

质子交换膜燃料电池动态过程缺气的诊断方法^①

李鹏程^{②*} 裴普成^{③**} 何勇灵^{*} 袁 星^{**}

(^{*} 北京航空航天大学交通科学与工程学院 北京 100191)

(^{**} 清华大学汽车安全与节能国家重点实验室 北京 100084)

摘要 针对燃料电池动态过程中缺气的诊断问题,研究了燃料电池的动态模型,提出了一种诊断车用质子交换膜(PEM)燃料电池在动态过程中局部是否缺气的新方法。该方法通过对燃料电池动态电路和气体压力分别建模,得到其变化规律,再通过对实验数据的拟合得到电压和气体压力两个时间常数。通过对比这两个时间常数,可判断燃料电池是否缺气。对燃料电池进行的诊断证实了该方法的有效性。

关键词 质子交换膜(PEM)燃料电池, 动态, 缺气诊断

0 引言

寿命、可靠性和成本是制约质子交换膜(proton exchange membrane, PEM)燃料电池商业化的主要瓶颈,尤其在动态工况下应用时。例如,PEM燃料电池用作固定发电系统,其寿命在20000h以上,但是用作车载动力源,其寿命不足5000h^[1-4],造成寿命大幅下降的一个重要的原因就是车用燃料电池工作在动态工况下。另外车用燃料电池经常处于启停、变载和大负荷工况下,这就对燃料电池的可靠性提出更高的要求。如果某一片电池的电压低于警戒电压而发生串气^[5]、水淹^[6]或反极^[7,8]等破坏现象时,则会影响相邻其它片的电池,引起膜的降解和催化剂的流失,严重时可能引发氢气爆炸等危险事故。

缺气是燃料电池在动态工况中经常发生的故障之一。缺气可描述为燃料电池的燃料或氧化剂处于亚化学计量数时的工作状态,是燃料电池性能降解的潜在原因。导致燃料电池缺气的原因有多种,例如,电池设计制造差导致流质在流场内分布不均,堆的设计或组装差导致流质在片间分布不均,水管理差导致水堵塞流道,热管理差导致冷启动时冰块堵塞流道,操作不当导致进气过量系数不足。国内外众多研究者对PEM燃料电池缺气做了研究。Taniguchi等^[7]分析了燃料电池阳极处于缺气状态时电

子催化剂的降解,发现阳极有钌原子溶解,阴极有铂原子溶解。Kang等^[8]利用循环伏安法检测到了电池供气不足时产生的反极。Qu等^[9]及Kim等^[10]通过建立模型研究了空气过量系数对燃料电池加载性能的影响。当阴极一侧缺气时,膜电极组件(MEA)两侧压力差过大,会使膜承受较大的侧向力,使其寿命受到影响。迄今车用燃料电池都安装了单电池电压巡检系统(CVM),这种系统通过监测动态过程中的电压、电流变化以及反应气化学计量比来判断电池是否缺气,但是这种方法无法对局部瞬态缺气做出诊断。本文通过对比燃料电池动态过程中气体压力和电压变化,提出了一种诊断PEM燃料电池动态过程中局部缺气的方法。

1 燃料电池的动态模型

1.1 燃料电池动态过程的电路模型

兰德尔将燃料电池动态过程描述成一个如图1

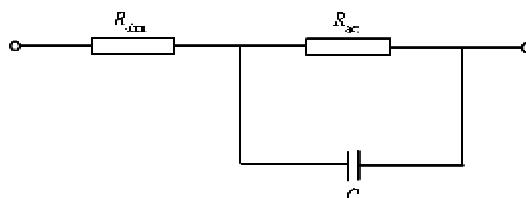


图1 燃料电池等效电路模型

① 国家自然科学基金(20976095),973 计划(2012CB215500),863 计划(2012AA1106012)和博士点基金项目(20090002110074)资助。

② 男,1981 年生,博士;研究方向:质子交换膜燃料电池的设计开发及其动态性能的研究;E-mail: iamplc@ae.buaa.edu.cn

③ 通讯作者,E-mail: pchpei@tsinghua.edu.cn

(收稿日期:2012-04-26)

所示的最简单的模型,这是燃料电池使用最广泛的动态模型。

图 1 所示的燃料电池动态模型通过一个电容 C 和一个电荷转移电阻 R_{act} 并联再与电池的电阻 R_{ohm} 串联的电路来描述。在阴极表面,电子和质子发生反应需要聚集到一定的浓度,然后可以流动,电荷的聚集的量形成了电荷的转移电压,其阻力定义为电荷转移电阻,记为 R_{act} 。电荷转移的速率由电容 C 决定,其时间常数为 C 与 R_{act} 乘积。 R_{act} 上的电流由 Butler-Volmer 方程

$$j_a = i_{0,a}^{ref} \left(\frac{C_{H_2}}{C_{H_2,ref}} \right)^{\gamma_a} \left(\exp\left(\frac{\alpha_a F \eta_a}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta_a}{RT}\right) \right) \quad (1)$$

$$j_c = i_{0,c}^{ref} \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2,ref}} \right)^{\gamma_c} \left(-\exp\left(\frac{\alpha_a F \eta_c}{RT}\right) + \exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta_c}{RT}\right) \right) \quad (2)$$

描述,式中 j_a 表示阳极和阴极的感应电流, j_c 表示阳极和阴极的体积交换电流密度。 $C_{H_2,ref}$ 和 $C_{O_2,ref}$ 分别是氢气和氧气的参考浓度, C_{H_2} 和 C_{O_2} 是在反应表面的浓度, α_a 和 α_c 是阳极和阴极的转移常数, γ_a 和 γ_c 是阳极和阴极的浓度指数, R 是通用气体常数, T 是温度, F 是法拉第常数, η_a 和 η_c 是阳极和阴极的表面过电压。

为了解兰德尔等效电路的时域响应,建立电容 C 两端的电压方程:

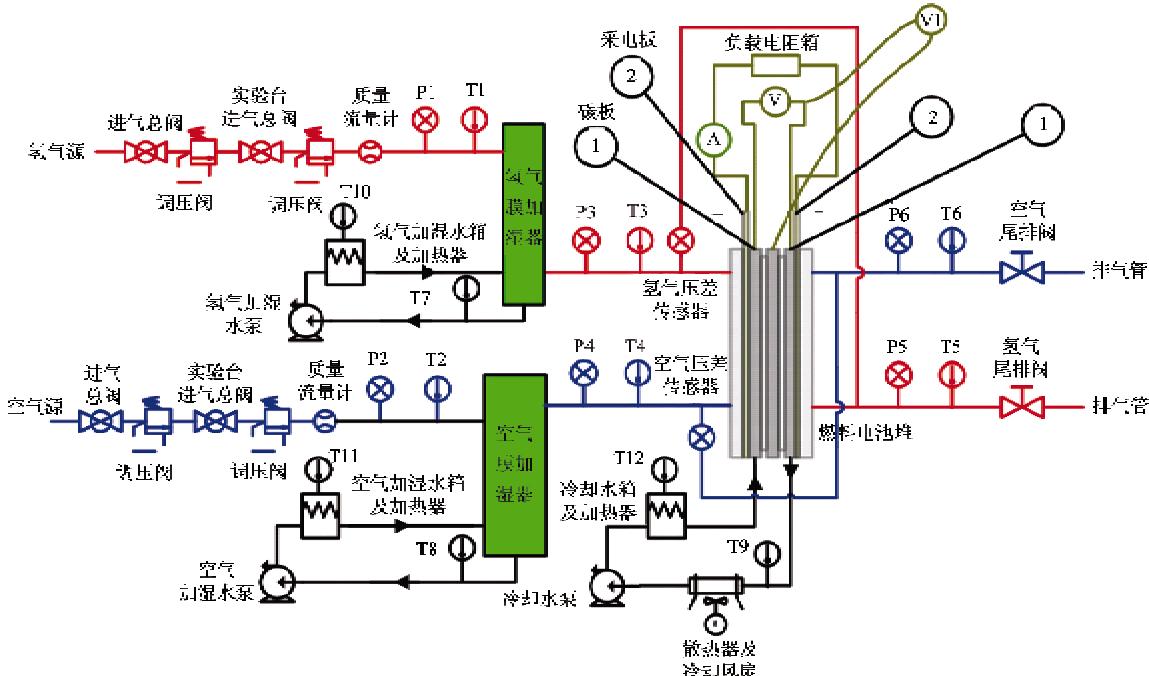


图 2 燃料电池试验台管路图

$$u_c = \left(I_2 - C \frac{dU_c}{dt} \right) R_{act} \quad (3)$$

将其进行拉普拉斯变换,得

$$u_c(s) = I_1 R_{act} - C I_1 R_{act} (s u_c(s) - u_c(0)) \quad (4)$$

其中 I_1, I_2 为加载前后电流, $u_c(0)$ 为 u_c 加载前的初始状态,表示为

$$u_c(0) = I_1 R_{act} \quad (5)$$

将其代入式(4)进行拉普拉斯逆变换,得

$$u_c(t) = \frac{I_2 + C I_1 R_{act} e^{-\frac{t}{CR_{act}}}}{C} \quad (6)$$

所以加载后对外输出电压为

$$U(t) = I_2 R_{ohm} + \frac{I_2 + C I_1 R_{act} e^{-\frac{t}{CR_{act}}}}{C} \quad (7)$$

以上 R_{ohm} 、 R_{act} 和 C 都可以通过电化学阻抗频谱分析法(EIS)或者通过拟合其动态伏安曲线得到。

1.2 燃料电池动态过程气体响应模型

从管路和流道系统来看,决定燃料电池动态响应能力的有两方面的因素,一是局部的初始气体量,即存量;二是管路和流道的动态响应特性,即变化速率。图 2 是燃料电池试验台的管路图,在气体管路上,先后有进气阀、减压阀、流量计、背压阀、排气阀等阀门管件以及相对比较长的流动管道、电池流场流道等。车用燃料电池的其他管路中,一样存在有减压、流量控制等环节,所以试验台的管路具有一定的普遍性。

对于简化的一维非定常不可压缩流动,气体的响应主要取决于阀门的动态响应而不是流道的尺寸(连续、动量方程均不含时间项)。对于减压阀和流量计具有较为相似的结构和原理,以气体流量计为例研究其动态特性。常用的气体流量计主要有速度式和压差式,涡轮式是速度式流量计最为常用的一种。王建强^[11]等人研究了涡轮式流量计的动态响应特性可由一阶惯性环节描述。

按照王建强^[11]等人的计算,流量传递函数为

$$H(s) = \frac{K}{T_{vs} + 1} \quad (8)$$

其中:

$$K = \frac{\tan\alpha}{2\pi\xi \cdot R \cdot S}, T_v = \frac{1}{A \cdot R \cdot S \cos\alpha} \quad (9)$$

其中 α 、 ξ 、 R 、 s 均为流量计参数。 A 的表达式由下式决定:

$$A = \frac{n\pi\rho\eta \cdot R(r_2 - r_1)}{J[1 + 2(\eta/X)]} u(u - \bar{u}_Y) \quad (10)$$

式中 J 、 r_1 、 r_2 、 η 、 X 均为流量计参数, u 为流体相对速度。

将式(10)带入式(9),可知

$$T_v = k_{v1}u^2 + k_{v2}u \quad (11)$$

由于在变载过程中保持流量不变,在动态过程中 u 基本不变,从而 T_v 基本可以看成不变。

以上情况属于对于处于流场中同一位置的响应,处在流场中的不同位置时 T_v 则有所不同。处于流场入口端由于离气源较近,补气较为迅速,则压力由高至低的变化率较小,时间常数较大;处于流场末端的位置由于离上游气源较远,补给响应较慢,则压力由高至低的变化率较大,时间常数较小。这样可设:

$$T_v = \frac{L}{x_0 + x} \quad (12)$$

其中, L 为流道长度, k_{vx} 为常数, x_0 是一个限制 x 的影响率的常数。从以上流量计的特性来看, T_v 基本可以看成不变,所以 $x_0 \gg x$ 。

那么燃料电池气体的动态响应曲线为

$$p(t) = (p_0 - \Delta p) + \Delta p e^{-\nu/T_v} \quad (13)$$

如果确定压力降,则上式确定。

压力降 Δp 可以表示为

$$\Delta p = \Delta p_f + \Delta p_g + \Delta p_j + \Delta p_a \quad (14)$$

其中, Δp_f 是沿程阻力压力降, Δp_g 是重力压力降, Δp_j 是局部阻力压力降, Δp_a 是气体消耗引起的加速压力降,假设为直流通道,忽略重力和局部阻力压力降。

根据武洁云^[12]对沿程阻力压力降 Δp_f 的计算可知

$$\Delta p_{f,X} = k_p \frac{X}{nAD^2} \frac{\mu_m T}{p_{in} - p_{sat}} (\lambda - 0.5) I \quad (15)$$

其中, k_p 为压力常数, μ_m 为混合气体的粘性系数, λ 为过量系数。

加速压力降可由下式得出:

$$\Delta p_{a,X} = \rho_X V_X^2 - \rho_{in} V_{in}^2 \quad (16)$$

假设反应气沿流道是均匀消耗的,故

$$\rho_X = \rho_{in} - k_p X \quad (17)$$

其中 k_p 是与密度相关的气体消耗率,代入上式可知

$$\Delta p_{a,X} = \frac{k_p X - (\rho_{in} + \lambda k_p X)}{A} k_{O_2} I \quad (18)$$

式中 k_{O_2} 为 O_2 的电化学当量。

变载前后的压力差为

$$\begin{aligned} \Delta p &= (\Delta p_{in} - \Delta p_{t_1}) - (\Delta p_{in} - \Delta p_{t_2}) \\ &= \Delta p_{t_2} - \Delta p_{t_1} \end{aligned} \quad (19)$$

从而可以得到,变载前后压力差为

$$\begin{aligned} \Delta p |_{t_2} &= k_p \frac{X}{nAD^2} \frac{\mu_m T}{p_{in} - p_{sat}} [(\lambda - 0.5) I_2 - (\lambda \\ &\quad - 0.5) I_1] + \left[\frac{k_p X - (\rho_{in} + \lambda k_p X)}{A} k_{O_2} I_2 \right. \\ &\quad \left. - \frac{k_p X - (\rho_{in} + \lambda k_p X)}{A} k_{O_2} I_1 \right] \end{aligned} \quad (20)$$

从以上公式可以看出 Δp 与 X 成正比,也与起始电流 I_1 、入口压力 p_{in} 和加载幅度 $I_2 - I_1$ 有关系。

2 动态过程中诊断燃料电池局部缺气的方法

燃料电池长期的局部缺气现象会导致对电池的破坏性。为了研究缺气过程中的各个量的变化情况,首先进行了强制缺气的试验。图 3 显示了强制缺气过程中的电压电流响应和气体压力响应的变化。在电池进行工作时,在其气体管路前端安置了电控阀门。图 3(b)中四条虚线 1、2、3、4 依次代表关闭尾端阀门、关闭前端阀门、开启后端阀门、开启前端阀门。在图 3(a)中可以看到,随着阀门的关闭,电池电流电压逐渐降到 0,因为负载模式的关系,电压先于电流的变化。在图 3(b)中,可以看到电池性能对气体的变化很敏感。随着阀门的关闭,气体压力逐渐降低到 0 甚至出现负压,随着气体泄漏其他气体的补充,压力逐渐恢复,尾端阀门打开后,部分回流气体都维持一小部分的电流电压,等前端打开后,电池电流电压逐渐恢复。

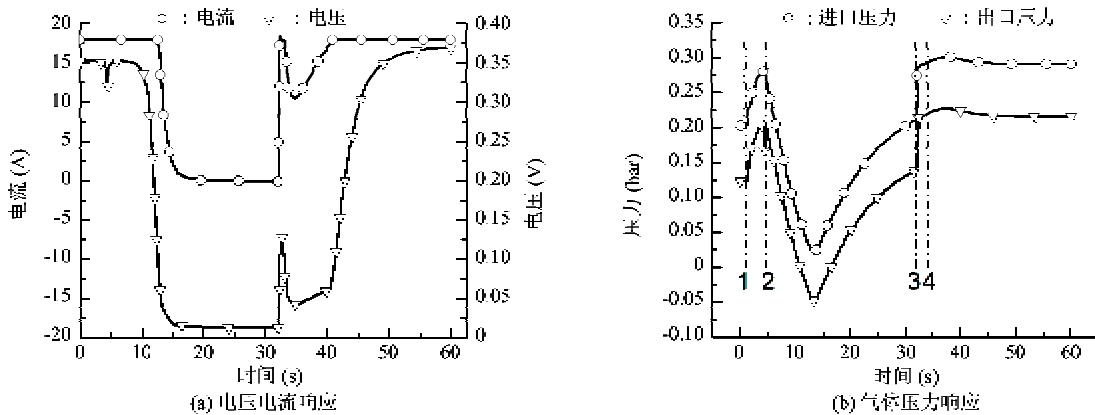


图 3 强制缺气过程中的电压、电流响应、气体压力响应变化

以上说明,在电池的缺气过程中,宏观发电性能和流场内压力会发生变化。这可以用来探索诊断电池是否缺气。

2.1 通过发电性能诊断

当电池的发电性能已经可以表征缺气时,说明电池作为整体已经出现了较大范围的局部缺气现象。诊断方法为观察电压电流随时间变化的曲线图。此时电流不能稳定到目标值,出现超调现象。

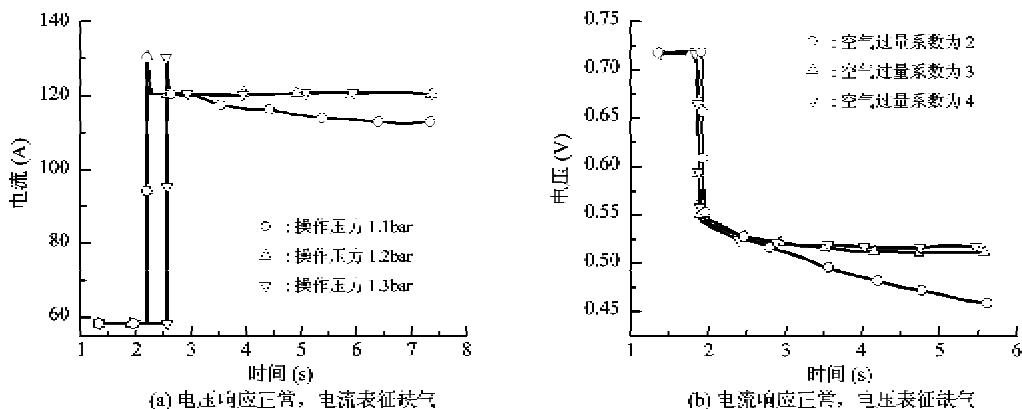


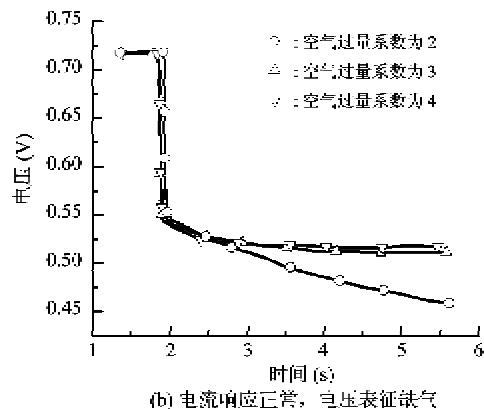
图 4 发电性能诊断缺气

2.2 通过局部压力和电池发电性能对比诊断

当电池的发电性能已经可以表征缺气时,说明电池已经出现了较大范围的局部缺气或者整体缺气现象。而在频繁的变载情况下,出现更多的是局部的瞬态缺气,电池的宏观发电性能是大面积的电流平均值或者和值,局部的瞬态缺气在电池的宏观发电性能上表现不出来,诊断局部的瞬态缺气需要用其他办法。真实的车用变载工况下,由于电池片数多,之间有互补作用,电池堆的宏观发电性能即便出现瞬间不稳定往往被认为是正常波动。

当电池进行动态变载过程中,气体的供应与流动^[13]情况是决定电池缺气的主要因素。在电池动

如图 4(a)所示,在其电压曲线响应正常的情况下,电流不能稳定在目标值,出现低于目标值运行的现象,这表明,电池不能够发出目标电流(目标电流小于极限电流),气体供应不足。电压不能稳定到目标值,或者出现下降后恢复的现象,这里需要首先排除测量线路和电子负载的感性阻抗引起的电压变化。电压下降,表征气体供应不足,出现下降后恢复,说明在变载的瞬间局部缺气,如图 4(b)所示。



态过程中,流场内的压力会迅速的变化,这部分变化由负载变化情况和气体的供应能力两部分决定。通过比较局部压力的变化情况和电池的宏观发电性能的变化可以来诊断电池是否缺气。

对于气体压力的响应,缺气关注的是变载初期的气体压力变化情况。而气体压力初始时刻的切线斜率反映了曲线初期的变化率,对于气体压力响应曲线,有

$$p(t) = p_0 + Ae^{-\nu T_{v,p}} \quad (21)$$

变载过程中气体压力变化多数为 kPa 级别,式(21)中 A 对应变载前后的压力降,定义无量纲数

$$M = \frac{1kPa}{A} \quad (22)$$

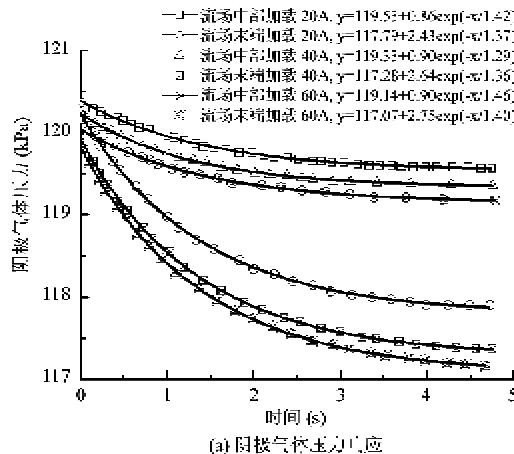
定义气体响应时间常数为

$$T_{\text{gas}} = M T_{V,p} \quad (23)$$

对于这个时间常数,可以做如下解释:当压力降变大、局部气体压力响应常数小时,气体压力能够快速下降到目标值,甚至低于目标值,说明流场的动态响应能力差,流道储气能力弱,上游气体供应能力不足、响应慢。当压力降变小、局部气体压力响应的时间常数大时,则气体压力保持稳定,下降较缓,说明流场的动态响应能力强,流道储气能力强,上游气体供应能力足、响应快。

对于电压响应而言,曲线呈现前期变化较快,后期变化较缓的特点。因为在变载初期主要消耗的是电极周围的和扩散层的气体。电压下降的前期主要由电极周围气体决定,而电压下降的中后期则主要靠流道气体的补给。那么定义电压响应的时间常数,既需要考虑前期的电压变化快慢,更重要的是考虑到达稳态需要的时间长短。定义电压下降到指数曲线初始值和目标值差值的 0.865 位置需要的时间为电压动态响应时间,对于电压变化曲线

$$u(t) = u_0 + Be^{-t/T_{V,u}} \quad (24)$$



(a) 阴极气体压力响应

得到

$$T_{\text{cell}} = 2 T_{V,u} \quad (25)$$

对于这个时间常数,可以做如下解释:当电池时间常数小,电池电压能够迅速地下降到目标电压,说明电池的动态响应能力好,气体供应能力足。当电池的时间常数大,则电池需要较长的时间完成动态过程,电压下降到目标电压的时间长,说明电池的动态响应能力、气体供给能力不足。

通过比较 T_{gas} 和 T_{cell} , 即可判断电池局部是否缺气。通过试验,提出判断条件如下:

电池不缺气,动态性能好,则

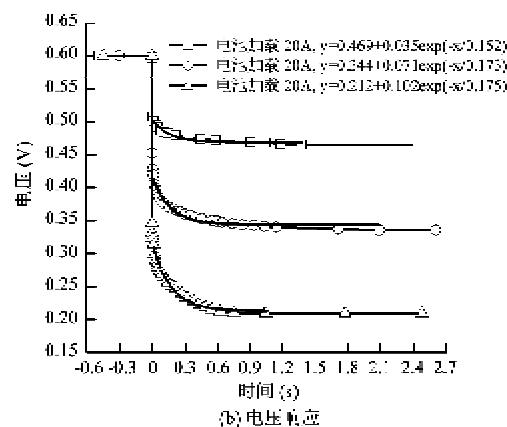
$$T_{\text{gas}} \geq T_{\text{cell}} + 0.15 \quad (26)$$

电池缺气,动态性能差,则

$$T_{\text{gas}} < T_{\text{cell}} + 0.15 \quad (27)$$

上两式中的 0.15 是我们经过大量实验得出的经验数值,不同的燃料电池可能略有差别,但差别不大。

采用以上诊断方法,对燃料电池局部缺气进行诊断。图 5 是 1 号燃料电池在动态过程中的不同流场位置的阴极气体压力和电压响应图。图 6 为 2 号



(b) 电压响应

图 5 某电池不同流场位置不同加载幅度的动态过程

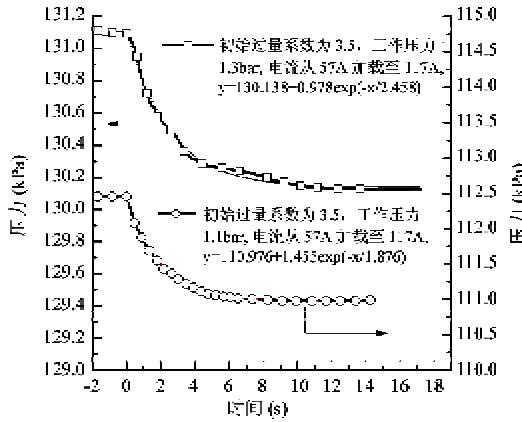
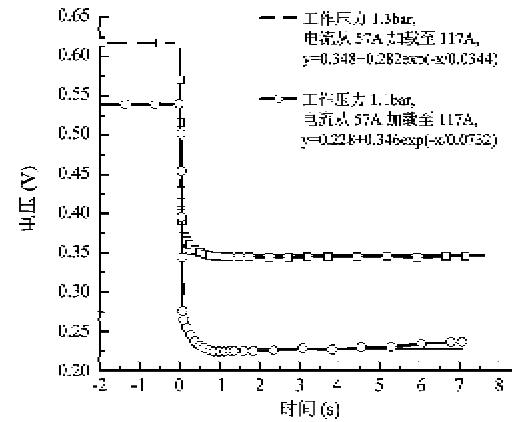


图 6 2号电池尾端在不同工作压力下的动态过程



燃料电池在不同的工作压力下动态过程的阴极气体压力和电压响应曲线。拟合是根据模型参数化并根据实际修正的结果。诊断结果如表 1 所示。诊断结果表明,在 1 号电池的流场末端,当加载幅度为 40A 和 60A 时,电池发生了缺气,且加载幅度 60A 比

40A 缺气更为严重;对于 2 号燃料电池在空气初始过量系数为 3.5 情况下,分别在 1.1bar 和 1.3bar 工作压力下,电流从 57A 加载至 114A,2 号燃料电池的阴极气体压力均变化比较缓慢,而电压则很快到达目标值,说明电池并没有缺气。

表 1 1 号和 2 号燃料电池的缺气诊断

编号	描述	气体时间常数(s)	电压时间常数(s)	是否缺气
1	1 号电池流场中部加载幅度 20A	1.470726	0.3046	否
2	1 号电池流场末端加载幅度 20A	0.511087	0.3456	否
3	1 号电池流场中部加载幅度 40A	1.285253	0.3498	否
4	1 号电池流场末端加载幅度 40A	0.450203	0.3046	是
5	1 号电池流场中部加载幅度 60A	1.255775	0.3456	否
6	1 号电池流场末端加载幅度 60A	0.441642	0.3498	是
7	2 号电池工作压力 1.1bar	2.513292	0.0688	否
8	2 号电池工作压力 1.1bar	1.289347	0.1468	否

3 结 论

本文提出了一种 PEM 燃料电池局部缺气的诊断方法,通过理论分析与试验结果的拟合,得到以下结论:

(1) 燃料电池动态过程中的电压和气体压力均呈一阶线性非稳态变化。

(2) 根据燃料电池的动态模型,可以得到两个时间常数:电压和气体压力时间常数。电压时间常数小表明燃料电池电压能够迅速下降到目标电压,动态响应能力好;而气体压力常数小,则表明流道储气能力弱,电池动态响应能力差。

(3) 对比两个时间常数可以判断燃料电池局部是否缺气:当气体压力常数大于等于电压常数与 0.15 之和时,燃料电池气体供应良好;当气体压力常数小于电压常数与 0.15 之和时,燃料电池局部缺气。

参考文献

- [1] Zhang S S, Yuan X Z, Wang H J, et al. A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells. *Int J Hydrogen Energy*, 2009, 34(1):388-404
- [2] Gao F, Blumier B, Miraoui A, et al. Cell layer level generalized dynamic modeling of a PEMFC stack using VHDL-AMS language. *Int J Hydrogen Energy*, 2009, 34(13): 5498-5521
- [3] Wahdame B, Candusso D, François X, et al. Comparison between two PEM fuel cell durability tests performed at constant current and under solicitations linked to transport mission profile. *Int J Hydrogen Energy*, 2007, 32(17): 4523-4536
- [4] Sergi F, Brunaccini G, Stassi A, et al. PEM fuel cells analysis for grid connected applications. *Int J Hydrogen Energy*, 2011, 36(17):10908-10916
- [5] Kanezaki T, Li X G, Baschuk J. Cross-leakage flow between adjacent flow channels in PEM fuel cells. *J Power Sources*, 2006, 162(1):415-425
- [6] Karimi G, Jafarpour F, Li X. Characterization of flooding and two-phase flow in polymer electrolyte membrane fuel cell stacks. *J Power Sources*, 2009, 187(1):156-164
- [7] Taniguchi A, Akita T, Yasuda K, et al. Analysis of electro-catalyst degradation in PEMFC caused by cell reversal during fuel starvation. *J Power Sources*, 2004, 130(1-2): 42-49
- [8] Kang J, Jung D W, Park S, et al. Accelerated test analysis of reversal potential caused by fuel starvation during PEMFCs operation. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35(8):3727-3735
- [9] Qu S G, Li X J, Hou M, et al. The effect of air stoichiometry change on the dynamic behavior of a proton exchange membrane fuel cell. *J Power Sources*, 2008, 185(1):302-310
- [10] Kim S, Shimpalee S, Van Zee J W. The effect of stoichiometry on dynamic behavior of a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) during load change. *J Power Sources*, 2004, 135(1-2):110-121
- [11] 王建强, 郁凯元, 张辉. 涡轮流量计动态特性分析. 金

- 凌职业大学学报, 2003, 18(1):36-38
- [12] 武洁云. 面向车用燃料电池水淹预警的阳极压力降特性研究:[硕士学位论文]. 北京: 清华大学汽车工程系, 2005. 31-36
- [13] Hwang J, Chao C, Ho W, et al. Effect of flow orientation on thermal-electrochemical transports in a PEM fuel cell. *J Power Sources*, 2006, 157(1):85-97

A starvation diagnosis method for a PEM fuel cell during dynamic loading

Li Pengcheng*, Pei Pucheng**, He Yongling*, Yuan Xing**

(* School of Transportation Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191)

(** State Key Laboratory of Automotive Safety and Energy, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract

To diagnose the starvation phenomenon of a fuel cell for automotive use during its dynamic loading, a dynamic model for fuel cells was studied, and a new method for diagnosis of the local starvation of proton exchange membrane (PEM) fuel cells under dynamic loading was purposed. The mothed finds the varying principle of PEM fuel cells during dynamic loading through modeling their dynamic circuits and gas pressure, and then obtains the time constants of voltage and pressure by fitting the experimental data. By comparing these two constants, starvation can be diagnosed. The practical diagnoses verified the effectiveness of the method.

Key words: proton exchange membrane (PEM) fuel cell, dynamic loading, starvation diagnosis