

质子交换膜燃料电池多时间尺度下的动态特性

王季康 李华 彭宇飞 李晓燕 张新宇

Dynamic characteristics of proton exchange membrane fuel cell on a multiple time scale

Wang Ji-Kang Li Hua Peng Yu-Fei Li Xiao-Yan Zhang Xin-Yu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 158802 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212015

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212015>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

固体氧化物燃料电池模式阳极内传输与电化学反应耦合机理

Coupling mechanism of mass transport and electrochemical reaction within patterned anode of solid oxide fuel cell

物理学报. 2020, 69(9): 098801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191697>

原子钟噪声变化时改进的Kalman滤波时间尺度算法

An improved Kalman filter time scale algorithm for atomic clock noise variation

物理学报. 2020, 69(17): 170201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191920>

时间尺度上非迁移Birkhoff系统的Mei对称性定理

Mei's symmetry theorems for non-migrated Birkhoffian systems on a time scale

物理学报. 2021, 70(24): 244501 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210372>

微尺度下 N_2O_2 电晕放电的动态特性二维仿真

Two-dimensional simulation of dynamic characteristics of N_2O_2 corona discharge at micro scale

物理学报. 2020, 69(16): 165202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200095>

空间电荷层效应对固体氧化物燃料电池三相界面附近氧空位传输的影响

Influences of space charge layer effect on oxygen vacancy transport adjacent to three phase boundaries within solid oxide fuel cells

物理学报. 2021, 70(12): 128801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210012>

薄层剪切二元颗粒分离过程动力学特性分析

Analysis of dynamic characteristics of two-component granular mixture segregation in thin shear cell

物理学报. 2019, 68(16): 164703 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190322>

质子交换膜燃料电池多时间尺度下的动态特性*

王季康¹⁾ 李华^{2)†} 彭宇飞¹⁾ 李晓燕¹⁾ 张新宇¹⁾¹⁾ (内蒙古工业大学电力学院, 呼和浩特 010080)²⁾ (内蒙古工业大学能源与动力工程学院, 呼和浩特 010051)

(2021 年 10 月 29 日收到; 2022 年 2 月 23 日收到修改稿)

目前对质子交换膜燃料电池动态性能的研究多针对于运行参数对系统的影响, 未涉及多时间尺度下电池的动态特性和相应多时间尺度模型的研究. 为探明质子交换膜燃料电池动态变化时系统内各因素在不同时间尺度下对输出性能的影响效力, 利用质量扩散方程及理想气体状态方程求得氧气和氢气有效分压, 根据能量守恒定律、热力学定律、电化学反应方程建立动态模型. 通过设置载荷突变 (大、中、小时间尺度动态时长分别为 0.6 s, 165 s, 16 min) 研究负载电流突变时电压立即突变的机理, 从作用于动态性能时长的时间常数着手, 控制变量分析双层电荷层效应的电容 C 、燃料氧化剂的延迟时间常数 τ_e 、热力学特性 (温度 T) 对动态性能的影响 (变量初值为 $C = 4 \text{ F}$, $\tau_e = 80 \text{ s}$, $T = 307.7 \text{ K}$), 明确其在不同时间尺度下的作用强度, 借助 Matlab/Simulink 平台仿真呈现研究结果并验证所建模型的正确性和有效性. 仿真结果表明: 负载突变时电压突变是由于开路电压和欧姆极化电阻的作用且欧姆电阻占主导 (欧姆过电压变化值 2 V, 开路电压变化 0.05 V), 小时间尺度 (ms) 下 C 对动态性能起主导作用, 中时间尺度 (s) 下 τ_e 对动态特性影响较大, 大时间尺度 ($10^2 - 10^3 \text{ s}$) 下 T 的作用较强, 并据此推导出了电池的多时间尺度模型. 本研究为后续电池能量管理、评价动态性能、精准控制提供参考依据及理论支撑.

关键词: 质子交换膜燃料电池, 多时间尺度分析, 动态响应特性, 载荷突变**PACS:** 88.30.pd, 88.30.gg, 88.30.-k**DOI:** 10.7498/aps.71.20212015

1 引言

质子交换膜燃料电池 (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) 的动态响应特性是燃料电池的重要指标, 变工况是工程常见的情形^[1], 动态特性的优劣影响着电池输出性能^[2]. 动态过程会涉及不同时间尺度的波动 (动态过程的长短) 和参数与性能变化的关系. 在时间层面上, 关于 PEMFC 的相关参数对性能突变的贡献度的研究较少, 文献 [3] 研究了瞬态变化时, 响应时间与电压降低率的关系, 结果表明随着电压下降率的减小, 电流超调峰值也随之降低, 响应时间缩短; 明确了电流超

调和欠调是因电压变化程度不及比氧浓度的变化, 但该研究仅关注于瞬态时内外部参数与响应时间快慢的关系, 未考虑时间尺度细化时系统参数对性能的影响. Hung 等^[4]报道电压负载越大, 电流超调或欠调现象越明显, 且探明了在瞬态时带挡板的 Z 型流场的瞬态响应时间比 Z 型流场要长, 但研究侧重于不同类型流场在瞬态时的响应时间, 实际工程中流场的设计是设定成型的, 未能考虑既定结构下的一些可变参数 (例如: 燃料的延迟) 在不同时间尺度对动态性能的影响度. Ceraolo 等^[5]基于 Simulink 软件开发了简化的一维瞬态 PEMFC 模型, 以模拟电池电压在时间尺度上对负载变化的瞬态行为, 却未能考虑适应多尺度的模型. Yan 等^[6]

* 内蒙古自治区科技重大专项 (批准号: 2021ZD0027) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lihua0806@qq.com

设计了二维动态模型, 分析发现沟道宽度系数、孔隙率的增大会缩短瞬态响应时间. Chugh 等^[7]通过实验发现 PEMFC 性能与工作温度、压力和反应物湿度呈正相关, 却未涉及时间尺度的动态研究. 另外也有学者专注于操作参数变化对动态性能的影响. 例如, 皇甫宜耿等^[8]通过建立 PEMFC 动态模型分析了负载突变情况下输出电压动态特性, 将经验模型的仿真结果和实验数据比较具有较高吻合度. 肖燕等^[9]建立集总参数模型研究了启停过程中电池温度对电池的动态性能的影响, 得出温度响应速度可以改善电池动态性能. 刘鹏程等^[10]对 PEMFC 电堆动态工况下的输出特性进行实验研究, 结果表明动态过程中电流上升时的电压最大下冲值较下降时的大. Hennin 等^[11]对 114 kW 燃料电池电堆动态响应进行了测试, 结果显示电堆峰值效率 66%, 峰值效率为 63.7%. 李威尔等^[12]通过动态模型分析出温度、气体压强会对动态性能有积极影响, 膜含水量则对其有负面影响. 文献[8–12]的研究普遍忽略了系统动态过程中系统参量在多时间尺度下对输出性能的变化影响力, 但所用控制变量的研究方法, 在动态性能的研究上是值得借鉴的. 理论上讲, PEMFC 系统内涉及多个变量, 因其外部操作、内部化学反应动态的不同, 含有多种时间常数. 往往慢变量刚开始时, 快变量已趋于结束. 动态变化时, 盲目调节参数, 势必不会得到良好的期望输出值. 建立多尺度模型利于量化不同运行工况下设备运行特性, 明确动态变化时系统内各因素在不同时间尺度的作用效力有助于改良系统动态性能, 方便在不同时间量级下控制, 然而这方面研究却是相对匮乏的, 无法对燃料电池系统分时进行分析. 因此, 洞悉 PEMFC 多时间尺度下动态特性和建立其多时间尺度模型显得尤为重要.

本文介绍了 PEMFC 的发电机理, 根据电化学反应、质量守恒定律、热力学定律建立 PEMFC 动态模型, 且在电压的构成层面上来研究负载电流变化时是何原因使得电压突变. 从涉及动态特性作用时长的时间常数入手, 分析双电层效应的电容值、燃料及氧化剂延迟和热力学性质(温度)在负载动态变化时对输出性能的影响, 在各时间尺度下对比研究上述因素的作用强度以确定其不同时间尺度下的影响度, 研究 PEMFC 多尺度下的动态特性, 依据分析的结论建立电池的多时间尺度模型, 最后通过 Matlab/Simulink 仿真软件验证所建模

型的正确性及有效性.

2 质子交换膜燃料电池介绍

质子交换膜燃料电池是将化学能转化为电能的装置(通过化学反应)^[13], 转化过程不经热机过程, 无受卡诺循环效率限制^[14]. 电池内部结构布局紧凑, 由极板、气体扩散层、催化剂层、质子交换膜组成, 图 1 展示了电池结构, 它以氢气为燃料, 空气或氧气做氧化剂, 用改性处理后的金属做双极板, 氢气经气体流道过气体扩散层、催化剂层, 催化剂将氢气氧化成氢离子和电子, 氢离子透过交换膜至阴极, 电子则从外电路传至阴极, 阴极上是氧气到达催化层时发生还原反应, 与氢离子及电子生成水^[15]. 反应方程(1)描述了以上行为:

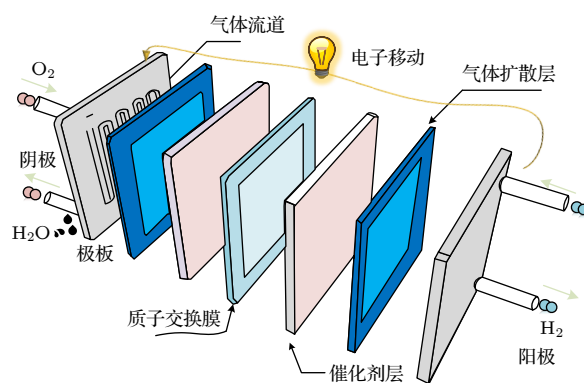
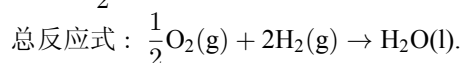
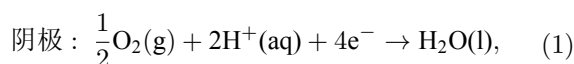
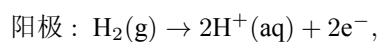


图 1 PEMFC 结构

Fig. 1. PEMFC structure.

3 动态模型

为简化分析, 方便建模, 参考文献[16, 17]进行如下假设, 且文献[16, 17]已经通过实验证实假设合理:

- 1) 电池内部, 气体分布与流动是一维的, 且均匀分布, 气体流道内压力恒定;
- 2) 以加湿氢气做燃料;
- 3) 加湿空气做氧化剂;
- 4) 反应气体均为理想气体;
- 5) 阳极侧, 有效蒸气压为 50% 的饱和蒸气压;
- 6) 阴极侧, 100% 有效蒸气压;

- 7) 电池工作于 100 °C 以下, 反应产物为液相;
8) 忽略电堆内部温度差异;

9) 各单电池性能统一, 电堆输出电压为各单电池之和.

3.1 电压模型

理想情况下电池输出电压约为 1.229 V, 称之为可逆电压, 实际中受温度、压强等影响, 电压低于可逆电压. 考虑温度及压强影响, 得到能斯特电势:

$$E_{\text{Nemst}} = E_{0,\text{cell}} + \frac{RT_{\text{fc}}}{2F} \left[\ln(P_{\text{H}_2}) + \frac{1}{2} \ln(P_{\text{O}_2}) \right], \quad (2)$$

式中 T_{fc} 为电堆温度; R 为气体常数; P_{H_2} 为阳极的氢气界面有效分压; P_{O_2} 为阴极的氧气界面有效分压; $E_{0,\text{cell}}$ 为参考电位^[17],

$$E_{0,\text{cell}} = E_{0,\text{cell}}^0 - K_{\text{E}} (T_{\text{fc}} - 298), \quad (3)$$

其中, $E_{0,\text{cell}}^0$ 为标况下参考电位, 取 1.229 V, K_{E} 为方程系数, 取 0.00085, 无量纲.

实际动态运行过程中, 燃料和氧化剂会存在延迟, 考虑此部分得到开路电压:

$$E_{\text{cell}} = E_{0,\text{cell}} + \frac{RT_{\text{fc}}}{2F} \left[\ln(P_{\text{H}_2}) + \frac{1}{2} \ln(P_{\text{O}_2}) \right] - E_{\text{d,cell}}, \quad (4)$$

式中, $E_{\text{d,cell}}$ 为燃料和氧化剂延迟效应造成的电压降^[17],

$$E_{\text{d,cell}} = \lambda_{\text{e}} + [i_{(t)} - i_{(t)} \otimes \exp(-t/\tau_{\text{e}})], \quad (5)$$

其中, λ_{e} 为常数 (Ω), \otimes 为卷积符号, τ_{e} 为总流量延迟 (s).

由极化曲线知, 正常状态下燃料电池存在活化极化、欧姆极化、浓度差极化, 极化现象使得输出电压低于开路电压, 输出电压关系如下:

$$V_{\text{cell}} = E_{\text{cell}} - U_{\text{act}} - U_{\text{Ohm}} - U_{\text{conc}}, \quad (6)$$

式中, U_{act} , U_{Ohm} , U_{conc} 分别表示活化极化电压、欧姆极化电压、浓度差极化电压.

电堆由 N 个单电池串联而成, 输出电压为

$$U_{\text{cell}} = NV_{\text{cell}}. \quad (7)$$

(6) 式中活化极化电压, 可由 Tafel 方程描述:

$$\begin{aligned} U_{\text{act}} &= [\eta_0 + (T - 298) a] + (T \cdot b \ln I) \\ &= V_{\text{act1}} + V_{\text{act2}}, \end{aligned} \quad (8)$$

由 (8) 式看出, 活化极化是与温度和电流有关的量, 受其影响, 其中 V_{act1} 是仅受温度影响的压降, V_{act2} 则是两者都有影响.

活化极化等效电阻服从欧姆定律, 关系式为

$$R_{\text{act}} = V_{\text{act2}}/I. \quad (9)$$

欧姆极化压降是由膜的等效阻抗及阻碍氢离子透过交换膜的阻抗引起:

$$U_{\text{Ohm}} = I_{\text{fc}} (R_{\text{Ohm0}} + K_{\text{RI}} I_{\text{fc}} - K_{\text{RT}} T_{\text{fc}}), \quad (10)$$

其中, R_{Ohm0} 为欧姆电阻的常数部分; K_{RI} 是经验参数 (Ω/A), 与电流有关; K_{RT} 为经验参数 (Ω/K), 与温度有关.

电池反应时反应物不断消耗, 浓度梯度形成, 有浓度极化产生, 传质受到限制引起电位改变, 浓度差极化电压为^[18]

$$U_{\text{conc}} = -\frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_0}{C_i} \right), \quad (11)$$

式中, C_0 为输入流道中的反应物浓度, C_i 为气体扩散层及催化剂层表面的反应物浓度.

由 Fick 定律及 Faraday 定律, (11) 式可以改写为

$$U_{\text{conc}} = -\frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{I_{\text{fc}}}{I_{\text{max}}} \right), \quad (12)$$

式中, I_{max} 为最大电流限制. 浓度差极化等效电阻 R_{conc} 遵循欧姆定律, 可据此算得.

燃料电池中, 两电极被电解质分离, 电极与电解质间存在极性相反的电荷, 类似电容特性可储存电能, 即“双电层电容效应”, 可等效为一个电容并联一电阻 (见图 2).

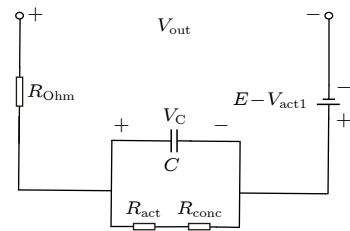


图 2 PEMFC 等效电路
Fig. 2. PEMFC equivalent circuit.

由电容公式 $C = (\epsilon A)/l$ 可知, 当介电常数一定时, 由于燃料电池的多孔电极结构, 电解质与极板的有效面积 A 很大 (cm^2), 电解质和电极距离 l 很小 (毫米级甚至更小), 因此电容值非常大 (mF — F). 分析图 2, 电容电压表达式为

$$V_C = \left(i - C \frac{dV_C}{dt} \right) (R_{\text{act}} + R_{\text{conc}}), \quad (13)$$

双电层电容效应的时间常数为 $\tau = (R_{\text{act}} + R_{\text{conc}})C$, 它与活化极化电阻及浓度差极化电阻有关.

3.2 气体流道模型

对于阴极、阳极气体流道内的传输,理想气体混合物中某气体分压与总压之比等于各自摩尔分数之比,结合假设 4) 算得氢气有效分压为

$$p_{H_2} = 0.5 p_{H_2O}^{\text{sat}} \left[\frac{1}{X_{H_2O}^{\text{ch}} \exp\left(\frac{RTJl_a}{2FP_a D_{H_2O, H_2}}\right)} - 1 \right], \quad (14)$$

式中, p_{H_2} 为氢气有效分压 (atm); p_{H_2O} 为水的有效气压 (atm), 上标 sat 表示在饱和条件下水的有效蒸气压; X_{H_2O} 为水的摩尔分数, 上标 ch 说明是在流道中; J 为电流密度 (mA/cm^2); l_a 为阳极通道与催化剂的距离 (m); P_a 为阳极压强 (atm), D_{H_2O, H_2} 为 H_2O-H_2 的有效二元扩散率 (m^2/s).

依据假设 4) 计算氧气有效分压:

$$p_{O_2} = p_{H_2O}^{\text{sat}} \left[\frac{1 - x_{N_2}^* - x_{O_2}^*}{x_{H_2O}^*} - 1 \right], \quad (15)$$

式中, p_{O_2} 为氧气有效分压 (atm); 有上标*的 x_{N_2} , x_{O_2} , x_{H_2O} 分别表示各自的有效摩尔分数, 其中,

$$\begin{cases} x_{N_2}^* = X_{N_2}^{\text{ch}} \exp\left(\frac{RTJl_c}{4FP_a D_{N_2, O_2}}\right), \\ x_{CO_2}^* = X_{CO_2}^{\text{ch}} \exp\left(\frac{RTJl_c}{4FP_a D_{C_2O, O_2}}\right), \\ x_{H_2O}^* = X_{H_2O}^{\text{ch}} \exp\left(\frac{RTJl_c}{4FP_a D_{H_2O, O_2}}\right). \end{cases} \quad (16)$$

这里, X_i 为物质 i 的摩尔分数, 上标 ch 说明是在流道中, $D_{i,j}$ 为 $i-j$ 的有效二元扩散率 (m^2/s), l_c 为阴极通道与催化剂的距离 (m).

3.3 热量守恒

电池内部热力学平衡满足如下关系式:

$$\dot{q}_{\text{net}} = \dot{q}_{\text{chem}} - \dot{q}_{\text{elec}} - \dot{q}_{\text{sens} + \text{latent}} - \dot{q}_{\text{lose}}, \quad (17)$$

其中, \dot{q}_{net} , \dot{q}_{chem} , \dot{q}_{elec} , $\dot{q}_{\text{sens} + \text{latent}}$, \dot{q}_{lose} 分别表示电池净热能、化学能、电能、显热和潜热、热损耗, 单位均为焦耳.

电池输出电功率为

$$\dot{q}_{\text{elec}} = V_{\text{cell}} \cdot I_{\text{fc}}. \quad (18)$$

热量损耗为空气对流损耗:

$$\dot{q}_{\text{lose}} = h_{\text{cell}} N A_{\text{cell}} (T_{\text{fc}} - T_{\text{room}}), \quad (19)$$

式中, h_{cell} 为对流换热系数 ($\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$); T_{room} 为环境温度, 即室温 (K).

稳态时, 电池工作于恒温, 净热能为零. 暂态(瞬态)时, 净热能与比热容有关:

$$M_{\text{fc}} C_{\text{fc}} \frac{dT}{dt} = \dot{q}_{\text{net}}, \quad (20)$$

式中, M_{fc} 为电堆质量, C_{fc} 为电堆比热容.

3.4 模型建立

根据 (2) 式—(20) 式, 在 Matlab/Simulink 中建立 PEMFC 动态模型, 见图 3 和图 4.

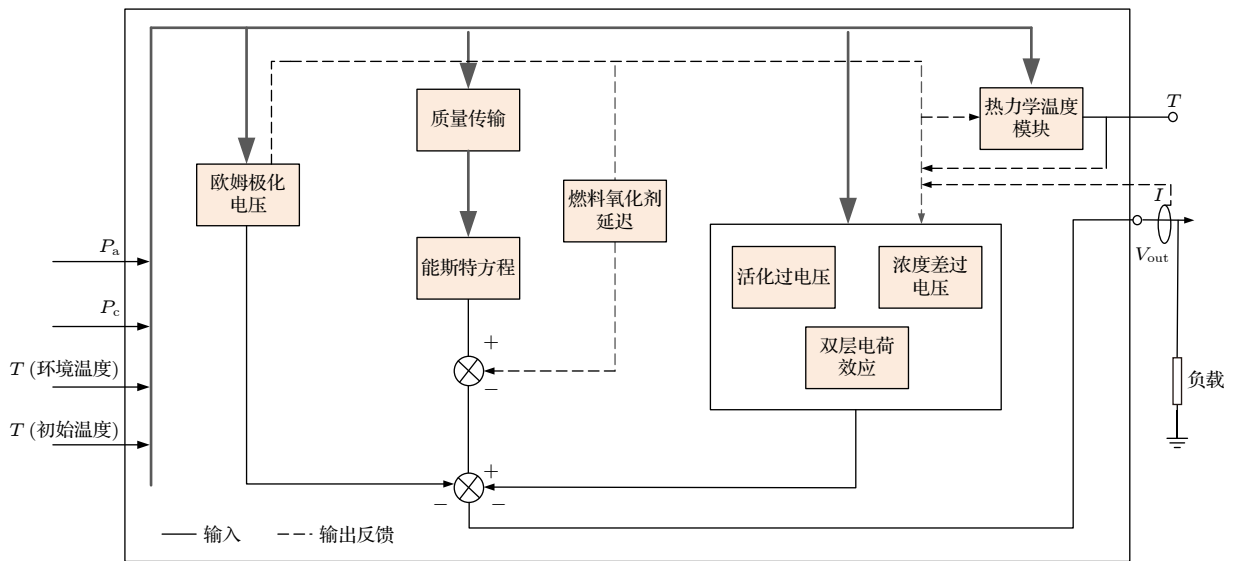


图 3 PEMFC 动态模型框图

Fig. 3. PEMFC dynamic model block diagram.

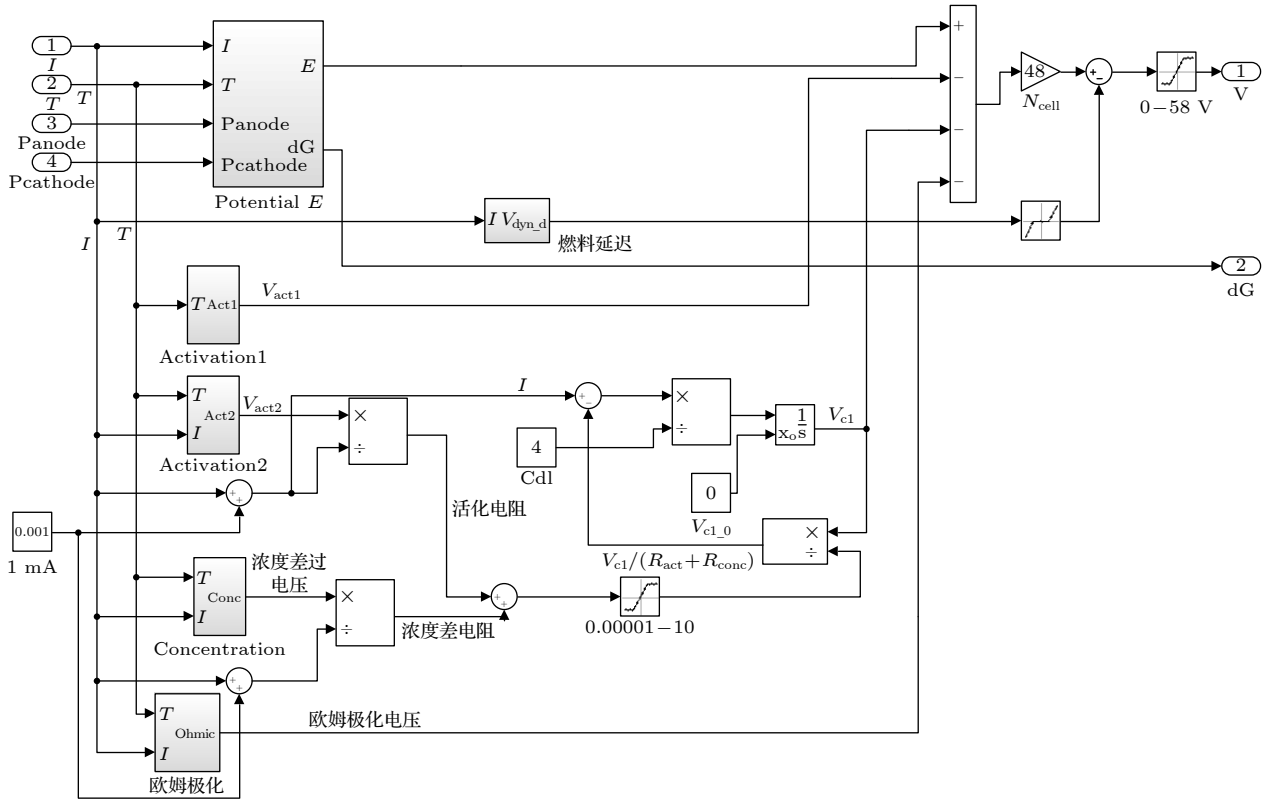


图 4 PEMFC 电压子模型

Fig. 4. PEMFC voltage sub-model.

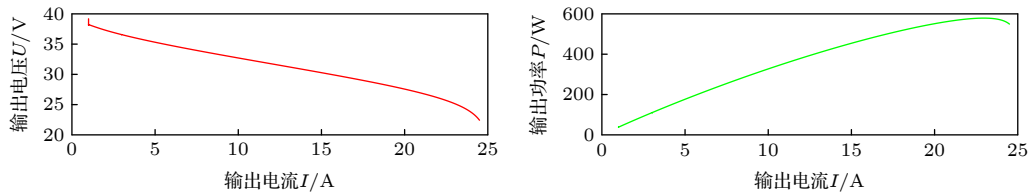

 图 5 PEMFC 模型 $U-I$ 及 $P-I$ 曲线

 Fig. 5. PEMFC model $U-I$ and $P-I$ curves.

表 1 仿真参数值

Table 1. Simulation parameter values.

参数	数值	参数	数值	参数	数值
λ_e/Ω	0.00333	A/cm^2	230	$P_{\text{cathode}}/\text{atm}$	1.0
τ_e/s	80.0	$M_{\text{fc}} \cdot C_{\text{fc}}/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1})$	22000	初始温度 $T_{\text{initial}}/\text{K}$	307.7
$N/\text{个}$	48	T_{room}/K	307.7	$J/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	5
$h/(\text{W} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{K})^{-1})$	37.5	$P_{\text{anode}}/\text{atm}$	1.5	电堆 C/F	4.8

用文献 [17] 的参数对模型进行仿真, 且当前燃料电池系统的运行条件及基础参数与文献 [17] 中的相同, 参数见表 1, 运行结果见图 5. 与文献 [17] 比较, $P-I$ 和 $U-I$ 曲线高度吻合, 所建模型正确无误.

4 动态特性多尺度分析

跨层次和跨时间现象及多尺度耦合是复杂系

统的重要问题. PEMFC 是非线性、强耦合、多输出的复杂系统 [19]. 关系动态特性变化速率的因素之一是系统的时间常数, 系统内涉及双电层电容效应时间常数、燃料氧化剂延迟时间常数等, 不同时间常数将影响各时段的动态响应, 另外热力学性质变化也会对动态性能产生影响. 输入扰动时, 输出性能受到输入摄动影响, 图 6 表明了当输出电流阶跃变化时的输出电压情况, 当负载变化时, 入口流

量、阳极气体压力、阴极气体压力恒定,在此前提下,电流的阶跃变化导致了电压的变化.显然,600—600.6 s期间电流阶跃变化时,输出电压的变化瞬间有一定的坡度,带有柔性并非立即变化,这是由于双层电容效应,电容储存了部分能量,产生相反态势的阻碍;而电压的骤变主要是欧姆压降引起(变化值约为 2 V),开路电压虽立即变化却效力有限(变化值约为 0.05 V).图 6 中浓度差过电压和活化过电压(即电容电压)变化时显得“迟钝”,侧面说明了电容时间常数与活化电阻及浓度差电阻有关,它们由电池内部化学反应导致,欧姆压降则是粒子穿越过程所受的阻碍.

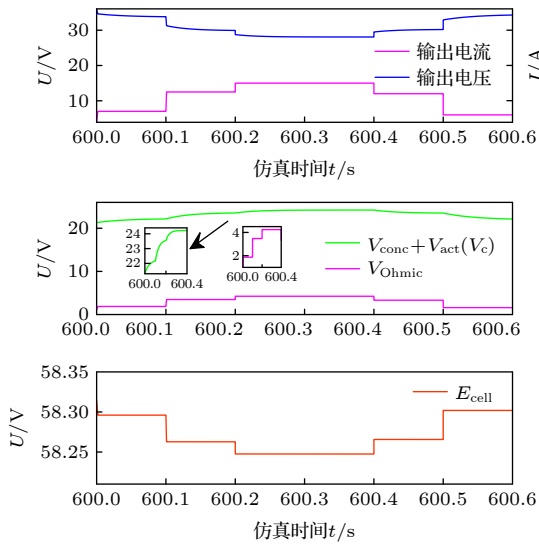


图 6 负载阶跃变化时各输出电压波形

Fig. 6. Each output voltage waveform when the load step changes.

4.1 小时间尺度动态特性

设定如图 7 所示的小时间尺度 (ms) 下负载阶跃变化,在双层电容 $C = 4$ F, 初始温度 $T = 307.7$ K, 燃料氧化剂延迟 $\tau_e = 80$ s 条件下,600.1 s 时电流由 7 A 升至 12.5 A,600.2 s 时由 12.5 A 增至 15 A,600.35 s 时降至 12 A 持续 0.11 s 时间后稳定在 6 A,波动时长 60 ms. 电压因双层电荷作用使曲线呈轻微弧形变化,功率与负载变化一致表明该模型能快速响应负载变化.

在上述时间区域内分别讨论双层电容效应的电容值 C 、燃料及氧化剂延迟时间常数 τ_e 、初始温度 T_{initial} 的作用效力.以控制变量法研究各自特性,各参量初始假定值如前所述,研究单变量时其余保

持恒定.由图 8 可知,电容值的细微变化使得输出电压特性改变, C 是主导此时间内的输出特性主要因素, $C = 0.5, 1.6$ 和 4 F 时对应输出电压依次升高,大电容存储能量更多,电压变化时所受阻碍也较大,双层电容效应的时间常数很小,小时间尺度下,温度、燃料及氧化剂延迟时间常数两因素作用不及电容.升高温度催化剂活性增强,气体扩散系数及传质增加^[20],化学键断裂和形成加快,输出电压增加,在此电压曲线整体抬升,相对而言不足以使动态性能细微变更.燃料和氧化剂存在延迟,时间级处于毫秒时 (60 ms),延迟时间常数分别取 50, 80, 110 s,这 3 条输出曲线完全重合.说明此时间不存在延迟,燃料充足不影响输出特性.

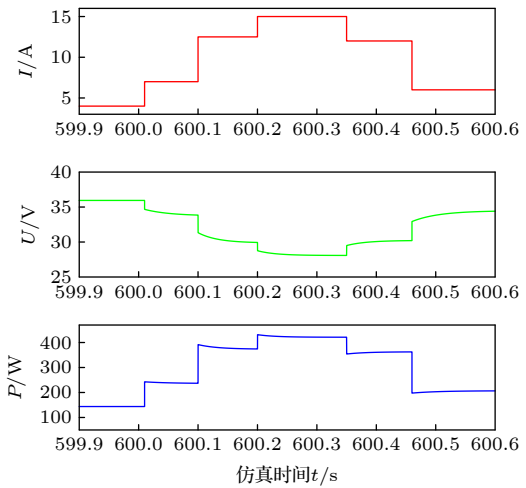


图 7 小时间尺度下负载阶跃变化时输出波形

Fig. 7. Output waveform when the load step changes in a small time scale.

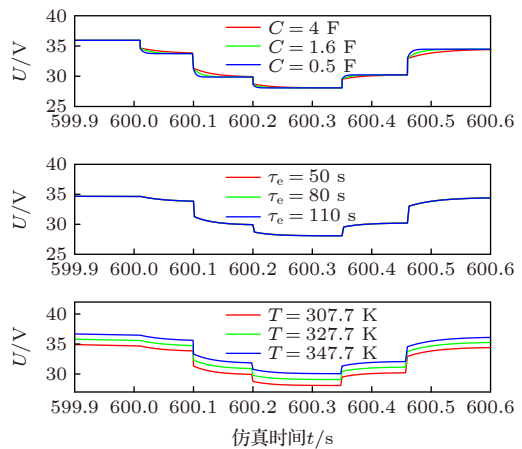


图 8 小时间尺度下负载阶跃变化时的电压输出波形

Fig. 8. Voltage output waveform when the load step changes in a small time scale.

4.2 中时间尺度动态特性

图 9 在 600—820 s 内设置电流波动, $t = 645$ s 时电流由 7 A 升至 12.5 A, 持续时间 45 s, 690 s 时电流从 12.5 A 增至 15 A, 60 s 后由 15 A 降至 12 A, 810 s 时电流保持在 6 A. 功率跟随负载电流变化, 响应速度快, 电压、电流改变符合能量关系. 采用相同方法研究中时间尺度内初始温度 T 、燃料及氧化剂延迟时间常数 τ_e 、双层电容效应的电容值 C 三因素对输出性能的作用, 初始值设定见 4.1 节.

从图 10 可知, 中时间尺度时电流变化期间, 各因素对输出电压的影响力度不一, 尤以燃料和氧化剂延迟时间常数 τ_e 较甚, 电容值 C 影响微弱可忽略, 初始温度变化虽使电压曲线整体抬升, 相对来讲, 其根本并未影响动态特性 (温度改变并不影

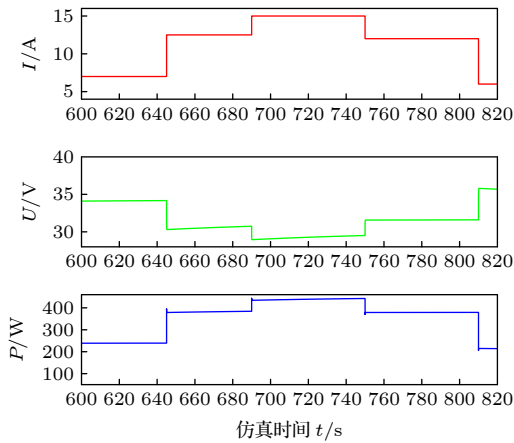


图 9 中时间尺度下负载阶跃变化时的输出波形

Fig. 9. Output waveform when the load step changes on the medium time scale.

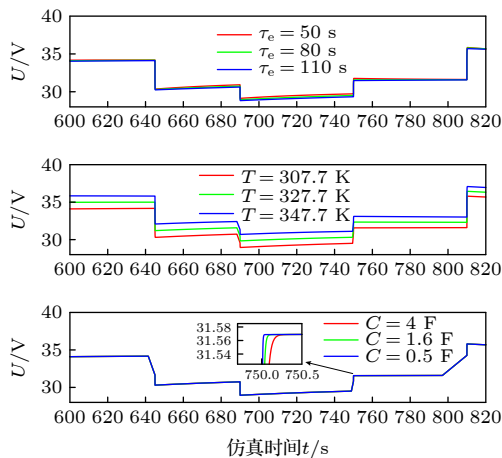


图 10 中时间尺度下负载阶跃变化时的电压输出波形

Fig. 10. Voltage output waveform when the load step changes on the medium time scale.

响曲线形态变化). τ_e 从 50 s 以步长 30 增至 120 s, τ_e 的变化使电压曲线形态改变, 它是此时间段内影响的主导因子, 这是因为燃料和氧化剂的延迟时间常数恰好作用于此, 稍微改变 τ_e 便会对输出性能产生影响, 延迟时间长燃料和氧化剂供应不平衡, 可理解为燃料和氧化剂运输变慢, 液态水及氧化剂存在时滞效应, 延迟越短输出电压越高.

4.3 大时间尺度动态特性

研究大时间尺度下 (10^2 — 10^3 s) 的负载变化情况, 结果如图 11, 设定电流在 1200 s 时由 7 A 变为 12.5 A, 1800 s 时从 12.5 A 变至 15 A, 2800 s 时由 15 A 变化至 12 A 后稳定, 动态过程共 26.66 min (1200—2800 s), 初值设定如 4.1 节.

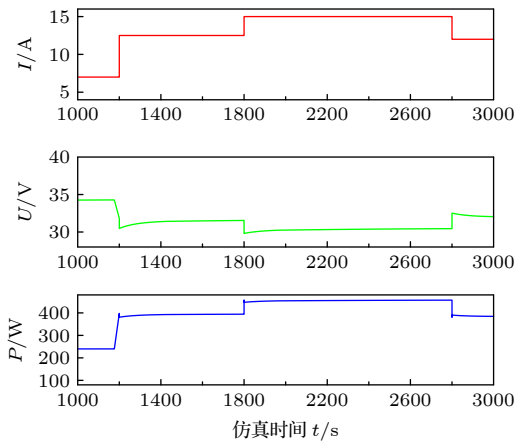


图 11 大时间尺度下负载阶跃变化时的输出波形

Fig. 11. Output waveform when the load step changes on a large time scale.

观察大时间尺度下 (10^2 — 10^3 s) 输出电压的波形 (图 12) 可知, 双层电容效应和燃料及氧化剂延迟影响效力相比于温度显得微弱 (电容效应影响极小, 燃料氧化剂延迟次之), 其动态过程可忽略, 热力学特性 (温度 T) 变化会使电压曲线形态改变, 温度将成为波及动态特性的主力军. 原因是等效热力学时间常数发挥作用, 由于气体动力学原因通常为几分钟或是十几分钟 (图 12 中变化时间 1200—1800 s, 10 min; 1800—2000 s, 16 min), 如此长的时间内氧气和液态水的时滞效应也会导致过冲和欠调现象; 电池内部质量传输属于微观尺度, 从宏观能量角度讲, 热能在互有温差的系统间传递, 热量传输过程中的过渡反应过程在几分钟或十几分钟左右 (即时间常数大小).

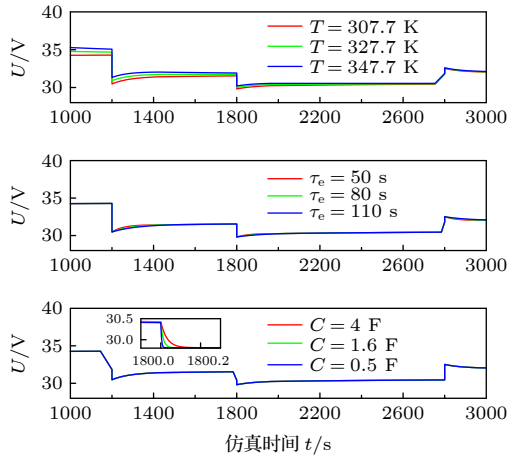


图 12 大时间尺度下负载阶跃变化时的电压输出波形
Fig. 12. Voltage output waveform when the load step changes on a large time scale.

5 多时间尺度模型

根据不同时间尺度下的因素主导性, 据此修正传统的预测模型, 使其简化方便研究. 将系统分成多个子系统. 中时间尺度时, 电容相对于燃料氧化剂的延迟属于快变量, 在此期间作用力微小, 可认为快变量子系统快速变化且迅速衰减, 或是快变量已经结束而慢变量还未启动 (图 10 可看出). 电容的影响可忽略, 即认定 C 保持恒定. 中时间尺度下的模型为

$$\begin{cases} V_{\text{cell}} = E_{\text{cell}} - V_{\text{act1}} - V_C - U_{\text{Ohm}}, \\ V_C = \left(i - C \frac{dV_C}{dt} \right) (R_{\text{act}} + R_{\text{conc}}), \\ C = C_i = C_j, \end{cases} \quad (21)$$

式中 $C = C_i = C_j$, 表示在中时间尺度内 C 等于 i 时刻 (中时间尺度内的初时刻) 电容值 C_i , 等于 j 时刻 (中时间尺度结束时刻) 的值 C_j . 其余关系同常规模型.

在十几分钟至数十分钟甚至更长时间 (此时段内电容效应和燃料氧化剂延迟效力极低或均可忽略, 图 12 为 16 min 的图形变化), 将 (5) 式中的 $E_{\text{d, cell}}$ 设为定值, 即:

$$E_{\text{d, cell}}(t_1) = E_{\text{d, cell}}(t_2), \quad (22)$$

式中 t_1 为大时间尺度的初时刻, t_2 为大时间尺度变化期的末时刻, 并将 (21) 式中 C 取值的 i, j 时刻定义扩展至与 t_1, t_2 等同的意义, 就得到了大时间尺度下的简化模型.

小时间尺度下, 模型即为 (2) 式—(20) 式推导的模型.

6 结 论

1) 建立的 PEMFC 模型正确有效可用于后续研究, 模型动态响应快, 功率可快速跟踪负载电流变化.

2) 负载电流突然变化时, 输出电压突然改变主要是因为欧姆极化电阻的作用, 开路电压也会突然改变但数量级较欧姆过电压小, 活化/浓度差过电压不能立即改变.

3) 初始温度、燃料和氧化剂延迟、双电层效应的电容三者都会对输出电压起作用, 仅是作用于不同时间尺度. 小时间尺度下电容起主导作用, 中时间尺度下以燃料及氧化剂延迟为主, 大时间尺度下温度则是主要因素.

4) 与现有研究工作相比, 研究明确了 PEMFC 多时间尺度下的动态特性及影响因素, 并据此推出了多时间尺度模型, 为今后质子交换膜燃料电池动态性能多尺度分析提供参考, 对理解系统内在运行规律、优化系统整体设计及保障系统的高效稳定运行具有重要的科学意义和参考价值.

5) 模型建立在一些假设基础上考虑不全面. 氢燃料电池是氢能经济的关键一环, 减少运氢成本、普及燃料电池应用助力双碳目标早日实现, 预计未来氢燃料电池或成为混合发电系统中的子系统且占比较高.

参考文献

- [1] Wang J K, Li H, Pei Y F, Li X Y, Zhang X Y 2022 *Elec. Mea. Tech.* **45** 22 (in Chinese) [王季康, 李华, 彭宇飞, 李晓燕, 张新宇 2022 电子测量技术 **45** 22]
- [2] Qu B W, Chen H C, Xing X J, Zhang T 2017 *J. Tongji Univ.: Nat. Sci. Ed.* **45** 110 (in Chinese) [曲炳旺, 陈会翠, 邢夏杰, 章桐 2017 同济大学学报: 自然科学版 **45** 110]
- [3] Wang X D, Xu J L, Yan W M, Lee D J, Ay S 2011 *Int. J. Heat Mass Transf.* **54** 2375
- [4] Li H Y, Weng W C, Yan W M, Wang X D 2011 *J. Power Sources* **196** 235
- [5] Ceraolo M, Miulli C, Pozio A 2003 *J. Power Sources* **113** 131
- [6] Yan W M, Soong C Y, Chen F, Chu H S 2005 *J. Power Sources* **143** 48
- [7] Chugh S, Chaudhari C, Sonkar K, Sharma A, Kapur G S, Ramakumar S S V 2020 *Int. J. Hydrog.* **45** 8866
- [8] Huangfu Y G, Ren Z J, Zhang Y X, Ma R 2020 *Pow. Elec.* **54** 44 (in Chinese) [皇甫宜耿, 任子俊, 张羽翔, 马睿 2020 电力电子技术 **54** 44]

- [9] Xiao Y, Chang Y J, Zhang W, Jia Q H 2018 *J. Electrochem.* **24** 166 (in Chinese) [肖燕, 常英杰, 张伟, 贾秋红 2018 *电化学* **24** 166]
- [10] Liu P C, Xu S J 2021 *Chem. Ind. Eng. Prog.* **40** 3172 (in Chinese) [刘鹏程, 许思传 2021 *化工进展* **40** 3172]
- [11] Henning L B, Kevin S, Michael D, Xin Y L, Amgad E, Michael W Thomas W, Brad R, Martha C 2020 *Int. J. Hydrog.* **45** 861
- [12] Li W E, Su C, Huo W W, Gong G Q 2021 *Battery* **51** 238 (in Chinese) [李威尔, 孙超, 霍为伟, 龚国庆 2021 *电池* **51** 238]
- [13] Yan F Y, Li W Z, Yang W W, He Y L 2019 *Sci. China Ser.: Technol. Sci* **49** 391 (in Chinese) [闫飞宇, 李伟卓, 杨卫卫, 何雅玲 2019 *中国科学: 技术科学* **49** 391]
- [14] Xiao W Q 2021 *Battery* **51** 429 (in Chinese) [肖伟强 2021 *电池* **51** 429]
- [15] Amanda L A, Imene Y, Jussara F F, Lucas F E, Fernando T 2020 *Int. J. Hydrog.* **45** 30870
- [16] Ke C, Gan Q, Wang S S, Zhu R J 2021 *Acta Energ. Solaris Sin.* **42** 488 (in Chinese) [柯超, 甘屹, 王胜佳, 何雅玲, 朱荣杰, 陈伟 2021 *太阳能学报* **42** 488]
- [17] Hashem M N, Wang C 2009 *Modeling and Control of Fuel Cells: Distributed Generation Application* (Hoboken: Wiley-IEEE Press) pp57–87
- [18] Colleen S 2008 *PEM Fuel Cell Modeling and Simulation Using Matlab* (Amsterdam: Elsevier Press) pp99–125
- [19] Dai H F, Yan H, Yu L, Wei X Z 2020 *J. Tongji Univ. :Nat. Sci. Ed.* **48** 880 (in Chinese) [戴海峰, 袁浩, 鱼乐, 魏学哲 2020 *同济大学学报: 自然科学版* **48** 880]
- [20] Sun S F, Yang J, Tang H L, Ge A H, Xing T, Ma C 2019 *J. Harbin. Inst. Technol.* **51** 144 (in Chinese) [孙术发, 杨洁, 唐华林, 朱荣杰, 葛安华, 邢涛, 马超 2019 *哈尔滨工业大学学报* **51** 144]

Dynamic characteristics of proton exchange membrane fuel cell on a multiple time scale*

Wang Ji-Kang¹⁾ Li Hua^{2)†} Peng Yu-Fei¹⁾
Li Xiao-Yan¹⁾ Zhang Xin-Yu¹⁾

¹⁾ (School of Electric Power, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010080, China)

²⁾ (School of Energy and Power Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

(Received 29 October 2021; revised manuscript received 23 February 2022)

Abstract

The current research on the dynamic performance of the proton exchange fuel cell is mostly aimed at the influence of operating parameters on the system, but does not involve with the dynamic characteristics of the cell on a multiple time scale nor the study of the corresponding multiple time scale model. In order to detect the dynamic changes of the proton exchange membrane fuel cell, the effects of various factors in the system on the output performance on different time scales are investigated. The effective partial pressure of oxygen and hydrogen are obtained by the mass diffusion equation and the ideal gas state equation, and the dynamic model is established according to the law of conservation of energy, the law of thermodynamics, and the electrochemical reaction equation. By setting the load mutations with a large/medium/small time scale dynamic duration of 0.6 s, 165 s, and 16 min, respectively, the mechanism with which voltage suddenly changes when the load current changes abruptly is studied. Starting from the long time constant during which the dynamic performance takes effect, the control variable is used to analyze the double-layer charge. The influences of layer effect capacitance C , fuel oxidant delay time constant τ_e , and thermodynamic characteristics (temperature T) on the dynamic performance (initial values of variables: $C = 4$ F, $\tau_e = 80$ s, and $T = 307.7$ K) clarify the action intensities on different time scales. With the help of Matlab/Simulink platform the simulation results are obtained and the correctness and effectiveness of the built model are verified. The simulation results show that the sudden change in voltage is due to the open circuit voltage and Ohmic polarization resistance, and the Ohmic resistance is dominant (the Ohmic overvoltage change value is 2 V, and the open circuit voltage change is 0.05 V), and the C pair dynamics on a small time scale (ms). The performance plays a leading role. Specifically, τ_e has a greater effect on the dynamic characteristics on a medium time scale (s), and T has a stronger effect on a large time scale (10^2 – 10^3 s). Based on the above deduction, a multi-time scale model of the battery is derived. The research provides the reference and theoretical support for subsequent battery energy management, evaluation of dynamic performance, and precise control.

Keywords: proton exchange membrane fuel cell, multi-time scale analysis analysis, dynamic response characteristics, load mutation

PACS: 88.30.pd, 88.30.gg, 88.30.–k

DOI: 10.7498/aps.71.20212015

* Project supported by the Major Special Projects of Science and Technology in Inner Mongolia Autonomous Region, China (Grant No. 2021ZD0027).

† Corresponding author. E-mail: lihua0806@qq.com