6) 再进行两次采样，以确保实

验结果的可重复性。

- (8) 读取质谱仪记录的采样气体分压数据，分析流道内气体组分分布；
- (9) 读取上位机中存储的湿度传感器干球温度与露点温度数据，代入模型分析质子传递方向水分布。

4.2 实验结果

由于时间所限，目前仅完成部分实验，故给出第一组工作条件下实验的结果以及该工作条件下的氧气分布、氢气分布与水分布，后续实验的数据处理与分析方法相同。

4.2.1 氧气分布

阴极采样结果如图 4.1 上图所示，可以清楚地分辨出 10 个采样通道的结果。由采样通道切换到吹扫通道后，氦气先将采样管路内残余气体压入质谱仪，从而出现氧气、氮气分压脉冲。由吹扫通道切换到采样通道后，分压信号并非直接上升到稳定，而是会出现波动，因此带来一定延时。

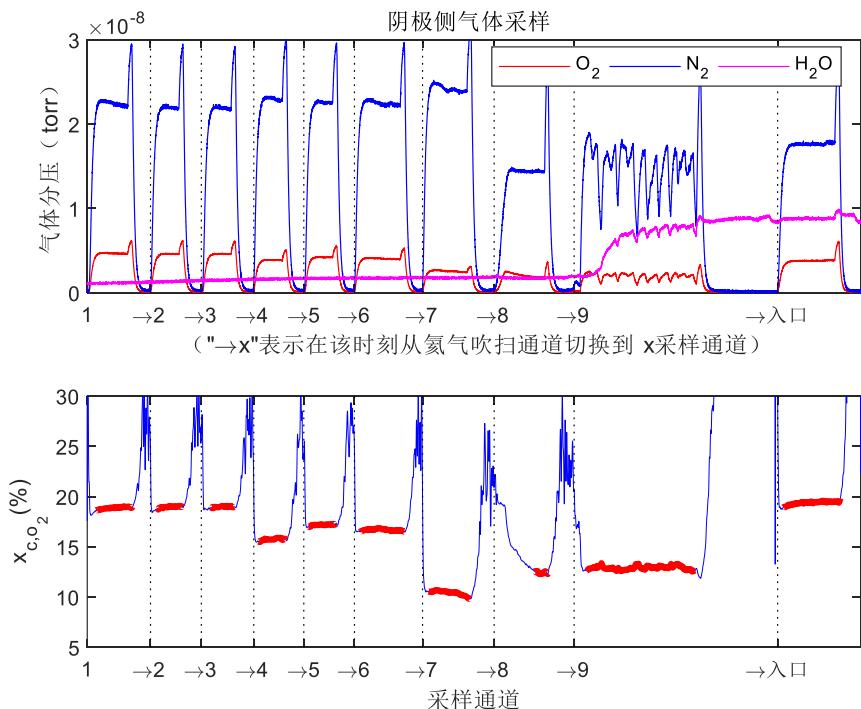


图 4.1 阴极采样结果

由于氧气不能组成稳定标准气，因此需使用阴极标准气分别对质谱仪进行标定。此处使用式(4.1)中方川^[24]给出的标定结果：

$$x_{c,O_2} = 1.096 \times \frac{1}{r_{N_2/O_2}} \quad (4.1)$$

标定后可将氮氧分压比转换为氧气占氮氧总和的体积分数，采集各稳态值即可获得该工作条件下流道内各采样点处的氧气分布，如图 4.1 下图所示，各采样通道的稳态氧气体积分数取红色段的平均值得到，将结果表示在流道对应位置处如图 4.2 所示。

沿流道方向分布差异较明显，距离入口的距离与氧气体积分数负相关：阴极入口处氧气体积分数最 1—3 采样点相对入口处较近，氧气体积分数平均值为 19.0%；4—6 采样点位于流道中部，氧气体积分数平均值为 16.5%，7—9 采样点距离入口较远，氧气体积分数平均值为 11.2%。

流道间的分布差异相对不明显，第一组采样点中三条流道氧气体积分数基本相同，后两组采样点中距离入口相对较远的第 31 条流道的氧气体积分数明显低于另外两条流道，平均差值分别为 1.3% 和 2.3%。

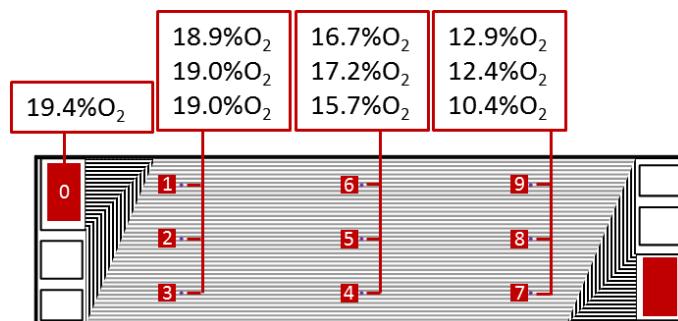


图 4.2 阴极流道内氧气分布

值得注意的是，在通道 9 的采样过程中，观察到氧气和氮气分压的周期性剧烈波动，且此现象没有在其他通道采样过程中出现。在探究此波动出现的原因时发现，水蒸气分压在之前的采样过程中维持稳定而在通道 9 的采样过程中显著上升，在采样毛细管中也观察到成段水柱流动。由此推断是由于液态水堵塞采样管路，从而使该段气体组分分压降低。由于在之前的实验中发现由于采样管路内壁对水有很强的吸附作用，无法判断所测得的水分压是当前采样通道

的水产生还是采样通道中残留的水产生，因此沿流道方向的水分布并非本课题的研究内容。但此实验的结果显然说明通道 9 处与其他通道相比水蒸气浓度更高。结合流道的结构和通道 9 在流道中的位置分析，可能的原因为局部电流密度分布差异：

由于阴、阳极流道呈中心对称，阴极采样点 9 的位置对应阳极采样点 1，其距离阳极入口最近，氢气浓度最高。在氧气相比氢气更足量的反应条件下（该工况点下氧气和氢气的过量系数分别为 3.6 和 2.0），氢气浓度对反应正向进行促进作用更大，因此该处局部电流密度最大，产生的水最多。

但该解释与现有研究的结果不符。根据 Xia 等^[32]对 PEMFC 稳态工作参数优化的研究，不同电流密度下（从上到下分别为 200/500/800 mA/cm²）电流密度分布均表现为：空气入口与氢气出口一侧>氢气入口与空气出口一侧，如图 4.2 所示。但考虑到 Xia 等采用的单体结构、进气过量系数、进气湿度等均与本实验存在一定差异，因此两种不一致的结果能否统一仍有待进一步研究。

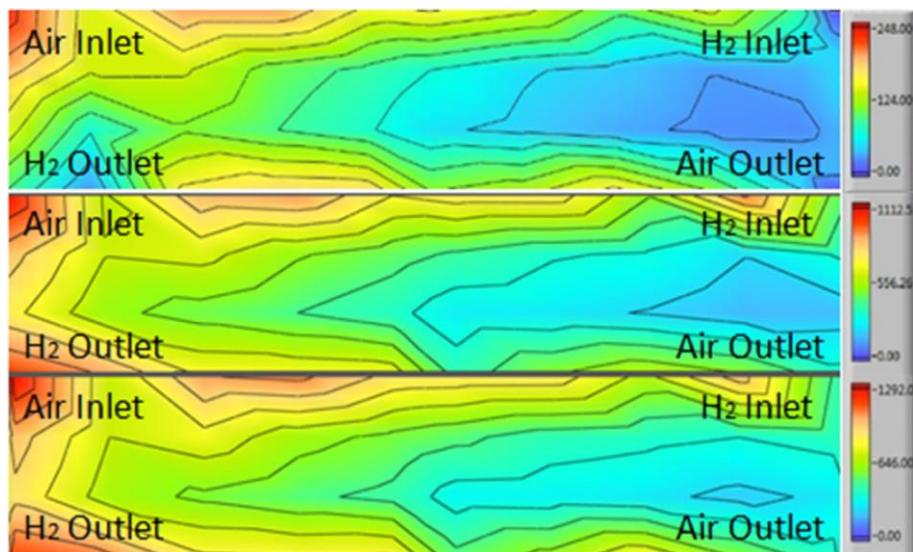


图 4.3 局部电流密度分布 (Xia 等)^[32]

4.2.2 氢气分布

阳极采样结果如图 4.4 所示，由于阴极采集的三种组分：氢气、氮气、水的分压各自相差超过一个数量级，因此将其分别显示。图中所示为 8 个采样点

的采样结果，采样点 5 和 9 采集的气体分压值过低，认为并非有效结果，且在进行加缠伴热带与重复实验等操作后仍然没有改善。由于该组实验的工作条件下，阳极侧入口湿度仅 20% 且其他通道结果正常，由于流道中产生液态水堵塞管路导致气体难以进入的可能性不大，后续实验中考虑更换相应采样管路、提高伴热带加热温度并延长采样时间。

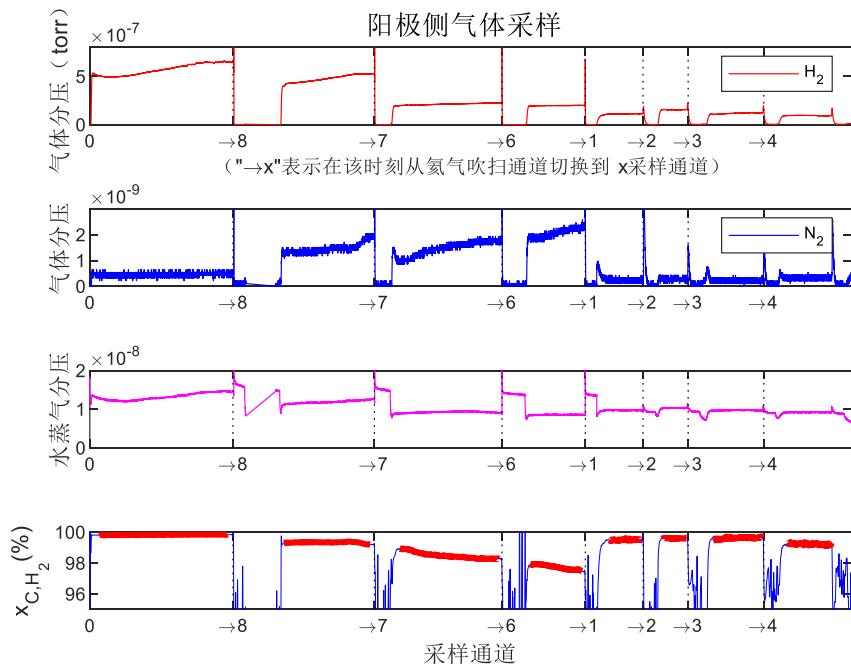


图 4.4 阳极采样结果

与阴极类似，此处需使用阳极标准气对质谱仪进行标定。同样使用式(4.2)中方川给出的标定结果：

$$x_{a,H_2} = 1 - x_{a,N_2} = 1 - \left(2.187 \times \frac{1}{r_{H_2/N_2}} \right) \quad (4.2)$$

标定后可将氢氮分压比转换为氢气占氢氮总和的体积分数，采集各稳态值即可获得该工作条件下流道内各采样点处的氢气分布，如图 4.4 所示，各采样通道的稳态氧气体积分数取红色段的平均值得到，将结果表示在流道对应位置处如图 4.5 所示。

沿流道方向分布规律与阴极侧一致，即距离入口的距离与氢气体积分数负

相关：以第 31 条流道为例，三个采样点相比入口处氢气体积分数分别累积降低 0.2%，0.6% 和 1.3%。另外两条流道尽管未能获得全部三个采样点的结果，但也符合此分布规律。值得注意的是，位于最上方的第 9 条流道采样点 6 的氢气体积分数较低，甚至低于距离入口更远的采样点 7 和 8，解释此现象仍可从局部电流密度分布差异角度解释，但首先需获得采样点 9 的准确采样结果，若采样点 9 的氢气体积分数更低，则此假设成立，否则需要从流道结构与实验误差等方面寻找原因。

流道间的分布差异相对不明显，第一组采样点（1, 2, 3）中三条流道氢气体积分数基本相同，这也与阴极侧的结果一致。后两组采样点中，测得的数据中流道间氢气体积分数差值分别为 1.5% 和 0.8%。

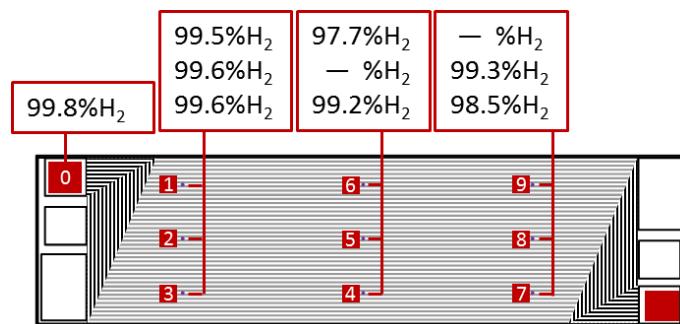


图 4.5 阳极流道内氢气分布

4.2.3 水分布

根据传感器采集的干球温度和露点温度，通过式(4.3)和式(4.4)分别计算实验过程中各处相对湿度和水蒸气浓度。

$$C_v = \frac{P_{sat}(T_{dew})}{RT} \quad (4.3)$$

$$RH = \frac{P_{sat}(T_{dew})}{P_{sat}(T)} \quad (4.4)$$

由图 4.6 可见，实验过程中水蒸气浓度始终在小幅振荡，随着燃料电池工作产生的水的累积，阴极出口水蒸气浓度逐渐增加并大于阴极入口水蒸气浓度，

阴极入口处水蒸气浓度的平均值为 1.89 mol/m^3 , 阳极入口处水蒸气浓度的平均值为 1.53 mol/m^3 。

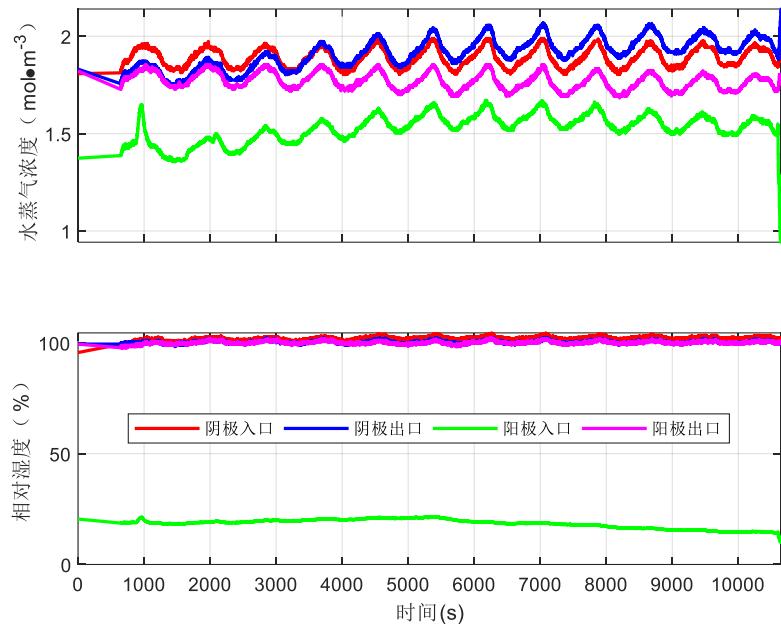


图 4.6 各处水蒸气浓度与相对湿度

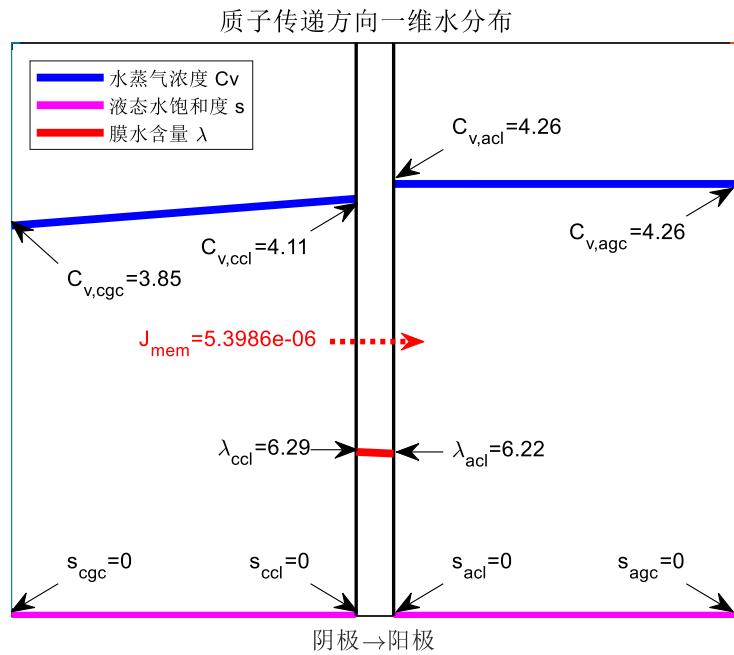


图 4.7 质子传递方向一维稳态水分布

将阴、阳极入口处水蒸气浓度代入模型中计算一维水分布，如图 4.7 所示。膜内水含量较小，净水传递方向为阴极→阳极；阴、阳极 GDL 均为 V 模式，即不存在液态水，阳极 GDL 水蒸气浓度略高于阴极 GDL。

4.3 本章小结

本章主要介绍了对燃料电池单体组分空间分布测量的实验方法，设计正交实验研究不同电流密度、进气流量、增湿条件与单片工作温度下的两种分布，并给出了进行实验的完整流程，并以一组实验的结果为例给出了数据处理与分析方法。遗憾的是，由于时间所限未能完成设计的全部实验，未能对不同工作条件下的分布差异性进行综合分析。

第5章 总结与展望

5.1 论文工作总结

本文建立了一种实验与模型结合的方法，对多工况下大活性面积燃料电池内部沿流道和流道间气体组分空间分布的特征以及沿质子传递方向水分布的特征进行同时观测，从而能够完整评价燃料电池单体在特定工作条件下各组分的空间分布。具体工作可分为实验平台搭建、模型与实验三部分进行概括：

1) 实验平台搭建

完成了燃料电池单体组分空间分布测量实验平台完整的搭建、检查与测试工作。搭建过程包括单片安装、管路布置和传感器、电子负载、控制器、气体采样系统等的安装与调试工作。随后完成了电子负载标定与验证、气体采样系统检漏。最后为验证实验平台已能够正常运行，进行了多组极化曲线测试以及气体采样实验测试。

2) 模型

针对实验所用单片进行沿质子传递方向稳态水分布的 Matlab 建模：气体流道内采用集总参数模型描述气体流道内的气体动态过程，采用 Springer 模型的算法计算暂不可测的流道出口流量；气体扩散层采用课题组胡骏明博士提出的两相水一维稳态分布三模式模型及相应判据。考虑到该模型使用的“无限大相变速率”假设在 GDL 与流道边界处可能产生的不自洽，重新设计了边界液态水与水蒸气的传递的计算方法。质子交换膜除考虑膜中水的浓度扩散和电迁移两类过程，还补充了 Weber 等在实验中观测到的一侧液态水传递至另一侧形成水膜导致膜水含量分布不连续的情况。将催化剂层边界条件简化为第一类边界条件，构建 $\lambda_{cl}(C_{v,cl}, s_{cl})$ 曲面，从而避免了对难以精确建模的催化剂层气态水、液态水和 ionomer 内膜中水的相互转化过程的讨论。提出一种迭代求解质子传递方向一维稳态水分布的新方法。

3) 实验

设计了对燃料电池单体组分空间分布测量的实验方法并给出了进行实验的完整流程，采用正交实验研究不同电流密度、进气流量、增湿条件与单片工作

温度下的两种分布，并以一组实验的结果为例给出了数据处理与分析方法。

5.2 未来展望

在本文工作的基础上，还可以继续开展以下工作，仍然以实验平台搭建、模型与实验三部分给出：

1) 实验平台搭建

如有条件，应增加对现有单片的阻抗谱测试（EIS），否则当前模型计算得到的一维稳态水分布无法通过实验证。另外，可在阴、阳极出口加装流量传感器，一方面可以实验证本模型中对出口流量的计算是否准确，另一方面也可使用实验数据直接作用一维水分布模型的输入，更为简化。

2) 模型

本模型对阴、阳极 CL、GDL、流道的建模除考虑了阴极生成水之外完成相同，但此处理方法略不合理，下一步应增加对阴极 CL 的单独建模。此外，应将本模型的计算结果与其他模型进行对照，以验证模型的有效性。

3) 实验

由于时间有限，未能完成设计的全部实验，因此未能对不同工作条件下的分布差异性进行综合分析，最终仅给出测量方法未能进行“评价”。下一步应完成设计的实验，并将此组阴极不增湿、阳极增湿的实验结果与课题组方川博士进行的阳极增湿、阴极不增湿的结果对照分析。

插图索引

图 1.1 质子交换膜的两类水传输机制 ^[5]	3
图 1.2 不同边界条件下膜内水含量分布 ^[6]	3
图 1.3 一侧为液态水环境下膜中水分布 ^[6]	4
图 1.4 两种流道对比 ^[8]	6
图 1.5 催化剂层厚度和温度对于燃料电池性能的影响 ^[14]	7
图 1.6 催化剂层和膜 Ionomer 水含量曲线 ^[15]	8
图 2.1 实验平台总体架构	10
图 2.2 台架与冷却系统部件	11
图 2.3 流道结构与采样点布置 ^[24]	12
图 2.4 湿度传感器布置位置	13
图 2.5 安装传感器段管路零件图	13
图 2.6 CAN 网络通讯协议结构	14
图 2.7 接收、读取并处理传感器信号	15
图 2.8 配置 CANdbc 文件	15
图 2.9 将信号发送至主控制器	16
图 2.10 接收（左）与存储（右）模块	16
图 2.11 上位机显示信号	17
图 2.12 电子负载控制程序	17
图 2.13 CANoe 平台显示界面	17
图 2.14 燃料电池单片气体采样实验系统	18
图 2.15 两路选通原理 ^[25]	18
图 2.16 气体采样系统实物图	19
图 2.17 检漏前后氮氧分压比计算	19
图 2.18 电子负载加载过程标定	20
图 2.19 电子负载降载过程标定	21
图 2.20 加载标定验证	21
图 2.21 降载标定验证	22
图 2.22 进气流量设定	22
图 2.23 极化曲线（第三组）	23

图 2.24	24
图 2.25 相对湿度分析	25
图 2.26 $f(T)$ 曲线	25
图 2.27 水蒸气浓度变化	26
图 2.28 阳极侧采样结果	26
图 2.29 阴极侧采样结果	27
图 3.1 质子传递方向一维模型简图	28
图 3.2 流道水传递过程	28
图 3.3 Springer 模型示意图 ^[7]	30
图 3.4 $J < 0$ 时计算方法	32
图 3.5 $J > 0$ 时计算方法	32
图 3.6 气体扩散层内两相流稳态分布的三种模式 ^[27]	35
图 3.7 $\lambda(Cv,s)$ 曲面	44
图 3.8 无限大相变速率假设下 $\lambda(Cv,s)$ 曲面	45
图 3.9 一维水分布迭代求解流程图	50
图 4.1 阴极采样结果	53
图 4.2 阴极流道内氧气分布	54
图 4.3 局部电流密度分布 (Xia 等) ^[32]	55
图 4.4 阳极采样结果	56
图 4.5 阳极流道内氢气分布	57
图 4.6 各处水蒸气浓度与相对湿度	58
图 4.7 质子传递方向一维稳态水分布	58

表格索引

表 4.1 稳态气体采样实验条件表	51
表 4.2 稳态气体采样实验正交实验表	52

参考文献

- [1] Automakers are betting big on hydrogen-powered cars— here are 12 in the works [EB/OL].
<http://www.businessinsider.com/12-hydrogen-car-projects-2017-5>.
- [2] U.S. Drive, Fuel Cell Technical Team Roadmap, 2013 [EB/OL].
http://energy.gov/sites/prod/files/2014/02/f8/fctt_roadmap_june2013.pdf.
- [3] Yoshida T, Kojima K. Toyota MIRAI Fuel Cell Vehicle and Progress Toward a Future Hydrogen Society[J]. *Electrochemical Society Interface*, 2015, 24(2):45-49.
- [4] Jiao K, Li X. Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Progress in Energy & Combustion Science*, 2011, 37(3):221-291.
- [5] Adam Z. Weber, John Newman. Transport in Polymer-Electrolyte Membranes I. Physical Model[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150(7):A1008-A1015.
- [6] Hwang G S, Parkinson D Y, Kusoglu A, et al. Understanding Water Uptake and Transport in Nafion Using X-ray Microtomography[J]. *Acs Macro Letters*, 2013, 2(4):288-291.
- [7] Springer T E. Polymer Electrolyte Fuel Cell Model[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1991, 138(8):2334.
- [8] Nguyen T V, He W. Interdigitated flow field design[M]. *Handbook of Fuel Cells*. John Wiley & Sons, Ltd, 2010.
- [9] Pasaogullari U, Wang C Y. Two-phase transport and the role of micro-porous layer in polymer electrolyte fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(25):4359-4369.
- [10] Wang Y, Wang C Y. A Nonisothermal, Two-Phase Model for Polymer Electrolyte Fuel Cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(6):A1193-A1200.
- [11] Gurau V. Two-Phase Transport in PEM Fuel Cell Cathodes[J]. *Journal of Fuel Cell Science & Technology*, 2008, 5(2):25-28.
- [12] Bednarek T, Tsotridis G. Calculation of effective transport properties of partially saturated gas diffusion layers[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 340:111-120.
- [13] Das P K, Li X, Liu Z S. Analysis of liquid water transport in cathode catalyst layer of PEM fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(6):2403-2416.
- [14] Zenyuk I V, Das P K, Weber A Z. Understanding Impacts of Catalyst-Layer Thickness on

Fuel-Cell Performance via Mathematical Modeling[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016, 163(7):F691-F703.

- [15] Kusoglu A, Kwong A, Clark K T, et al. Water Uptake of Fuel-Cell Catalyst Layers[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2012, 159(9):F530-F535.
- [16] Heidary H, Kermani M J, Khajeh-Hosseini-Dalasm N. Performance analysis of PEM fuel cells cathode catalyst layer at various operating conditions[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(47).
- [17] Mench M M, Dong Q L, Wang C Y. In situ water distribution measurements in a polymer electrolyte fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2003, 124(1):90-98.
- [18] Kim H S, Ha T, Min K. A Study of Water and Oxygen Distributions in the Cathode Flow Channels of a PEM Fuel Cell[C]. ASME 2006, International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology. 2006:431-437.
- [19] Yang X G, Burke N, Wang C Y, et al. Simultaneous Measurements of Species and Current Distributions in a PEFC under Low-Humidity Operation[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(4):A759-A766.
- [20] Ko D, Doh S, Park H S, et al. The effect of through plane pore gradient GDL on the water distribution of PEMFC[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 43(4).
- [21] Zenyuk I V, Parkinson D Y, Hwang G, et al. Probing water distribution in compressed fuel-cell gas-diffusion layers using X-ray computed tomography[J]. Electrochemistry Communications, 2015, 53:24-28.
- [22] Belhadj M, Aquino A, Heng J, et al. Current density distributions in polymer electrolyte fuel cells: a tool for characterisation of gas distribution in the cell and its state of health[J]. Chemical Engineering Science, 2018.
- [23] Fang C, Xu L, Cheng S, et al. Sliding-mode-based temperature regulation of a proton exchange membrane fuel cell test bench[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017.
- [24] 方川. 基于降维模型的燃料电池发动机控制方法研究[D]. 清华大学, 汽车工程系, 2018.
- [25] Two Position Microelectric Valve Actuator Product Manuals[EB/OL].
<https://www.vici.com/support/images/app16.gif>
- [26] Hu J, Li J, Xu L, 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.

- [27] 胡骏明. 车用质子交换膜燃料电池水传递动态建模与状态估计[D]. 清华大学, 汽车工程系, 2018.
- [28] Weber A Z, Borup R L, Darling R M, et al. A Critical Review of Modeling Transport Phenomena in Polymer-Electrolyte Fuel Cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2014, 161(12):F1254-F1299.
- [29] He W, Yi J S, Nguyen T V. Two-phase flow model of the cathode of PEM fuel cells using interdigitated flow fields[J]. Aiche Journal, 2010, 46(10):2053-2064.
- [30] Hussey D S, Spernjak D, Weber A Z, et al. Accurate measurement of the through-plane water content of proton-exchange membranes using neutron radiography[J]. Journal of Applied Physics, 2012, 112(10):297-302.
- [31] Bao C, Bessler W G. Two-dimensional modeling of a polymer electrolyte membrane fuel cell with long flow channel. Part I. Model development[J]. Journal of Power Sources, 2015, 275(278):922-934.
- [32] Xia S, Lin R, Cui X, et al. The application of orthogonal test method in the parameters optimization of PEMFC under steady working condition[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(26):11380-11390.

致 谢

衷心感谢我的导师徐梁飞副教授对我毕业设计全过程当中的悉心指导。尤其令我难忘的是，在燃料电池单体实验平台建设过程中，徐老师多次来到 607 实验室与我一同规划实验台架的升级工作，一步步帮助我克服了面对复杂实验设备时产生的畏难情绪，从而全身心投入到课题当中。感谢课题组李建秋教授在我的毕业设计开展过程中的关心与支持，当课题中期我对于实验方案与课题目标产生困惑时，李老师及时地为我指点迷津。

感谢课题组方川、胡骏明、洪坡、胡尊严、赵兴旺、江宏亮、邵扬斌等师兄以及张钦国博士后对我在课题实验方面的帮助。

感谢我的家人与女朋友在我毕业设计进行过程中的陪伴与体贴。

声 明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师指导下，独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人享有著作权的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。

签 名： 张解元 日 期：2018.6.25

附录 A 外文资料的书面翻译

正交实验在稳态工况质子交换膜燃料电池参数优化中的应用

The application of orthogonal test method in the parameters
optimization of PEMFC under steady working condition

Shixiang Xia ^{a,b}, Rui Lin ^{a,b,*}, Xin Cui ^{a,b}, Jing Shan ^{a,b}

^a Clean Energy Automotive Engineering Centre, Tongji University, Shanghai, 201804, Shanghai, China

^b School of Automotive Studies, Tongji University, Shanghai, 201804, Shanghai, China

摘要

正交试验法可以缩短试验次数，缩短试验周期并很快找出多变量下的优化方案。本研究采用正交实验方法对质子交换膜燃料电池的运行参数进行了优化，在稳态工况下符合燃料电池参数优化测试的要求。采用四变量三阶正交表，设计了9次正交实验研究燃料电池的工作温度，进气压力，相对湿度和阴极空气过量系数对燃料电池性能的影响。以极化曲线、局部电流密度分布和电化学阻抗谱（EIS）技术作为基础，验证了正交试验得出结论的正确性。本研究还给出了不同的电流密度负载下各运行参数的优化组合。测试结果表明，在中高电流密度负载下空气过量系数对燃料电池性能影响最大，而在低电流密度条件下进气压力对燃料电池性能的影响最大。另一方面，工作温度和空气相对湿度对燃料电池的性能影响不大。此外，本文还讨论了主要参数对燃料电池性能的影响机理。

Abstract

Orthogonal test method can reduce test times, shorten test cycles and find multi-factors optimization scheme quickly. In this study, the operation parameters of PEMFC were optimized by the orthogonal experiment method, which met the requirements of the fuel cell parameter optimization test under steady working condition. With the help of four factors and three levels orthogonal table, nine orthogonal experiments were designed to study the influences of fuel cell's operating temperature, gas inlet pressure, relative humidity and oxidant stoichiometric ratio on the performance of PEMFC. On the basis of the polarization curve, local current density distributions and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technologies, the correctness of the conclusions obtained from the orthogonal experiment was verified. In the study, the optimization combinations of the operating parameters in different current density loads are listed. The test results show that, the effect of air stoichiometric ratio on PEMFC performance is the largest under the condition of medium and high current density, while the effect of gas inlet pressure on PEMFC performance is the largest under the condition of low current density. On the other hand, the operating temperature and air RH have little impact on the performance of PEMFC. Furthermore, the mechanism of predominant parameters on the performance of fuel cell is discussed.

介绍

质子交换膜燃料电池(PEMFC)由于其功率密度范围广泛($1 \times 10^{-3} \sim 100\text{kW}$)、部件简单、能量转换效率高、工作条件适宜等优势成为内燃机在交通运输领域的一个很好的替代方案。根据能斯特方程($E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$)，燃料电池的输出电压与反应物浓度和温度有关。当运行参数的选择发生变化时，PEMFC 的性能会有相当大的变化。为了最好地利用 PEMFC 并提高燃料电池的性能，理解各参数对燃料电池运行的影响是非常重要的。

Luciana S. Freire 等用不同横截面形状(矩形、梯形)蛇形流道研究了运行参数(反应物增湿温度、阴极压力和单片温度)对 PEMFC 性能的影响。研究结果表明，单片温度 80°C ，氢气增湿温度 95°C ，氧气增湿温度 85°C ，阴极压力 1 bar 的条件下有最优的性能。该研究使用全因子实验设计方法，因而不可避免地有大量实验。然而，参数间可能存在相互影响，进而影响 PEMFC 性能。此外，大量实验耗时耗力。因此用一种更合理的实验方法研究 PEMFC 的性能并优化其运行参数是必要的。

M. Tafaoli-Masoule 等使用遗传算法作为优化方法来确定使直接甲醇燃料电池(DMFC)获得最大功率密度的最优运行参数。但遗传算法结果的可靠性也是基于大量的实验。为进行适应度函数(fitness function)的计算，上千次实验是必需的。为克服此挑战，一个准二维等温模型被用来获得 DMFC 的功率密度(遗传算法的适应度函数)。仿真结果显示功率密度的最大值是 567 mW cm^{-2} ，相应的运行参数是流道高 1mm ，工作温度 130°C ，阳极压力 2.5bar ，阴极压力 5bar 。

从结果可以看出，采用遗传算法可以达到优化运行参数的目的。然而，这种方法依赖于大量的测试数量，这将耗费大量的时间和精力。本文采用正交试验方法优化工作参数组合，同时考虑各参数对 PEMFC 性能影响的显著程度。同时，应用极化曲线、局部电流密度分布和电化学阻抗谱(EIS)技术验证正交试验结果的正确性。

试验

正交试验设计

正交试验法是一种研究多变量 (factor)，多阶 (level) 的设计方法。它从大量测试数据中选择适当数量，具有代表性的测试。这些测试数据均匀分布且可比。正交试验的设计基于正交表。最后用选取的正交试验的结果进行计算分析，以减少试验次数，缩短试验周期，并迅速找到最优方案。正交试验中的变量 (factor) 是影响 PEMFC 性能的参数，阶 (level) 表示单一变量最多可取的不同值。但是正交试验的缺点是当不同因素之间存在相互作用时会使分析结果受到干扰。在这项研究中，所有的变量的测量均保证不受变量之间的相互影响。因此，正交试验符合燃料电池参数优化的要求。

作为燃料电池热力学的核心，能斯特方程刻画了可逆电化学电池电势，物质的浓度和气体压力的关系：

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}}$$

气体压力和工作温度的不同会影响燃料电池的可逆电势和性能。提高反应物与产物在平衡状态下的“交换率” j_0 可以提高燃料电池的性能。考虑正向反应和浓度效应，反应物和产物之间的“交换率” j_0 可以通过增加反应物的浓度来有效地提高：

$$j_0 = nFC_R^* f_1 e^{-\Delta G_1^{\ddagger}/(RT)}$$

因此，已知电池单片的工作温度，气体入口压力，空气相对湿度和空气过量系数会影响 PEMFC 的性能，并在正交试验中被设定为四个变量。每个变量的取值通过选择一些典型的参数值来确定：

表一 本研究选取的四个变量及其对应取值

变量	工作温度 (°C)	800 mA cm ⁻² 负载下空气进气压 力 (kPa)	相对湿度 (%)	空气过量系 数
取值 1	60	70	40	1.8
取值 2	70	80	50	2.0
取值 3	80	90	60	2.5

正交表如下：

表二 正交表 (4 factors, 3 levels)

试验序号	变量			
	工作温度 (°C)	800 mA cm ⁻² 负载下空气进气压 力 (kPa)	相对湿度 (%)	空气过量系 数
1	60	70	40	1.8
2	60	80	60	2.5
3	60	90	50	2.0

4	70	70	60	2.0
5	70	80	50	1.8
6	70	90	40	2.5
7	80	70	50	2.5
8	80	80	40	2.0
9	80	90	60	1.8

应当指出的是，各组氢气过量系数保持 2.0。阴极入口气体增湿，阳极入口气体（氢气）不增湿。

为了研究正交试验的结果，本研究采用极差分析（range analysis）。极差分析是根据正交试验确定各变量对试验结果敏感程度（sensitivity）的统计方法。极差被定义为数据极值之差。极差越大，变量越敏感。极差分析的计算过程如下：

$$\delta_{Xm} = \bar{I}_{Xm} - Y$$

$$R_{0X} = \max(\delta_{X1}, \delta_{X2}, \delta_{X3}); R_{1X} = \min(\delta_{X1}, \delta_{X2}, \delta_{X3})$$

$$T_X = R_{0X} - R_{1X}$$

\bar{I}_{Xm} 为所有包含变量 X 的 m 阶取值的试验结果的平均值，Y 为所有试验结果的平均值。因此， δ_{Xm} 反映了包含 X 的 m 阶取值的试验结果的平均值与所有试验结果的平均值的差异。 T_X 代表 X 变量的影响程度。当 T_X 值高时，变量 X 对结果的影响是显著的。

试验工作

这项工作使用有效面积为 250cm^2 的电池单片进行。Nafion 膜的厚度为 $23\ \mu\text{m}$ 。阴极催化剂层和阳极催化剂层的铂含量均为 $0.4\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

试验装置由燃料电池参数控制系统和分区数据采集系统组成。燃料电池参数控制系统基于 Hyware II 测试平台软件控制程序。工作温度，气体压力和流量等输入和输出条件可以自动控制。由加拿大 Greenlight 公司生产的 G60 燃料电池操作平台作为燃料电池参数控制系统的硬件基础并被用于绘制极化曲线。平台的采样频率为 100 ms。该平台可调节反应气体流量，以恒流模式正确加载，并通过压力传感器和背压阀实现背压的闭环控制。入口气体的相对湿度通过充水加热喷雾器瓶来控制。由美国 Gmary 公司生产的 Interface3000 测量装置被应用于研究 PEMFC 的电化学阻抗普及区分燃料电池的主要损耗源。

PEMFC 的性能指标和测试方法

恰当的性能指标和测试手段的应用可以证明正交试验结果的正确性以及区分燃料电池系统内部损耗的来源。

极化曲线

本研究采用恒电流模式正交试验的 9 组极化曲线与正交试验结果进行对比，极化曲线也可以跟随不同电流密度下的性能变化。

研究中的所有实验都使用氢气（99.5%）作为燃料，空气作为氧化剂。燃料电池单片在 70°C 工作温度，2.0 氢气过量系数，2.0 空气过量系数，60% 空气相对湿度和 800mA cm^{-2} 恒定电流负荷下启动工作 3h。

根据正交表进行正交试验。为绘制极化曲线，在每组正交试验中将电流密度负荷保持在 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 和 800 mA cm^{-2} 下各 5 分钟，测量记录相应的电压值。

局部电流密度分布

局部电流密度可以提供不同部分的电流密度分布，反映了燃料电池内部电化学反应的均匀性。这为分析在一些正交试验组中差或好的性能的原因提供了一种方法。这里使用的局部电流密度分布测量与 Lin 的文章中描述的系统相似。一个有 96 分段和内部测量电阻 的 PCB 板用于电流密度分布测量。为了减少对燃料电池性能的影响，将 PCB 作为双极板的一部分放置在阳极侧 MEA 和集电板之间。PCB 由集电器部分，电阻器阵列和背面组成。其中，集电器部分被放置在环氧树脂基质的表面上。用于电流测量的电阻器阵列使用多层组件集成在 PCB 中。测量板的背面连接气体供应和支撑板。电路板的顶层和背层通过导线相互连接，与膜电解质组件（MEA）接触的层被分成段以避免横向传导。为了使 MEA，垫片和 PCB 保持良好接触，压缩机提供了 30 bar 的夹持压力。

电化学阻抗谱 (EIS)

电化学阻抗谱 (EIS) 已被证明是一种功能强大的无创原位试验技术，用于研究在 PEMFC 内发生的复杂过程。通过对 EIS 的分析，可以对燃料电池的主要损耗源如欧姆损耗，阴极和阳极活化损失进行定量分析。

完成各组正交试验后，燃料电池在 500mA cm^{-2} 的恒电流模式下加载以达到相对稳定的状态。理论上，EIS 测量应该在绝对稳态条件下进行，这对于燃料电池系统来说是非常难以实现的，特别是在过量空气系数低或低湿度条件下的测量。在这项研究中，在恒电流模式下，每 30 秒 PEMFC 电压变化不超过 0.02 V 时，即认为燃料电池达到稳定状态。然后进行 EIS 测试。将 PEMFC 的阳极侧视为参比电极和对电极；将 PEMFC 的阴极侧视为工作电极。测试频率范围为 $10\text{ kHz}\sim 0.1\text{ Hz}$ ，干扰电流信号幅值为 2 A。

结果和讨论

正交试验结果与分析

九组正交试验的电压值在不同电流密度下测量。此处仅列出 500mA cm^{-2} 下的结果，不同正交试验结果存在一定差异， 500mA cm^{-2} 负载下，第六组测试电压最高，0.715V，第一组测试电压最低，0.683V：

表三 500mA cm^{-2} 下电压值					
试验序号	变量				测试结果 (V)
	工作温度 (°C)	500 mA cm ⁻² 负载下空气进气压力 (kPa)	相对湿度 (%)	空气过量系数	
1	60	54	40	1.8	0.683
2	60	64	60	2.5	0.709
3	60	74	50	2.0	0.704
4	70	54	60	2.0	0.700
5	70	64	50	1.8	0.702
6	70	74	40	2.5	0.715
7	80	54	50	2.5	0.704
8	80	64	40	2.0	0.698
9	80	74	60	1.8	0.701

从下表可以得出结论 $T_D > T_B > T_C > T_A$ 过量空气系数对燃料电池性能的影响是最大的，进气压力、空气相对湿度其次，工作温度影响最小。此外还有如下结果：

$$\delta_{A2} > \delta_{A3} > \delta_{A1}, \quad \delta_{B3} > \delta_{B2} > \delta_{B1}, \quad \delta_{C3} > \delta_{C1} > \delta_{C2}, \quad \delta_{D2} > \delta_{D3} > \delta_{D1}$$

Table 4 – Calculation results under 500 mA cm^{-2} .				
Factors	Levels			Influence degree
	1	2	3	T
A	$\delta_{A1} = -0.00094$	$\delta_{A2} = 0.0014$	$\delta_{A3} = -0.00051$	0.0024
B	$\delta_{B1} = -0.0093$	$\delta_{B2} = 0.0021$	$\delta_{B3} = 0.0072$	0.0165
C	$\delta_{C1} = -0.00081$	$\delta_{C2} = -0.0018$	$\delta_{C3} = 0.0026$	0.0044
D	$\delta_{D1} = -0.0065$	$\delta_{D2} = 0.010$	$\delta_{D3} = -0.0036$	0.0166

说明最优参数组合为工作温度 70°C ，进气压力 90 kPa ，空气相对湿度 50% ，过量空气系数 2.5 。

用同样的方法计算不同电流密度下的电压值，可以看出，不同电流下，燃料电池性能的四个因素的影响程度发生了变化。但是一般来说，进气压力和空气过量系数 (D 变量) 对燃料电池性能的影响要大于工作温度 (变量 A) 和空气相对湿度 (变量 C)。

应该强调的是，本文旨在比较四个选择因素对 PEMFC 性能的影响程度。因此，试验结果并不表明温度变量和空气相对湿度变量对 PEMFC 的性能没有影响。相反，与其他两个因素相比，温度和空气相对湿度的影响程度较低。当负载条件超过 $400 \text{ mA} \cdot \text{cm}^2$ 时，空气过量系数（D 变量）的影响最大，而在 $400 \text{ mA} \cdot \text{cm}^2$ 以下电流密度条件下，进气压力（B 变量）的影响是最大。另一方面，四因素的最优组合与电流密度条件之间存在一定的趋势。随着电流密度的提高，工作温度的最优值（变量 A）从 50 mA cm^2 电流密度条件下的 60 摄氏度增加到 600 mA cm^2 电流密度条件下的 80 摄氏度。在不同的电流密度条件下，空气进口压力（变量 B）的最优水平都是 90kPa。当电流密度为 800 和 900 mA cm^2 时，空气相对湿度（C 变量）的最优值为 60%。当电流密度为 50 mA cm^2 时，空气过量系数的最优值（变量 D）为 1.8，最优水平变化在其他电流密度条件下为 2.5。

Table 5 – The optimal combination of nine orthogonal experiments under different current density conditions.

Current density (mA cm^{-2})	Influence degree	Optimal levels	Optimal combination			
			Factor A	Factor B	Factor C	Factor D
			Operating temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Air inlet pressure under 800 mA cm^{-2} (kPa)	Air RH	Air stoichiometry
50	B > D > C > A	$A_1B_3C_3D_1$	60	90	50	1.8
100	B > D > A > C	$A_1B_3C_3D_2$	60	90	50	2.5
400	D > B > A > C	$A_1B_3C_3D_2$	60	90	50	2.5
500	D > B > C > A	$A_2B_3C_3D_2$	70	90	50	2.5
600	D > B > C > A	$A_3B_3C_3D_2$	80	90	50	2.5
700	D > B > A > C	$A_3B_3C_3D_2$	80	90	50	2.5
800	D > B > A > C	$A_2B_3C_2D_2$	80	90	60	2.5
900	D > B > A > C	$A_3B_3C_2D_2$	80	90	60	2.5

如表 5 所示，可以获得工作参数的优化，并可以研究各参数的影响程度。电流密度值分为低电流密度区（ $0 \sim 300 \text{ mA cm}^{-2}$ ），中等电流密度区（ $300 \sim 600 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ）和高电流区（ $600 \sim 900 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ）。

在低电流密度条件下，以 100 mA cm^{-2} 恒电流负载为例，工作温度的最优值为 60 摄氏度。进气压力的最优水平是 27 kPa。空气相对湿度的最优水平是 60%，空气过量系数的最优水平是 2.5。

在中等电流密度条件下，以 $500 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 恒电流负荷的情况为例，工作温度的最优值为 70°C ，进气压力的最优值为 74 kPa。空气相对湿度的最优水平是 50%，最优的空气比率是 2.5。

在高电流密度条件下，以 800 mA cm^{-2} 恒电流负荷为例，工作温度的最优值为 80°C ，进气压力的最优值为 90 kPa。空气相对湿度的最优水平是 60%，空气过量系数的最优水平是 2.5。

由表可见，在不同的稳态电流密度条件下，燃料电池的最佳性能组合可以通过 9 组正交试验获得，如表 5 所示。充分体现了正交试验的优越性，省时省力。

在中高电流密度条件下，空气过量系数（变量 D）对 PEMFC 性能的影响最大；而在低电流密度条件下，进气压力（B 变量）对 PEMFC 性能的影响最大。这个结论与 M.G.Santarelli 等人的实验分析是一致的。M.G.Santarelli 等人发现空气过量系数的增加会对电功率产生显著的积极影响，特别是在高电流密度下。另一方面，工作温度（变量 A）和空气相对湿度（变量 C）对 PEMFC 性能几乎没有影响。随着负载电流密度的增加，最佳工作温度从 60°C 逐渐升高到 80°C。这个现象可以用 Mohammadi A. 和 Deevanhxay P. 的研究进行解释。当 PEMFC 的电流密度增加时，会有更多的液态水积聚在燃料电池中，这会恶化氧气向反应位点的迁移；而工作温度的提高可以减轻液态水的积累。因此，当电流密度的负载增加时，最佳工作温度也提高。

极化曲线结果与分析

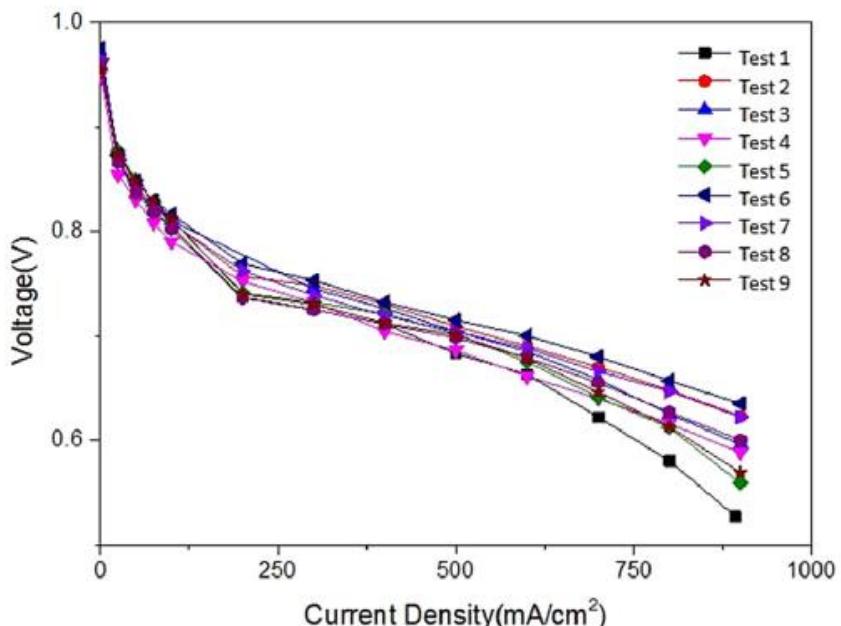


Fig. 1 – The nine polarization curves of the orthogonal experiments.

正交试验的 9 条极化曲线如图 1 所示。不同正交试验的极化曲线存在显著差异。在相同的电流密度条件下，正交试验 6 的输出电压均高于其他试验；而测试 1 的输出电压在高电流密度区域中最低。其中，第二组和第三组正交实验在负载电流密度达到 $200\text{mA}\cdot\text{cm}^2 \sim 300\text{mA}\cdot\text{cm}^2$ 时不能继续加载。

在 $200\text{mA}\cdot\text{cm}^2$ 电流密度的条件下，各组体积的输出电压值依次为 0.769V（测试 6），0.762V（测试 7），0.752V（测试 4），0.741V（测试 5），0.740V（测试 9），0.737V（测试 1），0.736V（测试 8）。

在 500 mA/cm^2 电流密度的条件下, 各组电流输出电压值依次为 0.715 V (测试 6), 0.709 V (测试 2), 0.704 V (测试 3 和测试 7), 0.702 V (测试 5), 0.701 V (测试 9), 0.698 V (测试 8), 0.686 V (测试 4), 0.683 V (测试 1)。

在 800 mA/cm^2 电流密度的条件下, 各组体积的输出电压值依次为 0.657 V (测试 6), 0.648 V (测试 2), 0.647 V (测试 7), 0.627 V (测试 8), 0.625 V (测试 3), 0.616 V (测试 4), 0.613 V (测试 9), 0.612 V (测试 5), 0.580 V (测试 1)。

由以上数据可以看出, 试验 6,2,7 在中, 高电流密度条件下的输出电压值都高于其他组。换句话说, 测试 6,2,7 的电池性能比其他电池好得多。相反, 在中等和高电流密度条件下, 测试 1,5 和 9 的输出电压值 (或电池性能) 低于其他值。考虑到实际测试条件, 测试 6,2 和 7 中的空气过量系数条件是相同的, 值为 2.5, 而测试 1,5 和 9 中的空气过量系数条件都是 1.8。可以看出, 空气过量系数对中, 高电流密度范围内 PEMFC 性能的影响最大, 这与正交实验的结论相同。

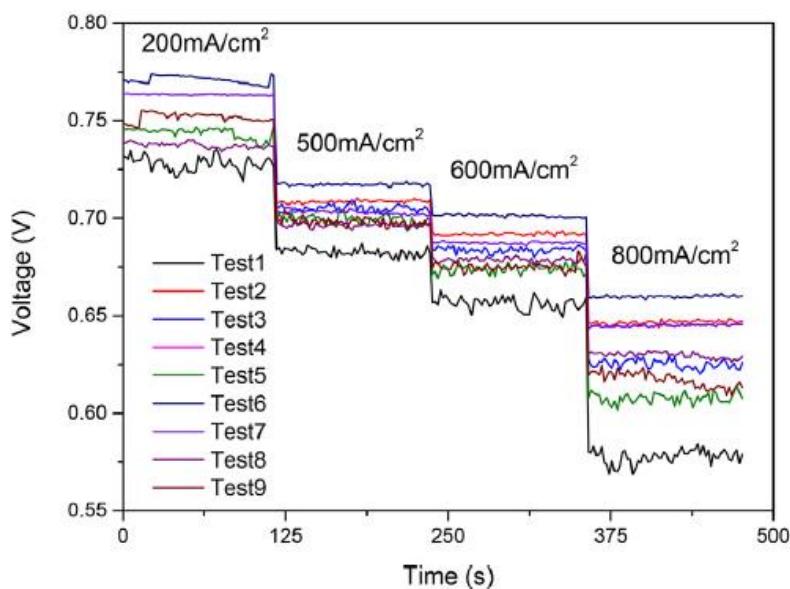


Fig. 2 – The orthogonal experiments' curves of the output voltages versus time.

输出电压对时间的曲线如图 2 所示。图中选择了四个电流密度值 ($200, 500, 600$ 和 800 mA cm^{-2})。类似于极化曲线的结果, 测试 6,2 和 7 具有较高的输出电压, 即比其他测试具有更好的性能。另一方面, 测试 1,5 和 9 具有最低的输出电压和最差的性能。此外, 图 2 可以反映不同测试中电压的稳定性。从图 2 可以看出, 试验 1,5,9 的电压波动最大。测试 1 在 800 mA cm^{-2} 条件下的峰值和谷值分别为 0.624 V 和 0.609 V , 差值为

0.015V。相同条件下，试验 6 的峰值和谷值分别为 0.661V 和 0.658V，差值为 0.003V，相同电流密度下仅为试验 1 的 1/5。

在空气过量系数增加的情况下，在此我们基于空气过量系数增加使电池性能改善提出一个假设。当空气过量系数保持在低水平时，没有足够的氧气扩散到催化剂层。因此，PEMFC 的表现仍然处于较低水平。此外，电化学反应形成的水和加湿带来的水在空气过量系数较低的情况下容易冷凝成水滴。水滴会堵塞流道，使燃料电池的性能变差。这个假设在其他文献中也有提及。Zhan Z.G 和他的研究小组的研究将 PEMFC 中的水输运可视化，发现当空气过量系数保持在低水平时，扩散到催化剂层的氧气不足，电池电压很低。同时产生的水很难从通道中吹出，这使得氧气扩散变得更差。随着过量系数的增加，更多的氧气扩散到催化剂层，气体通道上残留的液态水减少。因此，电池性能提高。P.Rodatz 等人调查了汽车中应用的大型燃料电池电堆的运行情况。作者概述了低空气过量系数的负面影响，这可能导致流道中形成液态水滴，并导致化学反应的失效。这个假设可以解释为什么低空气过量系数的试验组电压波动比其他组电压波动更大。当流出的水堵住流道时，PEMFC 的输出电压下降。然后水滴被从通道中吹出，使氧气得到更好地扩散，电压值增加。

局部电流密度分布结果与分析

为了研究在低空气过量系数条件下 PEMFC 性能衰退的机理，本研究采用原位电流密度分布测量技术。根据正交试验的结果，空气过量系数和进气压力对燃料电池性能的影响是显著的，但工作温度因子和空气相对湿度对 PEMFC 性能影响不大。因此，选择空气进气压力相同的试验 3，试验 6 和试验 9，研究在低空气过量系数条件下 PEMFC 性能下降的机理。试验 3 在 $200/500/800 \text{ mA cm}^{-2}$ 条件下的电流密度分布图像如图 3 所示。试验 6 在 $200/500/800 \text{ mA cm}^{-2}$ 条件下的电流密度分布图像示于图 4。在 $200/500/800 \text{ mA cm}^{-2}$ 条件下测试 9 的电流密度分布图如图 5 所示。不同的颜色表示不同的电流密度值。从图 5 中可以看出，最大电流密度值出现在空气入口附近，最小值（远低于设定值）出现在空气出口附近，这与 Liu 等人的缺气研究中得到的分布相似。可以认为空气缺气出现在试验 9 中，但缺气不是过于严重，反应物足以维持设定值。然后计算电流密度的均方差来表征均匀性（uniformity）。在测试 6 中，在 $200/500/800 \text{ mA cm}^{-2}$ 负载条件下，电流密度的均方差分别为 $74.6 / 114.1 / 147.7 \text{ mA cm}^{-2}$ 。在试验 3 中，在 $200/500 / 800 \text{ mA cm}^{-2}$ 的负载条件下，电流密度的均方差为 $87.0 / 119.4 / 150.4 \text{ mA cm}^{-2}$ 。在测试 9 中，在 $200/500 / 800 \text{ mA cm}^{-2}$ 的负载条件下，电流密度的均方差为 $106.9 / 132.2 / 165.4 \text{ mA cm}^{-2}$ 。在相同的负荷条件下，试验 6 的均方差小于试验 3 的均方差，试验 3 的均方误差小于试验 9 的均方差。可以得出结论，当空气过量系数增加时，燃料电池的均匀性同时提升。

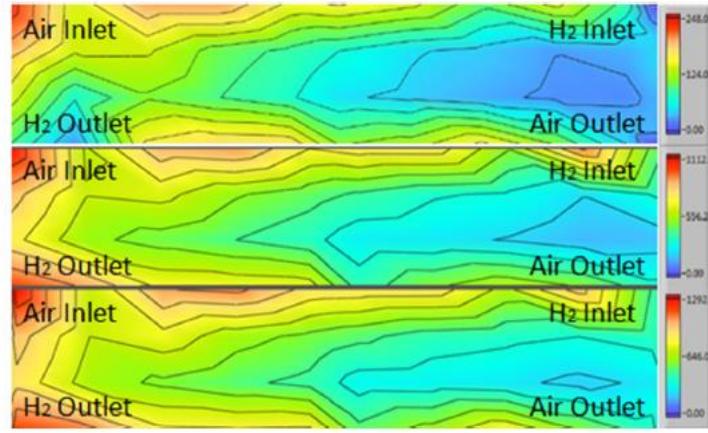


Fig. 3 – The current density distribution images of test 3 in condition of $200/500/800 \text{ mA cm}^{-2}$.

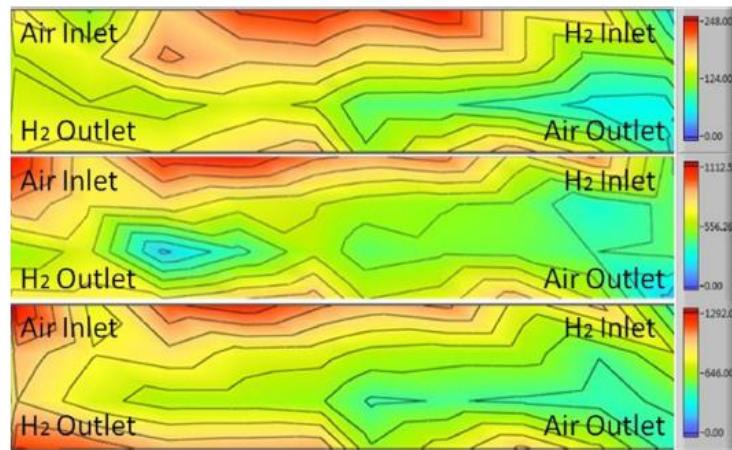


Fig. 4 – The current density distribution images of test 6 in condition of $200/500/800 \text{ mA cm}^{-2}$.

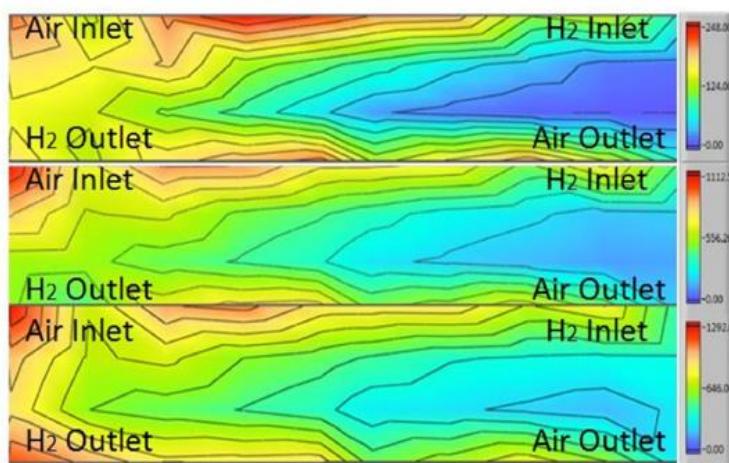


Fig. 5 – The current density distribution images of test 9 in condition of $200/500/800 \text{ mA cm}^{-2}$.

从图 1 和图 2 也可以看出。尽管负载条件发生了变化，但电流密度的分布是相似的。在 PEMFC 的整个区域中，选择六个代表性区域用六种不同的颜色表示，如图 6 所示。它们是氢气入口，氢气出口，空气入口，空气出口，中心区域和缺气区域。每个测试的中心区域均显示出一样的表现，所以选择中心区域作为参照。距离空气出口不远的缺气区域在所有试验中均电流密度最低，因此猜想该区域是缺少氧化剂(氧气)。因此该地区也被选中。根据选择的这些区域，图 7 和图 8 分别为在 800mA cm^{-2} 下在测试 6 和测试 9 下的电流密度分布。

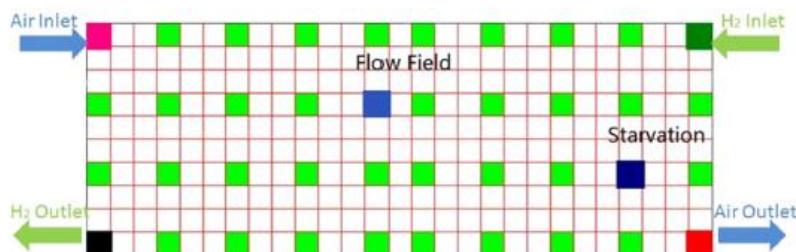


Fig. 6 – 6 typical partitions of PEMFC with six different colours. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

在试验 6 和试验 9 中发现，空气入口和氢气出口面积有最大电流密度。在试验 6 中，空气入口的平均电流密度为 1178mA cm^{-2} ，氢气出口的平均电流密度为 1096mA cm^{-2} 。在试验 9 中，空气入口的平均电流密度为 1528mA cm^{-2} ，氢气出口的平均电流密度为 1400mA cm^{-2} 。

另外，试验 6 的空气出口的平均电流密度为 395mA cm^{-2} ，试验 9 的空气出口的平均电流密度为 451mA cm^{-2} 。空气出口处的两个电流密度值均小于默认值。而且，电流密度最小的地区在两个测试中都是缺气区域。试验 6 中缺气区域的电流密度值为 371mA cm^{-2} ，试验 9 中缺气区域的电流密度值为 202mA cm^{-2} 。

应该意识到，研究中使用的 PEMFC 的空气入口和氢气出口位于电池的同一侧，氢气入口和空气出口位于另一侧。所以在空气入口和氢气出口处有足够的空气。

$$j = j_0^0 \left(\frac{C_R^*}{C_R^{0*}} e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - \frac{C_P^*}{C_P^{0*}} e^{\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT}} \right)$$

根据 B-V 方程， j_0^0 根据参考反应物浓度 C_R^{0*} 和参考生成物浓度 C_P^{0*} 。 C_R^* 和 C_P^* 分别为实际过程中反应物和生成物的浓度。上式中其他参数在表 6 中给出。在空气入口和氢气出口一侧空气浓度很高，因此输出电流 j 最大。然而，在另一侧，空气出口和氢气入口侧，缺气发生，空气浓度很低因此出现最小的电流 j 。

Table 6 – The parameters of Butler-Volmer equation in Eq. (9).

Parameters	Meanings of parameters
η	voltage loss
n	the number of electrons transferred in chemical reaction
C_R^*	the concentrations of reactants in practical processes
C_P^*	the concentrations of products in practical processes
j_0^0	current density measured at the reference point
C_R^{0*}	reference reactant concentration
C_P^{0*}	reference product concentration
j	output current

电流密度的分布可以证实上面提到的假设。当负载电流密度为 $200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时，试验 6 中电流密度最小的 25 个区域的总和为 $171.85 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。在测试 9 中，该值仅为 63.77 mA cm^{-2} 。不同的负载电流密度也会出现相同的情况。以 500 mA cm^{-2} 为例，试验 6 中电流密度最小的 25 个区域的总和为 $509.40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，而试验 9 中的电流密度仅为 $433.18 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。因此，当空气过量系数保持在低水平时（对于试验 9，空气过量系数维持在 1.8），催化剂层中的空气不足，特别是远离进气口的空气不足，即这些区域的空气浓度很低。根据 Butler-Volmer 方程，输出电流密度也保持在低水平。当空气过量系数增加时（从试验 9 到试验 6，从 1.8 增加到 2.5），催化剂层中的空气浓度升高，输出电流密度增加。最后，电池性能得到改善。假设如果空气过量系数继续增加，有理由相信 25 个电流密度最小区域的总和将增加，并且 PEMFC 性能仍将继续提高。

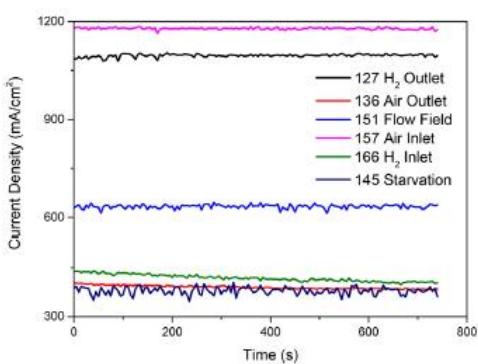


Fig. 7 – The overview of the current densities in test 6 under 800 mA cm^{-2} .

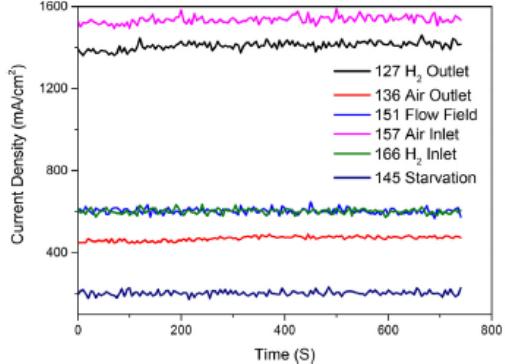


Fig. 8 – The overview of the current densities in test 9 under 800 mA cm^{-2} .

电化学阻抗谱结果与分析

为了准确测量燃料电池的主要损耗源，并证明正交试验结果的正确性，本研究采用了 9 组正交试验的电化学阻抗谱。所有得到的 Nyquist 曲线如图 9 所示。高频和低频弧的直径分别取决于电荷转移和质量传递的限制[27]。Nyquist 图的电阻分析是通过

拟合之前的等效电路（如图 10 所示）获得的， R_{HF} 表示欧姆损失； R_{ct} 和 C 代表活化损失。表 7 列出了等效电路参数。

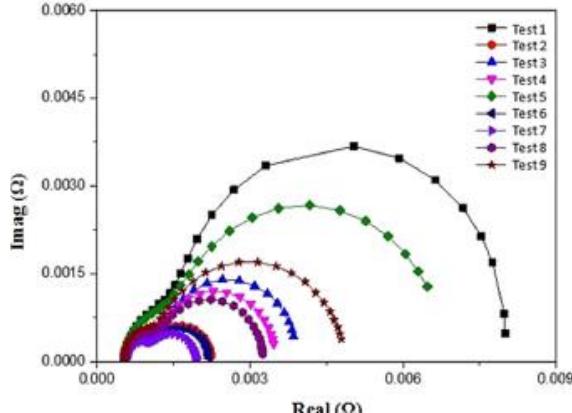


Fig. 9 – EIS of fuel cell under 9 orthogonal tests.

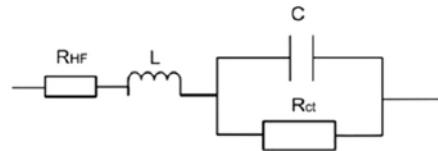


Fig. 10 – The equivalent circuit of PEMFC used in the study.

Table 7 – The equivalent circuit parameters of EIS.			
Tests	Ohmic losses R_1 ($\text{m}\Omega \text{ cm}^2$)	Anode activation loss R_2 ($\text{m}\Omega \text{ cm}^2$)	Cathode activation loss R_3 ($\text{m}\Omega \text{ cm}^2$)
1	151.1	342.0	1767.0
2	153.9	156.8	342.0
3	153.9	219.5	741.0
4	151.1	202.4	655.5
5	151.1	270.8	1510.5
6	156.8	156.8	313.5
7	159.6	153.9	233.7
8	156.8	193.8	570.0
9	151.1	162.5	1083.0

在每次试验中均发现，阴极活化损失总是最大的；欧姆损失最小，阳极活化阻抗介于两者之间。而且，各组的阴极活化损失的数值比其他两个损失都大一个数量级。可以总结出由欧姆电阻引起的电压损失远小于活化损耗造成的电压损失，而阴极活化损耗在整体损耗中占主导地位。此结果与 PEMFC 中氧还原反应（ORR）的动力学完全一致。由于氢的氧化反应在铂上能够轻易进行，氢的氧化过程（阳极反应）即使在高电流密度下也可忽略不计，而阴极氧还原反应由于强的动力学抑制会导致高的过电势。因此，由阴极活化引起的损耗与其他损耗相比总是最大的，并且也是能量转换效率的最大限制因素。

空气过量系数对 PEMFC 性能影响最大的结论可以得到证明。最大的三个阴极活化损耗为测试 1，测试 5 和测试 9。相应的阴极激活损耗分别为 $1767.0 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ ， $1510.5 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ 和 $1083.0 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ 。试验 1,5,9 的空气过量系数是最低的 1.8。然而，最小的三个阴极活化损失来自测试 7，测试 6 和测试 2。相应的阴极活化损失为 $233.7 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ ， $313.5 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ 和 $342.0 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ 。试验 2,6,7 的空气过量系数是最高的 2.5。随着空气过量系数的降低，阴极活化损失增加，导致 PEMFC 性能下降。这还可能会导致阴极局部氧化剂不足。氧化剂不足对燃料电池的性能和耐久性的影响尚未得到完全理解。Qu 等表明在阴极存在氧化剂不足可能在铂颗粒上产生局部热点。另一个机制是形成过氧化氢，加速膜的降解，缩短 PEMFC 的使用寿命。因此，当 PEMFC 运行时应该避免氧化剂不足。

结论

本研究采用四变量三阶正交表设计正交试验对质子交换膜燃料电池的运行参数进行优化，并研究其对燃料电池性能的综合影响。选取的四个参数是燃料电池的工作温度，进气压力，空气相对湿度和空气过量系数。一方面，试验结果表明，空气过量系数(变量 D)对 PEMFC 性能的影响在中高电流密度条件下最大，而进气压力(变量 B)对 PEMFC 性能的影响是在低电流密度条件下最大。当空气过量系数维持在较低水平时，扩散到催化剂层的氧气不足，尤其是在空气出口区域。空气不足导致 PEMFC 性能下降。同时产生的水很难从通道中吹出，这使得氧气扩散更加苦难。随着过量系数的增加，更多的氧气扩散到催化剂层，气体流道中的液态水减少，因此电池性能提高。另一方面，工作温度和空气相对湿度对 PEMFC 的性能影响不大。当运行温度和空气相对湿度变化时，性能没有明显的差异。本研究基于对极化曲线、原位电流密度分布和电化学阻抗谱的分析，验证了正交试验结果的正确性。当需要优化的参数之间存在集成效应时，正交试验可以通过有限数量的实验达到优化目标。正交试验与燃料电池参数优化的自身要求相匹配。该研究为今后的运行参数优化提供了一定的实用价值和参考意见。

Acknowledgment

The authors gratefully acknowledge the financial support from National Natural Science Foundation of China (No. 21276199), The Fundamental Research Funds for the Central Universities, National Key Scientific Instrument, The Young Talents “Climbing” Program of Tongji University and 111 Project (No. B08019).

References

略

- [1] Xia S, Lin R, Cui X, et al. The application of orthogonal test method in the parameters optimization of PEMFC under steady working condition[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(26):11380-11390.

附录 B 一维稳态水分布计算程序设计

```
% 气体扩散层水分布计算（以阴极GDL为例）
% Cathode GDL Water Distribution

function [Cvc_x,sc_x,Cv_ccl,sc_av,s_ccl,mode_c,x_front,xc,Jca_lq,Jca_v]
= CathodeWater(Jca,Cvc0,Vcg_in,Vcg_out,Tfc)
%Cathode Parameters
L_gdl=210e-6;
L_cl=10e-6;
L_ch=0.435;
H_ch=1e-3;
W_ch=1e-3;
hm_v=0.08;
eps_gdl=0.6;
MH2O=0.018;
Den_water=1e3;
ul=3.56e-4;
ucg=1.881e-5;
Kc=6.875e-13;
sigma=0.0625;
theata_c=100/180*pi;
vl=0.37e-6;
K=sigma*cos(theata_c)*(eps_gdl*Kc)^(1/2)/vl;
Dvc=2.236e-5*(Tfc/353)^1.5;
Psat=1e5*(10.^(-2.1794+0.02953*(Tfc-273.15))-9.1837e-5*(Tfc-273.15)^2+
1.4454e-7*(Tfc-273.15)^3));
R=8.314;
Csat=Psat/(R*Tfc);
xc = linspace(0,L_gdl,3);
Cvc_x = ones(1,3);
sc_x = ones(1,3);
x_front=0;

if Jca>=0
    %Hypothesis 1: Jwater=Jv
    Ccgc=(Jca*L_ch/H_ch+Vcg_in*Cvc0)/Vcg_out;
    %Hypothesis 2: Both Cgc, Cv_gc are unsaturated
    Cv_cgc=Jca/hm_v+Ccgc;
```

```

if Cv_cgc<Csat
    %Mode V or Mode M
    Jca_lq=0;
    Jca_v=Jca;
else
    %Mode L
    Cv_cgc=Csat;

CcgC=(hm_v*Csat+(H_ch*Vcg_in*Cvc0)/L_ch)/(hm_v+H_ch*Vcg_out/L_ch);
if CcgC<Csat
    Jca_lq=MH20*(Jca-hm_v*(Csat-CcgC));
    Jca_v=hm_v*(Csat-CcgC);
else
    CcgC=Csat;
    Jca_lq=MH20*Jca;
    Jca_v=0;
end
end

if Cv_cgc==Csat
    %Mode L
    mode_c=12;
    Cv_ccl=Csat;
    Cvc_x=Csat*Cvc_x;
    ans1=(abs(Jca_lq*L_ch*ul/(H_ch*Den_water*Vcg_out*ucg)))^0.25;
    s_cgc=ans1/(1+ans1);
    syms x
    for i = 1:length(xc)
        eqn =
0.284*(x^5-s_cgc^5)-0.7067*(x^6-s_cgc^6)+0.54*(x^7-s_cgc^7)=-xc(i)*J
ca_lq/K;
        s_ans = solve(eqn,x);
        for j = 1:length(s_ans)
            s_ANS=double(s_ans(j));
            if isreal(s_ANS)&&real(s_ANS)>=0&&real(s_ANS)<=1
                sc_ans=s_ANS;
            end
        end
        sc_x(i)=sc_ans;
    end

```

```

    end
    s_ccl = sc_x(length(xc));
    sc_av = mean(sc_x);
else
    %Calculate Cv_ccl as Mode V
    Cv_ccl=Jca*L_gdl/(Dvc*eps_gdl^1.5)+Cv_cgc;
    if Cv_ccl<Csat
        %Mode V
        mode_c=10;
        sc_x=sc_x*0;
        s_ccl=0;
        sc_av=0;
        Cvc_x = Jca*xc/(Dvc*eps_gdl^1.5)+Cv_cgc;
    else
        %Mode M
        mode_c=11;
        Cv_ccl = Csat;
        x_front=(Csat-Cv_cgc)*(Dvc*eps_gdl^1.5)/(Jca);
        [~,I]=min(abs(xc-x_front));
        x_front=xc(I);
        %part as Mode V
        x_v=xc(1:I);
        Cvc_x(1:I)=Jca*x_v/(Dvc*eps_gdl^1.5)+Cv_cgc;
        sc_x(1:I)=0;
        %part as Mode L
        x_lq=xc(I+1:length(xc));
        Cvc_x(I+1:length(xc))=Csat;
        syms x
        for i = 1:length(x_lq)
            eqn =
0.284*(x^5)-0.7067*(x^6)+0.54*(x^7) ==-(x_lq(i)-x_lq(1))*Jca*MH2O/K;
            s_ans = solve(eqn,x);
            for j = 1:length(s_ans)
                s_ANS=double(s_ans(j));
                if isreal(s_ANS)&&real(s_ANS)>=0&&real(s_ANS)<=1
                    sc_ans=s_ANS;
                end
            end
            sc_lq(i)=sc_ans;
        end

```

```

        sc_x(I+1,length(xc))=sc_lq;
        s_ccl=sc_x(length(xc));
        sc_av = mean(sc_x);
    end
end

if Jca<0
    Ccgc=(Jca*L_ch/H_ch+Vcg_in*Cvc0)/Vcg_out;
    Ccgc = Cvc0*(Ccgc<0)+Ccgc*(Ccgc>=0);
    Cv_cgc=Jca/hm_v+Ccgc;
    if Ccgc<Csat
        %Mode V
        Jca_lq=0;
        Jca_v=Jca;
    else
        %Mode L or Mode M
        Ccgc=Csat;
        Jca_v=(Vcg_out*Csat-Vcg_in*Cvc0)*H_ch/L_ch;
        if Jca_v<=0
            Cv_cgc=Csat;
            Jca_lq=MH20*Jca;
            Jca_v=0;
        else
            Cv_cgc=Csat+(Vcg_out*Csat-Vcg_in*Cvc0)*H_ch/(L_ch*hm_v);
            Jca_lq=MH20*(Jca-hm_v*(Cv_cgc-Csat));
            Jca_v=hm_v*(Csat-Ccgc);
        end
    end
    if Cv_cgc<Csat
        %Mode V
        mode_c=-10;
        sc_x=sc_x*0;
        s_ccl=0;
        sc_av=0;
        Cvc_x = Jca_v*xc/(Dvc*eps_gdl^1.5)+Cv_cgc;
        Cv_ccl=Cvc_x(length(xc));
    else
        %Calculate x_lq as Mode L

```

```

ans1=(abs(Jca_lq*L_ch*u1/(H_ch*Den_water*Vcg_out*ucg)))^0.25;
s_cgc=ans1/(1+ans1);
x_lq = (0.284*s_cgc^5-0.7067*s_cgc^6+0.54*s_cgc^7)*K/(Jca*MH2O);
if x_lq>=L_gdl
    %Mode L
    mode_c=-12;
    Cvc_x=Csat*Cvc_x;
    Cv_ccl=Csat;
    syms x
    for i = 1:length(xc)
        eqn =
0.284*(x^5-s_cgc^5)-0.7067*(x^6-s_cgc^6)+0.54*(x^7-s_cgc^7) === xc(i)*J
ca_lq/K;
        s_ans = solve(eqn,x);
        for j = 1:length(s_ans)
            s_ANS=double(s_ans(j));
            if isreal(s_ANS)&&real(s_ANS)>=0&&real(s_ANS)<=1
                sc_ans=s_ANS;
            end
        end
        sc_x(i)=sc_ans;
    end
    s_ccl = sc_x(length(xc));
    sc_av = mean(sc_x);
else
    %Mode M
    mode_c=-11;
    [~,I]=min(abs(xc-x_lq));
    x_front=xc(I);
    %part as Mode L
    x_lq=xc(1:I);
    Cvc_x(1:I)=Csat;
    syms x
    for i = 1:I
        eqn =
0.284*(x^5-s_cgc^5)-0.7067*(x^6-s_cgc^6)+0.54*(x^7-s_cgc^7) === (x_lq(i
)-x_front)*Jca_lq/K;
        s_ans = solve(eqn,x);
        for j = 1:length(s_ans)
            s_ANS=double(s_ans(j));

```

```

        if isreal(s_ANS)&&real(s_ANS)>=0&&real(s_ANS)<=1
            sc_ans=s_ANS;
        end
    end
    sc_lq(i)=sc_ans;
end
sc_x(1:I)=sc_lq;
%part as Mode V
x_v=xc(I+1:length(xc));
sc_x(I+1:length(sc_x))=0;
s_ccl=0;
sc_av=mean(sc_x);

Cvc_x(I+1:length(xc))=Jca*(x_v-x_front)/(Dvc*eps_gdl^1.5)+Csat;
Cv_ccl=Cvc_x(length(x_v));
end
end
end

% 质子交换膜中水分布计算
% Membrane Water Distribution

function [Jmem,lambda_x,lambda_av,x_mem] =
MembraneWater(lambda_acl,lambda_ccl,ifc)
L_mem=10e-6;
F=96485.3365;
EW=1.1;
Den_mem=1980;
Dnmw=7e-10;
x_ccl=0;
x_acl=L_mem;
x_mem = linspace(x_ccl,x_acl,1e3);
K_lambda = (Den_mem/EW*Dnmw)/(2.5/22*ifc/F);

tf = (min(lambda_acl,lambda_ccl)>=5.3) && (min(lambda_acl,lambda_ccl)<14)
&& (max(lambda_acl,lambda_ccl)>=14);
if tf
    lambda_acl = max(lambda_acl,lambda_ccl);
    lambda_ccl = max(lambda_acl,lambda_ccl);
end

```

```

Jmem =
(-2.5/22*ifc/F)*(lambda_acl-lambda_ccl*exp(-L_mem/K_lambda)) / (1-exp(-
L_mem/K_lambda));
lambda_x =
((lambda_ccl-lambda_acl)*exp(-x_mem./K_lambda)+lambda_acl*exp(-x_ccl/
K_lambda)-lambda_ccl*exp(-x_acl/K_lambda)) / (exp(-x_ccl/K_lambda)-exp(
-x_acl/K_lambda));
lambda_av = mean(lambda_x);

%质子传递方向一维稳态水分布迭代求解过程
%Iterative Calculation of Water Distribution

function[Cvc_x,sc_x,Cv_ccl,sc_av,s_ccl,xc,Cva_x,sa_x,Cv_acl,sa_av,s_a
cl,xa,Jmem,lambda_x,lambda_av,x_mem]=WaterTransport(Qcg_in,Qag_in,Cvc
0,Cva0,ifc,Tfc)

N_ch=40; %"number of channels per cell"
W_ch= 1e-3;%[m] "Channel width"
L_ch= 0.3;%[m] ""
H_cell=87.8e-3;%[m]
H_ch =0.4e-3;

% Convert L/min@to m/s
Vcg_in=Qcg_in/1000/60/N_ch/H_ch/W_ch;
Vag_in=Qag_in/1000/60/N_ch/H_ch/W_ch;

[SRc,SRa]=StioR(Qcg_in,Qag_in,ifc,1);
Vcg_out=Vcg_in*(SRc/0.21-1)/(SRc/0.21);
Vag_out=Vag_in*(SRa-1)/SRa;

Psat=1e5*(10.^(-2.1794+0.02953*(Tfc-273.15))-9.1837e-5*(Tfc-273.15)^2+
1.4454e-7*(Tfc-273.15)^3));
R=8.314;
Csat=Psat/(R*Tfc);
F=96485.3365;

lambda_acl=rand(1)*22;
lambda_ccl=rand(1)*22;

```

```

[Jmem,lambda_x,lambda_av,x_mem] =
MembraneWater(lambda_acl,lambda_ccl,ifc);
Jca = ifc/(2*F)-Jmem;
Jan = Jmem;

[Cvc_x,sc_x,Cv_ccl,sc_av,s_ccl,~,~,xc,~,~] =
CathodeWater(Jca,Cvc0,Vcg_in,Vcg_out,Tfc);
[Cva_x,sa_x,Cv_acl,sa_av,s_acl,~,~,xa,~,~] =
AnodeWater(Jan,Cva0,Vag_in,Vag_out,Tfc);

if Cv_ccl>=0 && Cv_ccl<=Csat
    lambda_eq_ccl = lambda_eq(s_ccl,Cv_ccl/Csat);
else
    lambda_eq_ccl = lambda_ccl;
end

if Cv_acl>=0 && Cv_acl<=Csat
    lambda_eq_acl = lambda_eq(s_acl,Cv_acl/Csat);
else
    lambda_eq_acl = lambda_acl;
end

while (abs(double(lambda_eq_ccl-lambda_ccl))+abs(double(lambda_eq_acl-
lambda_acl)))>1
    lambda_acl=0.5*(lambda_eq_acl+lambda_acl);
    lambda_ccl=0.5*(lambda_eq_ccl+lambda_ccl);
    [Jmem,lambda_x,lambda_av,x_mem] =
MembraneWater(lambda_acl,lambda_ccl,ifc);
    Jca = ifc/(2*F)-Jmem;
    Jan = Jmem;

    [Cvc_x,sc_x,Cv_ccl,sc_av,s_ccl,~,~,xc,~,~] =
CathodeWater(Jca,Cvc0,Vcg_in,Vcg_out,Tfc);
    [Cva_x,sa_x,Cv_acl,sa_av,s_acl,~,~,xa,~,~] =
AnodeWater(Jan,Cva0,Vag_in,Vag_out,Tfc);

    if Cv_ccl>=0 && Cv_ccl<=Csat
        lambda_eq_ccl = lambda_eq(s_ccl,Cv_ccl/Csat);

```

```
else
    lambda_eq_ccl = lambda_ccl;
end

if Cv_acl>=0 && Cv_acl<=Csat
    lambda_eq_acl = lambda_eq(s_acl,Cv_acl/Csat);
else
    lambda_eq_acl = lambda_acl;
end
end
```

综合论文训练记录表

学生姓名	张解元		学号	2014010846	班级	汽 43																																																																																		
论文题目	燃料电池单体组分空间分布测量与评价																																																																																							
	<p>建立一种实验与模型结合的方法，对多工况下大活性面积燃料电池内部沿流道和流道间气体组分空间分布的特征以及沿质子传递方向水分布的特征进行同时观测，从而能够完整评价燃料电池单体在特定工作条件下各组分的空间分布。</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; margin-top: 10px;"> <p style="text-align: center;">毕业设计工作进程与规划</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: center; font-size: small;">2017/12/30</th> <th style="text-align: center; font-size: small;">2018/1/19</th> <th style="text-align: center; font-size: small;">2018/2/8</th> <th style="text-align: center; font-size: small;">2018/2/28</th> <th style="text-align: center; font-size: small;">2018/3/20</th> <th style="text-align: center; font-size: small;">2018/4/9</th> <th style="text-align: center; font-size: small;">2018/4/29</th> <th style="text-align: center; font-size: small;">2018/5/19</th> <th style="text-align: center; font-size: small;">2018/5/11</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">实验平台架构与基本操作</td> <td style="text-align: center;">[]</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">传感器设计与安装</td> <td style="text-align: center;">[]</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">实验台架改造与测试</td> <td style="text-align: center;">[]</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">一维稳态解析模型学习</td> <td style="text-align: center;">[]</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">气体采样实验与分析</td> <td style="text-align: center;">[]</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">水分布实验与分析</td> <td style="text-align: center;">[]</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">必要实验补做</td> <td style="text-align: center;">[]</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">论文撰写</td> <td style="text-align: center;">[]</td> </tr> </tbody> </table> </div>	2017/12/30	2018/1/19	2018/2/8	2018/2/28	2018/3/20	2018/4/9	2018/4/29	2018/5/19	2018/5/11	实验平台架构与基本操作	[]	[]	[]	[]	[]	[]	[]	[]	传感器设计与安装	[]	[]	[]	[]	[]	[]	[]	[]	实验台架改造与测试	[]	[]	[]	[]	[]	[]	[]	[]	一维稳态解析模型学习	[]	[]	[]	[]	[]	[]	[]	[]	气体采样实验与分析	[]	[]	[]	[]	[]	[]	[]	[]	水分布实验与分析	[]	[]	[]	[]	[]	[]	[]	[]	必要实验补做	[]	[]	[]	[]	[]	[]	[]	[]	论文撰写	[]	[]	[]	[]	[]	[]	[]	[]						
2017/12/30	2018/1/19	2018/2/8	2018/2/28	2018/3/20	2018/4/9	2018/4/29	2018/5/19	2018/5/11																																																																																
实验平台架构与基本操作	[]	[]	[]	[]	[]	[]	[]	[]																																																																																
传感器设计与安装	[]	[]	[]	[]	[]	[]	[]	[]																																																																																
实验台架改造与测试	[]	[]	[]	[]	[]	[]	[]	[]																																																																																
一维稳态解析模型学习	[]	[]	[]	[]	[]	[]	[]	[]																																																																																
气体采样实验与分析	[]	[]	[]	[]	[]	[]	[]	[]																																																																																
水分布实验与分析	[]	[]	[]	[]	[]	[]	[]	[]																																																																																
必要实验补做	[]	[]	[]	[]	[]	[]	[]	[]																																																																																
论文撰写	[]	[]	[]	[]	[]	[]	[]	[]																																																																																
主要内容以及进度安排																																																																																								
	<p style="text-align: right;">指导教师签字: <u>张解元</u></p> <p style="text-align: right;">考核组组长签字: <u>张解元</u></p> <p style="text-align: right;">18年 6月 25日</p>																																																																																							
中期考核意见	<p>实验单池、测量系统基本完成。 提问1问:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 不一致性? 空间分布? 用词要准确. 2. 老师提, 工作意义? 大电流飞模型风 考核组组长签字: <u>张解元</u> <p style="text-align: right;">18年 4月 2日</p>																																																																																							

指导教师评语	<p>本文研究了一基于一维传质模型的大面积燃料电池单体 组分布评价方法。作者首先对原有台架进行了升级，在阴、阳 侧出入口加装了温湿度传感器，恢复了两侧分布式多点气体采样 功能模块并进行了整合，之后进行了极化曲线测试，并同时 测定了两侧气体浓度分布。基于质子传递方向一维模型对水分 分布进行计算，形成了对大面积单体稳态运行时组 分分布特性评估。论文书写严谨、条理清晰，同意答辩。 指导教师签字：<u>徐学6</u></p> <p>2018年6月13日</p>
评阅教师评语	<p>张静元同学掌握了燃料电池测试台架的操作， 开展了分布式多点气体采样仪器的使用，完成了极化 曲线与气体浓度分布测量，开展了一维水分布建模分 析，达到了本科毕业论文综合训练的要求。 评阅教师签字：<u>李建秋</u></p> <p>2018年6月17日</p>
答辩小组评语	<p>本文对燃料电池单体组分的分布 进行了测量与分析。将课题组原有的台 架进行了升级与改造，对传感器进行了改 造，建立了稳态一维分布模型，采用四变 量三电平正交实验，得到了不同工况下分 布系数 N_2、O_2、H_2O、H_2 的分布。 答辩小组组长签字：<u>丘长凯/刘文</u></p> <p>2018年6月20日</p>

总成绩：86

教学负责人签字：杨晓波

2018年6月21日