内增湿式质子交换膜燃料电池堆动态传热模型

黄 敏 李兴虎

(北京航空航天大学 交通科学与工程学院, 北京 100191)

摘 要: 建立了质子交换膜燃料电池阴极的传质模型,综合考虑了影响电堆传热的多个因素,在此基础上针对内增湿式燃料电池堆建立了动态传热模型. 采用 Runge-Kutta-Felhberg法对模型进行求解,对电流、反应物过量系数、压强、冷却水流量等对电堆温度的影响进行了研究. 结果表明,当电流大于 25 A时电堆温度将不能自行稳定在 80℃以下,采用水冷可以有效地将电堆温度控制在较理想的范围内. 在额定功率为 5 kW 的燃料电池堆试验台架上进行了热管理试验,试验结果同模型预测值吻合较好.

关 键 词: 质子交换膜燃料电池; 动态分析; 传热

中图分类号: TM 911. 4

文献标识码: A **文 章 编 号**: 1001-5965(2009)04-0421-04

Transient heat transfer model of proton exchange membrane fuel cell stack with internal humidification

Huang Min Li Xinghu

(School of Transportation Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

Abstract: A transient heat transfer model of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) stack with internal humidification, based on mass transportation phenomena in cathode, was developed. Factors affecting the stack temperature were considered. Equations were solved with Runge-Kutta-Felhberg method. Results indicate that the stack temperature can't be maintained below 80℃ itself when current exceed 25A. Influence of current, pressure, stoichiometric ration and water flow rate on stack temperature were researched as well. Heat management tests were carried out on a 5 kW PEMFC stack, and a good agreement was found between tests and model prediction.

Key words: proton exchange membrane fuel cells(PEMFC); transient analysis; heat transfer

质子交换膜燃料电池 PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)以其高效率、零排放、低噪音等优点而成为能源动力的发展方向之一. PEMFC的性能受温度影响较大,为提高效率,保证质子交换膜的良好润湿,通常须将电堆温度控制在 80℃以下[1]. 内增湿式电堆将增湿模块集成到电堆内部,使得结构紧凑,可靠性高.

关于 PEMFC电堆动态传热模型的相关文献目前较少,文献[2]通过对电堆进行三维单元划分,基于能量守恒建立单个单元能量方程,然后通过有限差分法求解电堆温度的瞬态变化情况. 文献[3]以整个电堆为研究对象建立动态温度模型,但该模型完全基于针对具体对象的经验公式,适用范围受到限制. 文献[4]对外增湿式 PEMFC电堆的动态热传输做了研究,但是在阴极传质模型中未考虑压强梯度的影响,忽略了内阻产生的热,也没有充分考虑电堆与环境之间的对流和辐射作用,只对温度进行了初步的分析,也未有试验验证.

本文在综合考虑各项传热因素的前提下,针对内增湿式 PEMFC建立其动态传热模型,并在 PEMFC电堆台架上进行了热管理实验.

收稿日期: 2008-04-01

基金项目: 汽车安全与节能国家重点实验室开放基金资助项目(KF2005 - 010)

作者简介: 黄 敏(1981 -),男,湖北咸宁人,博士生, huangm@ae. buaa. edu. cn.

1 传热模型的建立

1) 模型描述. 图 1为 PEMFC单电池结构示意图. 经过加湿的空气和氢气分别通过阴、阳极流场到达扩散层,然后扩散至各自催化层参与反应,未反应完的氢气由阳极出口排出,未反应的空气及产物水由阴极出口排出. 坐标 y由阴极扩散层指向催化层.

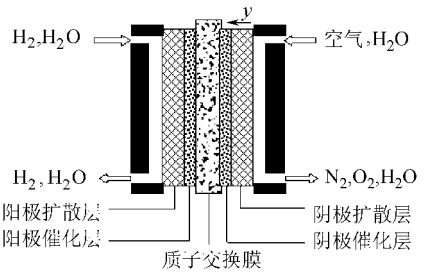


图 1 PEMFC单电池结构示意图

电堆与环境之间的物质和能量交换如图 2所示,其中,$\dot{N}$为摩尔流量; T为温度; p为压强; P_e为有效功率. 下标 a为阳极; c为阴极; in为入口; out为出口; sur为环境; g为气态; l为液态. 反应气体在电堆内部经加湿后分别进入阴、阳极参加反应,其化学能部分转化为电功 P_e,其余转化为热量.

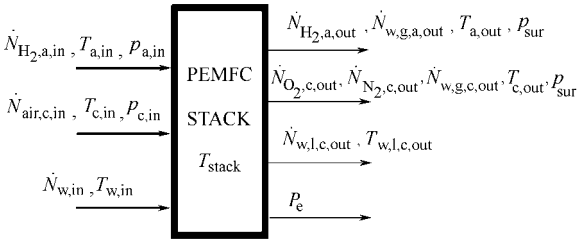


图 2 电堆传热模型示意图

由热力学第一定律有:

$$Mc\frac{\mathrm{d}T_{\mathrm{stack}}}{\mathrm{d}t} = \dot{q}_{\mathrm{chem}} + P_e + \dot{q}_w + \dot{q}_a + \dot{q}_c + \dot{q}_{\mathrm{sur}} \tag{1}$$

式中,M为电堆质量; c为电堆平均比热容; T_{stack}为电堆温度; t为时间; $\dot{q}_{\mathrm{chem}}$, $\dot{q}_w$, $\dot{q}_a$, $\dot{q}_c$, $\dot{q}_{\mathrm{sur}}$分别表示单位时间的反应化学能、冷却水传热、阳极传热、阴极传热和环境传热; P_e为输出功率. 该式即为内增湿式 PEMFC电堆的动态传热方程.

2) 反应化学能. PEMFC内部发生的电化学反应在温度 T下的标准摩尔焓变为

$$\Delta_r H_m^0(T) = \Delta_r H_m^0(298.15) + \int_{298.15}^{T}\Delta c_p^0\,\mathrm{d}T \tag{2}$$

式中,$\Delta_r H_m^0(298.15)$为 298.15 K下的标准摩尔反应焓变; c_p为反应物及产物的等压比热容.

参加反应的气体的化学能为

$$\dot{q}_{\mathrm{chem}} = \frac{zI}{2F}\Delta_r H_m^0(T) \tag{3}$$

式中,z为单电池节数; I为电流强度; F为法拉第常数.

3) 输出功率. 电堆对外输出有效功率为

$$P_e = -IV_{\mathrm{stack}} \tag{4}$$

V_{stack}为电堆电压,其值由下式决定:

$$V_{\mathrm{stack}} = z(E_r + \eta_{\mathrm{act}} + \eta_{\mathrm{ohm}}) \tag{5}$$

式中,E_r为热力学可逆电压; η_{act}, η_{ohm}分别为活化极化和欧姆极化,其值的确定将在第 2节讨论.

4) 冷却水传热. 电堆与冷却水之间的热交换为

$$\dot{q}_w = -\dot{N}_{w,\mathrm{out}}C_w\Delta T \tag{6}$$

式中,$\dot{N}_{w,\mathrm{out}}$为冷却水出口流量,mol·s^{-1}; C_w为水的摩尔比热容; ΔT为冷却水出、进口温差.

5) 阳极传热. 在阳极,氢气进入电堆被增湿的同时也被加热,吸收热量,水的气化也要吸收热量,未参加反应的氢气从出口排出. 阳极混合气中水的分压为 0.5p_{sat}[5], p_{sat}为水的饱和蒸气压,由下式决定[6]:

$$\lg p_{\mathrm{sat}}(T) = -2.1794 + 0.02953T - 9.1837T^2 + 1.4454T^3 \tag{7}$$

此过程的热量传递为

$$\dot{q}_a = -\left(\lambda_{H_2}\frac{zI}{2F}C_{H_2,m}(T - T_{\mathrm{sur}}) + h_m\lambda_{H_2}\frac{I}{2F}\frac{0.5p_{\mathrm{sat}}}{p_{a,\mathrm{in}}}\right) \tag{8}$$

式中,λ_{H_2}为氢气过量系数; $C_{H_2,m}$为氢气的摩尔比热; h_m为水的摩尔蒸发焓; $p_{a,\mathrm{in}}$为阳极入口压强.

6) 阴极传热. 阴极混合气中水的分压为 p_{sat}[5]. 与阳极类似,阴极发生的热量传递为

$$\dot{q}_c = -\left(\lambda_{\mathrm{air}}\frac{zI}{4F}C_{\mathrm{air},m}(T - T_{\mathrm{sur}}) + h_m\lambda_{\mathrm{air}}\frac{I}{4F}\frac{p_{\mathrm{sat}}}{p_{c,\mathrm{in}}}\right) \tag{9}$$

式中,λ_{air}为空气过量系数; $C_{\mathrm{air},m}$为空气的摩尔比热容.

7) 环境传热. 电堆以自然对流和辐射的方式对环境放热:

$$\dot{q}_{\mathrm{sur}} = \dot{q}_{\mathrm{con}} + \dot{q}_{\mathrm{rad}} = -(h_{\mathrm{con}}A_s(T - T_{\mathrm{sur}}) + \phi\sigma A_s(T^4 - T_{\mathrm{sur}}^4)) = -h_\Sigma A_s(T - T_{\mathrm{sur}}) \tag{10}$$

式中,$\dot{q}_{\mathrm{con}}$, $\dot{q}_{\mathrm{rad}}$分别为自然对流和辐射传热; h_{con}为对流换热系数; A_s为电堆表面积; ϕ为表面黑度系数; σ为 Stefan-Boltzmann常数; h_Σ定义为综合传

热系数, $h_{\Sigma}A_s$的值由试验确定.

2　阴极质量传递过程

PEMFC的极化现象主要发生在阴极,为对阴极扩散层建立传质模型.假设:①电堆内部温度处处一致;②扩散层为各向同性、均质多孔结构,孔隙率与迂曲度为常数;③阳极过电位忽略不计.

2.1　阴极传质模型

多孔介质中的流体运动符合 Darcy定律,描述阴极扩散层流体的运动学方程为

$$u = -\frac{k}{\mu}\frac{\partial p}{\partial y} \tag{11}$$

式中, u为流体平均速度; k为扩散层的渗透率; p为阴极压强; μ为平均动力粘度,其值可由下式决定:

$$\mu = \sum_i x_i \mu_i \tag{12}$$

下标 $i = 1, 2, 3$,分别代表 O_2, H_2O和 N_2.

阴极气体的扩散通量方程为

$$N_1 + N_2 + N_3 = p/(RT)\,u \tag{13}$$

式中, N_i为 i组元的摩尔通量, $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$.

阴极传质过程满足流体连续性方程:

$$\frac{\varepsilon_g}{RT}\frac{\partial p_i}{\partial t} + \frac{\partial N_i}{\partial y} = 0 \qquad i = 1, 2, 3 \tag{14}$$

式中, ε_g为扩散层孔隙率; p_i为各组分分压.

用 Stefan-Maxwell方程来描述阴极扩散层中多组分气体的扩散过程:

$$\frac{\partial x_i}{\partial y} = \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{3} \frac{RT}{pD_{ij}^{\text{eff}}}(x_i N_j - x_j N_i) \tag{15}$$

式中, $i, j \in (1, 3)$; x_i为 i组元的摩尔分率; D_{ij}^{eff}为多孔介质中组分 i-j的有效扩散系数.

由扩散层入口压强得到边界条件为

$$p_1(0) = p_{O_2}^{\text{in}} \tag{16}$$

在扩散层与催化层界面处,反应气体的净通量由法拉第定律决定:

$$N_1(L_d) = I/(4AF) \tag{17}$$

$$N_2(L_d) = -I/(2AF) \tag{18}$$

$$N_3(L_d) = 0 \tag{19}$$

式中, A为电堆反应有效面积; L_d为扩散层厚度.将上述 3式代入式 (17),得到另一边界条件为

$$\frac{\partial p_1}{\partial y}(L_d) = \frac{RT}{p}\left[-\frac{1}{D_{12}^{\text{eff}}}\left(\frac{1}{2AF}p_1(L_d) + \frac{Ip_{\text{sat}}}{4AF}\right) - \frac{1}{D_{13}^{\text{eff}}}\frac{Ip_3}{4AF}\right] \tag{20}$$

2.2　电堆电压

热力学可逆电压 E_r由 Nernst方程给出:

$$E_r = E_0 + \frac{RT}{2F}\ln\left[\frac{p_{H_2}^{*}\left(\frac{p_{O_2}^{*}}{p^0}\right)^{1/2}}{p^0}\right] \tag{21}$$

式中, p^0为标准压强 0.1MPa.

活化极化 η_{act}值由 Butler-Volmer公式决定:

$$i = i_0\left\{\exp\left(\frac{\alpha nF}{RT}\eta_{act}\right) - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta_{act}\right]\right\} \tag{22}$$

式中, i_0为交换电流密度; α为传递系数.

欧姆极化 η_{ohm}以参数方程的形式给出[8]:

$$\eta_{ohm} = -I \cdot R_{int} = I \cdot (\xi_1 + \xi_2 T + \xi_3 I) \tag{23}$$

式中,参数 $\xi_1 \sim \xi_3$的值分别为 -1.23×10^{-1}, 9.36×10^{-4}, -2.88×10^{-3}.

3　模型求解与实验验证

式 (1)为常系数非线性一阶微分方程,采用 Runge-Kutta-Felhberg算法求其数值解,模型中涉及的相关参数及常数由表 1或查物性表得到.图 3为自然冷却条件下,不同电流下的电堆温度动态响应.当电流超过 25A时,电堆温度将不能稳定在 80℃以下,随着温度的升高,温度上升速度将趋慢.图 4为不同进气压强下的电堆温度动态响应,可见压强对温度的影响很小,在压强高达 2MPa的条件下电堆温度仍将很快超过 80℃.实际运行中考虑到电堆密封难度及质子交换膜的耐压能力,一般将进气压强控制在 1MPa以下.图 5、图 6分别为氢气、空气过量系数对温度动态响应的影响,增大过量系数可将温度控制在 80℃以下,但这样做将导致气体利用率很低,电堆效率下降.图 7为采用水冷时电堆温度动态响应,计算表明,在 75A时,当冷却水流量超过 17mol/s时电堆温度将能稳定在 80℃以下.

为对该模型的有效性进行检验,在 5kW PEMFC台架上进行了热管理实验,按照模型的计算值控制冷却水流量,采集了在负荷变化过程中,不同电流处的电堆温度值.实验条件为:室温 20℃,进气压强 0.12MPa,空气、氢气过量系数分别为 2.5, 1.2.如图 8所示,实验结果与模型预测值吻合较好.

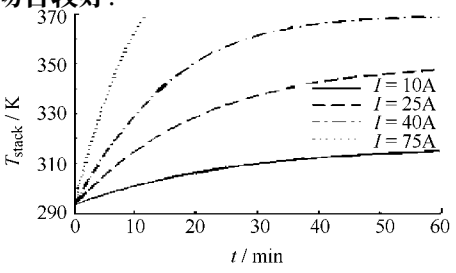


图 3　不同电流下的温度瞬态曲线

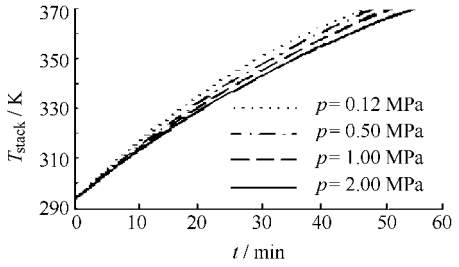


图 4 不同压强下的温度瞬态曲线 (I = 75 A)

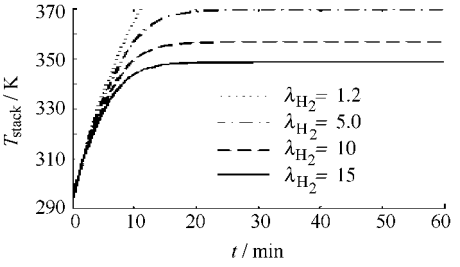


图 5 不同氢气过量系数下的温度瞬态曲线 (I = 75 A)

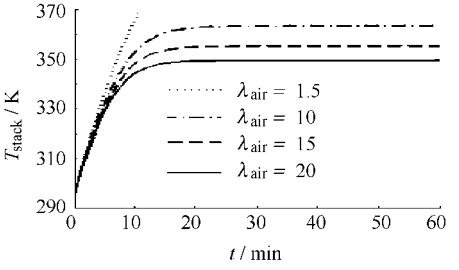


图 6 不同空气过量系数下的温度瞬态曲线 (I = 75 A)

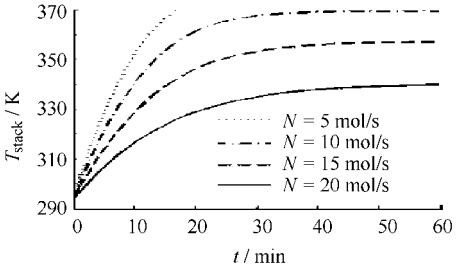


图 7 不同冷却水流量下的温度瞬态曲线 (I = 75 A)

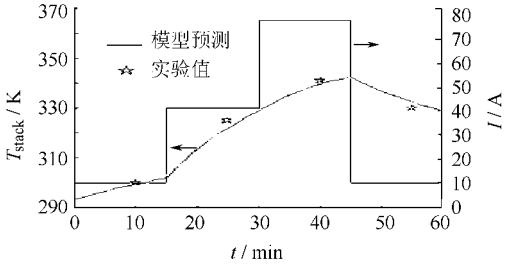


图 8 模型预测与实验值比较

表 1 燃料电池电堆参数

项目	参数	项目	参数
电解质	Nafion膜	阳极气体	纯氢
导流板	石墨板	阴极气体	空气
单电池数	80	电压输出范围	48～80V直流
内增湿片	20	电流输出范围	0～200A直流
总质量	35kg	额定功率	5kW

4 结束语

本文针对内增式质子交换膜燃料电池堆建立了动态传热模型,仿真表明电流对电堆温度动态响应影响很大,当电流超过 25 A时,电堆温度将不能自行稳定在 80℃以下. 进气压强对温度影响很小,不能有效控制温度. 增大气体过量系数,可以减缓温度上升趋势,但会导致利用率低,电堆效率下降. 采用水冷,可以有效将温度控制在理想范围内,由模型可算出不同电流下应采用的最小冷却水流量.

参考文献 (References)

[1] 黄敏,李兴虎. 质子交换膜燃料电池堆电气性能试验研究[J]. 电源技术, 2007, 31(5): 361 - 363
Huang Min, Li Xinghu. Experimental research on the electric performance of proton exchange membrane fuel cell stack [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2007, 31(5): 361 - 363 (in Chinese)

[2] Lee J H, Lalk T R. Modeling fuel cell stack system [J]. Journal of Power Sources, 1998, 73: 229 - 241

[3] Amphlett J C, Mann R F, Peppley B A, et al. A model predicting transient responses of proton exchange membrane fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 1996, 61: 183 - 188

[4] 邵庆龙,曹广益,朱新坚. 质子交换膜燃料电池电堆动态热传输模型[J]. 上海交通大学学报, 2004, 38(8): 1300 - 1303
Shao Qinglong, Cao Guangyi, Zhu Xinjian. Heat transport dynamic model of proton exchange membrane fuel cell stack [J]. Journal of Shanghaijiaotong University, 2004, 38(8): 1300 - 1303 (in Chinese)

[5] Beining T, Lu D M, Djilali N. Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell [J]. Journal of Power Sources, 2002, 106: 284 - 294

[6] Ceraolo M, Miulli C, Pozio A. Modelling static and dynamic behavior of proton exchange membrane fuel cells on the basis of electro-chemical description [J]. Journal of Power Sources, 2003, 113: 131 - 144

[7] Cheddie D, Munroe N. Mathematic model of a PEMFC using a PBI membrane[J]. Energy Conversion and Management, 2006, 47: 1490 - 1504

[8] 黄敏,李兴虎. 质子交换膜燃料电池的参数模型及实验验证[J]. 武汉理工大学学报, 2008, 30(6): 110 - 113
Huang Min, Li Xinghu. Parametric modeling and experimental evaluation of a proton exchange membrane fuel cell stack [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2008, 30(6): 110 - 113 (in Chinese)

(责任编辑:张 嵘)