

doi: 10.19562/j.chinasae.qcgc.2024.02.009

PEMFC冷启动过程阻抗谱及特征频率分析*

陶阿邦^{1,2}, 陶建建^{1,2}, 魏学哲^{1,2}

(1. 同济大学汽车学院, 上海 201804; 2. 同济大学新能源工程中心, 上海 201804)

[摘要] 为优化质子交换膜燃料电池(PEMFC)冷启动过程, 提供足量的反馈数据十分必要, 常见的阻抗谱和等效电路因其获取周期较长, 无法提供足量且实时的反馈。为此, 本文在COMSOL中建立冷启动阻抗模型, 结合试验分析其阻抗谱变化, 分别在高、中、低频区间提出特征频率1 kHz、50 Hz和1 Hz用于表征燃料电池冷启动过程。研究发现, 上述特征频率在冷启动的前、中、后3个阶段变化显著, 在特征频率1 kHz、50 Hz和1 Hz下阻抗的变化倍率分别为0.38、0.31和1.47。相较于获取完整的阻抗谱和拟合等效电路, 在保留了特征信息的情况下提高了采集数据的实时性。因此, 可利用特征频率点的阻抗表征冷启动过程, 为实时监测冷启动内部状态提供条件。

关键词: 质子交换膜燃料电池; 阻抗谱; 冷启动; 解析阻抗模型; 等效电路模型

Impedance Spectroscopy and Characteristic Frequency Analysis of the PEMFC Cold Start Process

Tao A' bang^{1,2}, Tao Jianjian^{1,2} & Wei Xuezhe^{1,2}

1. School of Automotive Studies, Tongji University, Shanghai 201804;

2. Clean Energy Automotive Engineering Center, Tongji University, Shanghai 201804

[Abstract] In order to optimize the cold start process of PEMFC, it is essential to provide sufficient feedback data. Common impedance spectroscopy and equivalent circuits cannot provide sufficient and real-time feedback due to long acquisition period. Therefore, the cold start impedance model is developed in COMSOL, and the change of impedance spectroscopy is analyzed in combination with experiments. The characteristic frequencies of 1kHz, 50Hz and 1Hz are proposed in the high, medium and low frequency ranges respectively to characterize the cold start process of the fuel cell. The results show the above characteristic frequencies vary significantly in the pre-, mid- and post-cold start phases, with the change in impedance at characteristic frequencies of 1 kHz, 50Hz and 1Hz of 0.38, 0.31 and 1.47 respectively. It improves the real-time performance of data acquisition while retaining feature information compared to obtaining the full impedance spectroscopy and fitting the equivalent circuit. Therefore, the impedance at the characteristic frequency points can be used to characterize the cold start process, which provides real-time monitoring for the internal state of the cold start.

Keywords: PEMFC; impedance spectroscopy; cold start; analytical impedance model; equivalent circuit model

前言

质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane

fuel cell, PEMFC)具有零排放、能量转换效率高、加氢时间短和低噪声等特点, 已成为21世纪最具发展前景的燃料电池之一^[1-2]。为实现PEMFC的应用, 必须在广泛的环境下验证其有足够寿命并实现可靠

*上海市“科技创新行动计划”优秀学术带头人计划项目(22XD1423800)资助。

原稿收到日期为2023年07月02日, 修改稿收到日期为2023年07月30日。

通信作者: 魏学哲, 教授, 博士, E-mail: weixzh@tongji.edu.cn。

运行^[3],因此 PEMFC 必须具备在低温工作的能力,当温度降到 0 °C 以下时,副产物水结冰,导致反应动力学退化、多孔结构破坏,引起严重的缺氧进而启动失败,并对电池寿命产生影响^[4-5]。因此,深入了解 PEMFC 的冷启动特性对于提高其整体运行可靠性至关重要。

近年来,研究者们从各个方面对冷启动特性进行了广泛的研究。从模型角度, Jiao 等^[6]提出的多维冷启动模型阐明了冷启动运行过程中电池内部的基本物理现象,探究了不同操作条件和初始条件对燃料电池冷启动性能的影响,包括膜内初始含水量、电流密度、启动温度和阴极通道内水蒸气含量。Wei 等^[7]提出三维瞬态非等温冷启动模型,研究了非均匀分布的反应物、冷却剂流入速率对冷启动过程的影响。从试验角度,有循环伏安法(cyclic voltammetry, CV)^[8]、扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观测^[9]、电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)^[8,10-11]等。其中 EIS 技术是研究电极过程动力学和电化学反应界面反应的重要工具,它能够以非入侵的方式,利用不同频段辨识燃料电池内部各极化过程与状态。其中, Maruo 等^[11]利用低频和高频阻抗计算电池内部水含量,用以确定停机吹扫策略; Rezaei Niya 等^[12]对比电池阴阳极饥饿情况下的影响; Yang 等^[13]和 Yuan 等^[14]对一氧化碳、氨和二氧化硫等污染物的敏感性进行实验研究,并用于分离和识别各种污染源对 PEMFC 的影响; Wang 等^[8]探究冷启动失败的原因等。

本文通过一维冷启动阻抗模型和试验获取对应的阻抗谱,并对其进行对比与讨论,结合反应机理解释阻抗谱在冷启动前、中、后期的变化规律。同时结合阻抗谱变化规律与等效电路拟合的结果,进一步分析特定频率区间在启动过程前、中、后不同阶段的阻抗变化,最终提出特征频率,以更具有实时性的方式表征燃料电池冷启动过程。

1 一维冷启动阻抗模型

1.1 建模及假设条件

模型基于多物理场数值仿真软件 COMSOL 实现,在前人研究的基础上^[9,11,15],建立了 PEMFC 冷启动过程的一维数值阻抗模型;在 COMSOL 软件中可自定义电流激励^[16],以实现模型的阻抗仿真。

模型假设:(1)电池内流速低,流动状态均为层流,且为不可压缩过程;(2)所有的气体均为理想气体;(3)忽略重力与气体渗透影响。

1.2 电压输出

电池的输出电压 U_{out} (V) 为热力学可逆电压 U_{thermo} (V) 减去活化过电势 η_{act} (V) 和欧姆过电势 η_{ohm} (V):

$$U_{\text{out}} = U_{\text{thermo}} - \eta_{\text{act}} - \eta_{\text{ohm}} \quad (1)$$

热力学可逆电压的计算依据能斯特方程^[17]:

$$U_{\text{thermo}} = 1.23 - 0.9 \times 10^{-3} \cdot (T - T_0) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{0.5}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (2)$$

式中: T 和 T_0 (K) 分别表示电化学反应发生位点上的温度和参考温度 (298 K); R (8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹) 和 F (96487 C·mol⁻¹) 分别代表理想气体常数和法拉第常数; p_{H_2} 、 p_{O_2} 和 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ (Pa) 依次表示氢气、氧气和水蒸气的分压。

电子在多孔电极和极板(bipolar plate, BP)中的传输过程,以及氢离子在催化层(catalyst layer, CL)和质子交换膜上传输过程的电荷守恒,控制方程如下:

$$\text{电子: } \nabla \cdot (\sigma_e^{\text{eff}} \nabla V_e) = -J_i \quad (3)$$

$$\text{氢离子: } \nabla \cdot (\sigma_H^{\text{eff}} \nabla V_H) = J_i \quad (4)$$

式中: σ_e^{eff} 和 σ_H^{eff} (S·m⁻¹) 分别表示 CL 中的有效电子电导率和有效氢离子电导率; U_e 和 U_H (V) 分别为多孔电极和极板上的电子过电势和电解质中的离子电势; J_i (mA/cm²) 为电化学反应所产生的交换电流密度或电化学反应速率,依据 Butler-Volmer 方程^[17],并结合冷却水和结冰计算如式(5)所示。

$$J_i = (1 - s_{\text{liq}} - s_{\text{ice}}) J_{\text{ref}} \left(\frac{C_i}{C_{i,\text{ref}}} \right)^{\gamma_i} \left[\exp \left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_{\text{act}} \right) - \exp \left(-\frac{\alpha n F}{RT} \eta_{\text{act}} \right) \right] \quad (5)$$

式中: s_{liq} 和 s_{ice} 分别表示反应位点上的液态水和冰的体积分数; α 为表观传递系数; n 表示阴阳极电化学反应中每消耗 1 mol 的氢气电子的摩尔数量; J_{ref} (mA/cm²) 表示参考电流密度; C_i 和 $C_{i,\text{ref}}$ (mol·m⁻³) 分别代表反应气体组分 i (氢气或氧气) 的摩尔浓度和参考浓度。

除活化过电势和欧姆过电势之外,燃料电池表现出一种快速动态行为,即电容特性^[18],如图 1 等效电路图所示。该电容特性的电压电流对应关系为

$$C \cdot \frac{dv_c}{dt} = i \quad (6)$$

式中: C 是电容; v_c 是电容两端电压。

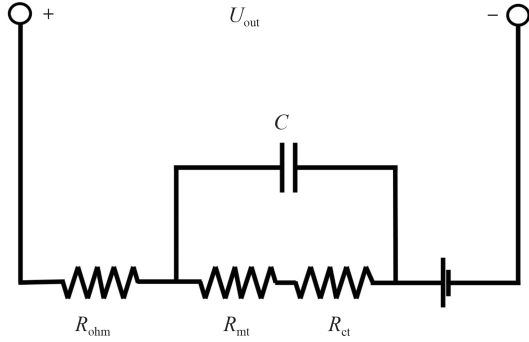


图1 等效电路图

PEMFC的基本参数见表1。

表1 PEMFC的基本物理参数

参数	数值
BP, GDL, CL, 膜厚度/ μm	1 050, 215, 10, 18
反应面积/ cm^2	25
质子交换膜等效摩尔质量/ $(\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	0.976
CL中电解质体积分数	0.2
GDL, CL接触角/ $^\circ$	120, 100
GDL, CL孔隙率	0.75, 0.4
BP, GDL, CL电导率/ $(\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$	20 000, 300, 300
质子交换膜密度/ $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	2 010

1.3 控制方程

1.3.1 反应物质量传输

阴阳极的CL和GDL气态物质的质量守恒方程表示为

$$\frac{\partial(\varepsilon(1 - s_{\text{liq}} - s_{\text{ice}})C_i)}{\partial t} = \frac{\partial^2(D_i^{\text{eff}}C_i)}{\partial x^2} + S_i \quad (7)$$

式中: C_i ($i = \text{H}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$) 为氢、氧和水蒸气的摩尔浓度; D_i^{eff} 为气体的有效扩散系数; s_{liq} 和 s_{ice} 分别是液态水和冰的体积分数; 气体物种的源项 S_i 由电化学反应速率和相变速率决定; 详细的质量传输参数如表2所示。

膜水的质量守恒方程为

$$\frac{\rho_m}{EW} \cdot \frac{\partial(\omega\lambda_{\text{nmf}})}{\partial t} = \frac{\rho_m}{EW} \cdot \frac{\partial^2(\omega^{1.5}D_m\lambda_{\text{nmf}})}{\partial x^2} + S_{\text{nmf}} \quad (8)$$

其计算域为阴阳极CL和质子交换膜, 其中: ρ_m ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) 表示质子交换膜密度; EW ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) 为质子交换膜的当量摩尔质量; ω 为CL中的电解质体积分数; λ_{nmf} 代表电解质中的膜态水(Non-frozen membrane water)含量; S_{nmf} ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) 代表膜态水

表2 质量传输参数和方程

参数	方程/数值
氢气的动力黏度 $\mu_{\text{H}_2}/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$3.205 \times 10^{-3}(T/293.85)^{1.5}(T+72)^{-1.0}$
氧气的动力黏度 $\mu_{\text{O}_2}/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$8.46 \times 10^{-3}(T/292.25)^{1.5}(T+127)^{-1.0}$
水蒸气的动力黏度 $\mu_{\text{vap}}/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$7.512 \times 10^{-3}(T/291.15)^{1.5}(T+120)^{-1.0}$
液态水的动力黏度 $\mu_{\text{liq}}/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$2.414 \times 10^{-5} \times 10^{247.8/(T-140)}$
氢气的扩散率 $D_{\text{H}_2}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$1.005 \times 10^{-4}(T/333.15)^{1.5}$
氧气的扩散率 $D_{\text{O}_2}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$2.652 \times 10^{-5}(T/333.15)^{1.5}$
水蒸气的扩散率 $D_{\text{H}_2\text{O}}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$2.982 \times 10^{-5}(T/333.15)^{1.5}$
气体组分 i 有效扩散率 ($i = \text{H}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$)/ $(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_i^{\text{eff}} = D_i \varepsilon_j^{1.5}(1 - s_{\text{liq}} - s_{\text{ice}})^{1.5}$
过冷却水和冰的密度 $\rho_{\text{liq}}, \rho_{\text{ice}}/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	990, 920
过冷却水表面张力系数 $\sigma_{\text{liq}}/(\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$	$-0.0001676 \times T + 0.1218$
表观传递系数 α	0.5

的源项; D_m ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) 表示膜态水在电解质中的扩散系数, 定义为如式(9)所示的分段函数^[17]。

$$D_m = \begin{cases} 3.1 \times 10^{-7} \lambda_{\text{nmf}} [\exp(0.28 \lambda_{\text{nmf}}) - 1] \exp\left(\frac{-2346}{T}\right), & 1 < \lambda_{\text{nmf}} \leq 3 \\ 4.17 \times 10^{-8} \lambda_{\text{nmf}} [161 \exp(-\lambda_{\text{nmf}}) + 1] \exp\left(\frac{-2346}{T}\right), & 3 < \lambda_{\text{nmf}} \leq 17 \end{cases} \quad (9)$$

式中膜态水含量 λ_{nmf} 主要依据电解质中所包含的水浓度 c_{nmf} ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) 计算:

$$\lambda_{\text{nmf}} = \frac{EW}{\rho_m} c_{\text{nmf}} \quad (10)$$

通常使用饱和膜态水含量 λ_{sat} 表示电解质吸水能力的最大阈值, Thompson等^[19]在其实验研究中指出电解质的最大吸水能力主要与温度有关, 拟合为以下分段函数:

$$\lambda_{\text{sat}} = \begin{cases} 4.837, & T < 223.15 \text{ K} \\ [-1.304 + 0.01479T - 3.594 \times 10^{-5}T^2]^{-1}, & 223.15 \text{ K} \leq T < T_{\text{freeze}} \\ \lambda_{\text{sat}} > \lambda_{\text{nmf}}, & T \geq T_{\text{freeze}} \end{cases} \quad (11)$$

过冷水质量守恒方程为

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho_{lq}s_{lq})}{\partial t} = \frac{\partial^2(\rho_{lq}\frac{K_{lq}}{\mu_{lq}}p_c)}{\partial x^2} + S_{lq} \quad (12)$$

式中： ε 是多孔电极的孔隙率； ρ_{lq} 是液态水的密度； s_{lq} 是液态水饱和度； K_{lq} 是有效液态水渗透率， μ_{lq} 为液态水的动力黏度； S_{lq} 为源项； p_c 为由表面张力引起的毛细管压力，公式为

$$p_c = \begin{cases} \frac{\sigma_{lq} \cos \theta}{(K_0/\varepsilon)^{0.5}} \left[1.417(1 - s_{lq}) - 2.12(1 - s_{lq})^2 + 1.263(1 - s_{lq})^3 \right], & \theta \leq 90^\circ \\ \frac{\sigma_{lq} \cos \theta}{(K_0/\varepsilon)^{0.5}} \left[1.417s_{lq} - 2.12s_{lq}^2 + 1.263s_{lq}^3 \right], & \theta > 90^\circ \end{cases} \quad (13)$$

式中： θ 是接触角，它取决于GDL和CL的湿润程度； K_0 为材料的固有渗透率； ε 为材料的孔隙率。此处 σ_{lq} 表示液态水的表面张力，公式为

$$\sigma_{lq} = -0.0001676 \times T + 0.1218 \quad (14)$$

冰的质量守恒方程为

$$\varepsilon \frac{\rho_{ice}}{M_{H_2O}} \frac{\partial s_{ice}}{\partial t} = S_{l-i} + S_{v-i} \quad (15)$$

式中： ρ_{ice} 是冰的质量密度； M_{H_2O} 是水的摩尔质量； S_{l-i} 和 S_{v-i} 分别表示液态水和水蒸气的冰源项。当蒸汽还没有达到饱和时，从冰到气态的相变缓慢。因此不考虑其相变。

反应气体、水蒸气、过冷水、膜水、冰的源项如表3所示。

不同水状态之间的相变和传输源项见表4，阳极CL中的水分子可能与氢离子结合，以水合离子 $H^+ \cdot nH_2O$ 的形式随氢离子从阳极CL经过电解质膜，

表3 反应气体、水蒸气、过冷水、膜水、冰的源项汇总

参数	公式/数值
反应气体 S_{H_2}, S_{O_2} / ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)	$\begin{cases} -M_{H_2}j/2F \text{ (In ACL)} \\ -M_{O_2}j/4F \text{ (In CCL)} \end{cases}$
水蒸气 $S_{vap}/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$	$\begin{cases} -S_{vap-lq} - S_{vap-ice} + S_{nfm-vap}M_{H_2O} \text{ (In CLs)} \\ -S_{vap-lq} - S_{vap-ice} \text{ (In GDLs)} \end{cases}$
过冷水 $S_{lq}/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$	$\begin{cases} S_{vap-lq} - S_{lq-ice} + S_{nfm-lq}M_{H_2O} \text{ (In CLs)} \\ S_{vap-lq} - S_{lq-ice} \text{ (In GDLs)} \end{cases}$
膜水 $S_{nfm}/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$	$\begin{cases} -S_{nfm-vap} - S_{nfm-lq} - S_{EOD} \text{ (In ACL)} \\ 0 \text{ (In PEM)} \\ -S_{nfm-vap} - S_{nfm-lq} + S_{EOD} + M_{H_2O}j/2F \text{ (In CCL)} \end{cases}$
冰 $S_{ice}/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$	$S_{vap-ice} + S_{lq-ice} \text{ (In CLs, GDLs)}$

到达阴极CL中，即水的电渗拖拽作用，该过程产生的水传输的质量源项 S_{EOD} ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)可计算如下：

$$S_{EOD} = n_d \frac{I}{nF} \quad (16)$$

式中电渗拖拽系数 n_d 定义为每个氢离子所结合或携带的水分子个数：

$$n_d = \frac{2.5\lambda_{nfm}}{22} \quad (17)$$

λ 为膜的水含量，对应的表达式为

$$\lambda = \begin{cases} 0.043 + 17.81a - 39.85a^2 + 36a^3, & 0 \leq a < 1 \\ 14 + 1.4(a - 1), & 1 < a \leq 3 \end{cases} \quad (18)$$

式中： a 为水活度； p_{sat} 为饱和蒸汽压。

$$a = \frac{p_{vap}}{p_{sat}} \quad (19)$$

$$\log_{10} \left(\frac{p_{sat}}{101325} \right) = -2.1794 + 0.02953(T - 273.15) - 9.1837 \times 10^5 (T - 273.15)^2 + 1.4454 \times 10^{-7} (T - 273.15)^3 \quad (20)$$

表4 不同水状态之间的相变和传输源项

水的状态	相变传输
水蒸气和液态水 $S_{vap-lq}/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$	$\begin{cases} \gamma_{vap-lq}(1 - s_{lq} - s_{ice})(C_{vap} - C_{sat})M_{H_2O}, & C_{vap} \geq C_{sat} \\ \gamma_{vap-lq}(s_{lq} + s_{ice})(C_{vap} - C_{sat})M_{H_2O}, & C_{vap} < C_{sat} \end{cases}$
水蒸气和冰 $S_{vap-ice}/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$	$\begin{cases} \gamma_{vap-ice}(1 - s_{lq} - s_{ice})(C_{vap} - C_{sat})M_{H_2O}, & C_{vap} \geq C_{sat} \\ 0, & C_{vap} < C_{sat} \end{cases}$
液态水和冰 $S_{lq-ice}/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$	$\begin{cases} \gamma_{lq-ice}\varepsilon s_{lq}\rho_{lq}, & T < T_{freeze} \\ -\gamma_{lq-ice}\varepsilon s_{ice}\rho_{ice}, & T \geq T_{freeze} \end{cases}$
膜态水和水蒸气 $S_{nfm-vap}/(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$	$\gamma_{nfm-vap} \frac{\rho_m}{EW} (\lambda_{nfm} - \lambda_{equil})(1 - s_{lq} - s_{ice})$
膜态水和过冷水 $S_{nfm-lq}/(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$	$\begin{cases} \gamma_{nfm-lq} \frac{\rho_m}{EW} (\lambda_{nfm} - \lambda_{sat})(1 - s_{lq} - s_{ice}), & \lambda_{nfm} \geq \lambda_{sat} \\ 0, & \lambda_{nfm} < \lambda_{sat} \end{cases}$

1.3.2 热量传输

热量源项的计算方程及热量传输参数汇总于表5,其中: ΔS ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)表示每消耗1 mol氢气反应

前后的熵变量; S_{i-j} ($\text{J}\cdot\text{kmol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)和 h_{i-j} ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$)分别表示水状态 i 和 j 之间的相变潜热源项和相变潜热系数。

表5 热量源项的计算方程及热量传输参数

参数	方程/数值
可逆热 $S_{T,\text{rev}}/(\text{W}\cdot\text{m}^{-3})$	$-\frac{\Delta S T}{nF}\cdot J_i$
活化热 $S_{T,\text{act}}/(\text{W}\cdot\text{m}^{-3})$	$\eta_{\text{act}}\cdot J_i$
欧姆热 $S_{T,\text{ohm}}/(\text{W}\cdot\text{m}^{-3})$	$\begin{cases} \ \nabla_c\ ^2 \sigma_c^{\text{eff}} + \ \nabla_H\ ^2 \sigma_H^{\text{eff}} (\text{in CL}) \\ \ \nabla_c\ ^2 \sigma_c^{\text{eff}} (\text{in other domains}) \end{cases}$
相变潜热 $S_{T,\text{lant}}/(\text{W}\cdot\text{m}^{-3})$	$S_{i-j}\cdot h_{i-j}$
PEM, CL, GDL, BP比热容 $C_p/(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	833, 3 300, 462, 1 580
PEM, CL, GDL, BP固有热导率 $k/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	0.95, 1.2, 1.5, 20
过冷却水和水蒸气的相变潜热 $h_{\text{liq-vap}}/(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1})$	2.3×10^6
过冷却水和冰的相变潜热 $h_{\text{liq-ice}}/(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1})$	3.3×10^5
膜态水和水蒸气的相变潜热 $h_{\text{mfim-vap}}/(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1})$	2.3×10^6
反应中的熵变量 $\Delta S/(\text{J}\cdot\text{kmol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	-163 110

热量传输的求解依据能量守恒,在整个计算域中,能量守恒方程可以表示为

$$\frac{\partial}{\partial t} ((\rho c_p)_{\text{eff}} T) = \frac{\partial^2 (k_{\text{eff}} T)}{\partial x^2} + S_T \quad (21)$$

式中: $(\rho c_p)_{\text{eff}}$ ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)和 k_{eff} ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)分别表示有效体积热容和有效热导率; S_{heat} ($\text{W}\cdot\text{m}^{-3}$)为热量的源项,主要包含电化学反应中产生的可逆热 $S_{T,\text{rev}}$ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-3}$)、活化热 $S_{T,\text{act}}$ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-3}$)、欧姆热 $S_{T,\text{ohm}}$ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-3}$)以及水的相变过程中产生的相变潜热 $S_{T,\text{lant}}$ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-3}$)。

$$S_T = \begin{cases} S_{T,\text{act}} + S_{T,\text{ohm}} + S_{T,\text{lant}} & (\text{in anode CL}) \\ S_{T,\text{ohm}} + S_{T,\text{lant}} & (\text{in membrane}) \\ S_{T,\text{rev}} + S_{T,\text{act}} + S_{T,\text{ohm}} + S_{T,\text{lant}} & (\text{in cathode CL}) \\ S_{T,\text{ohm}} + S_{T,\text{lant}} & (\text{in GDL, CL}) \\ S_{T,\text{ohm}} & (\text{in BP}) \end{cases} \quad (22)$$

2 试验方案

2.1 试验设备

本试验采用的商用膜电极组件(membrane electrode assembly, MEA)有效活性面积为 25 cm^2 ,阴极铂负载量为 0.3 mg/cm^2 ,阳极负载量为 0.1 mg/cm^2 ,石墨双极板阴阳极流道均为深宽1 mm的三蛇形流道。图2展示了被测电池和试验测试台。

2.2 试验设计

试验流程大致分为活化、平衡吹扫、降温和冷启

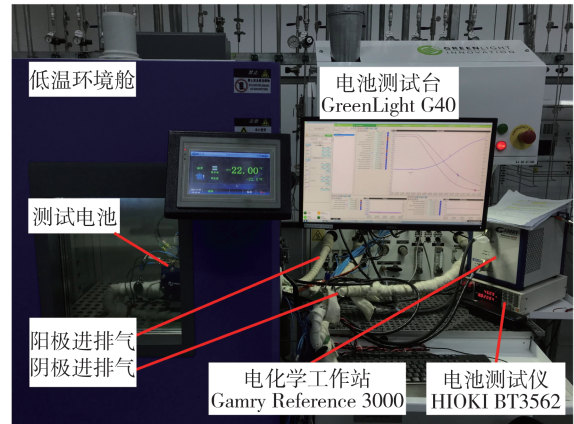


图2 低温启动阻抗试验测试台

动4个阶段,具体流程如下。

(1)活化阶段:电池内部状态初始化。将燃料电池温度加热至 $50\text{ }^\circ\text{C}$,控制阴阳极反应气体露点温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$,控制反应气体相对湿度为100%,控制反应气体压力为 150 kPa ,以 500 mA/cm^2 (12.5 A)的电流密度运行燃料电池约30 min。

(2)平衡吹扫阶段:为达到膜的平衡水含量 λ 为3,利用相对湿度为37%(露点温度为 $31\text{ }^\circ\text{C}$)的气体长时间吹扫燃料电池,阳、阴极侧氢气、氮气流量比为 $1:1.5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,控制氮气压力为 150 kPa ,直至电池开路电压降到 0.1 V 左右,且高频阻抗稳定,保证达到所要求的启动前 λ 为3,平衡吹扫时间为3 h。

(3)降温阶段:设定 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 温度值,当热电偶测得燃料电池端板温度及进气管温度达到设定值后,

维持30 min,保证燃料电池各部件冷却均匀。

(4)冷启动阶段:完成降温阶段后,向燃料电池通入干燥的反应气体,其中氢气流量计量比为1.5,空气流量计量比为2。通入气体后,待燃料电池电压接近0.9 V并稳定5 min左右后,开始施加启动电流并在电化学工作站中设置交流激励,同时获取对应的电压、电流、时间等数据直至冷启动结束。

具体试验参数见表6,仿真参数与试验参数保持一致。

表6 零下启动动态阻抗谱仿真及试验条件

参数	数值
启动温度/ $^{\circ}\text{C}$	-20
膜初始湿度 λ	3
启动电流密度/ $(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	10
激励电流密度/ $(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	1
频率范围/Hz	$0.5\sim 10^4$

3 结果和讨论

3.1 阻抗谱分析

仿真与试验的动态阻抗谱结果如图3和图4所示。在仿真部分,由于后期电压骤降,叠加的正弦激励使得电压产生更大的波动,导致模型计算不收敛,因此,将20次阻抗循环分为2个阶段:第1阶段为1-8次(前期),第2阶段为9-19次循环(中后期);在试验部分,将21次阻抗循环分为3个阶段:第1阶段为1-7次循环(前期),第2阶段为8-14次循环(中期),第3阶段为15-21次循环(后期)。由于仿真比试验缺少第3个阶段且电容等参数难以精确表征,仿真与试验结果在数值上有一定的偏差,因此在后续的仿真结果中仅分析变化趋势的一致性与机理的变化,而特征频率的提出则以试验数据为依据。

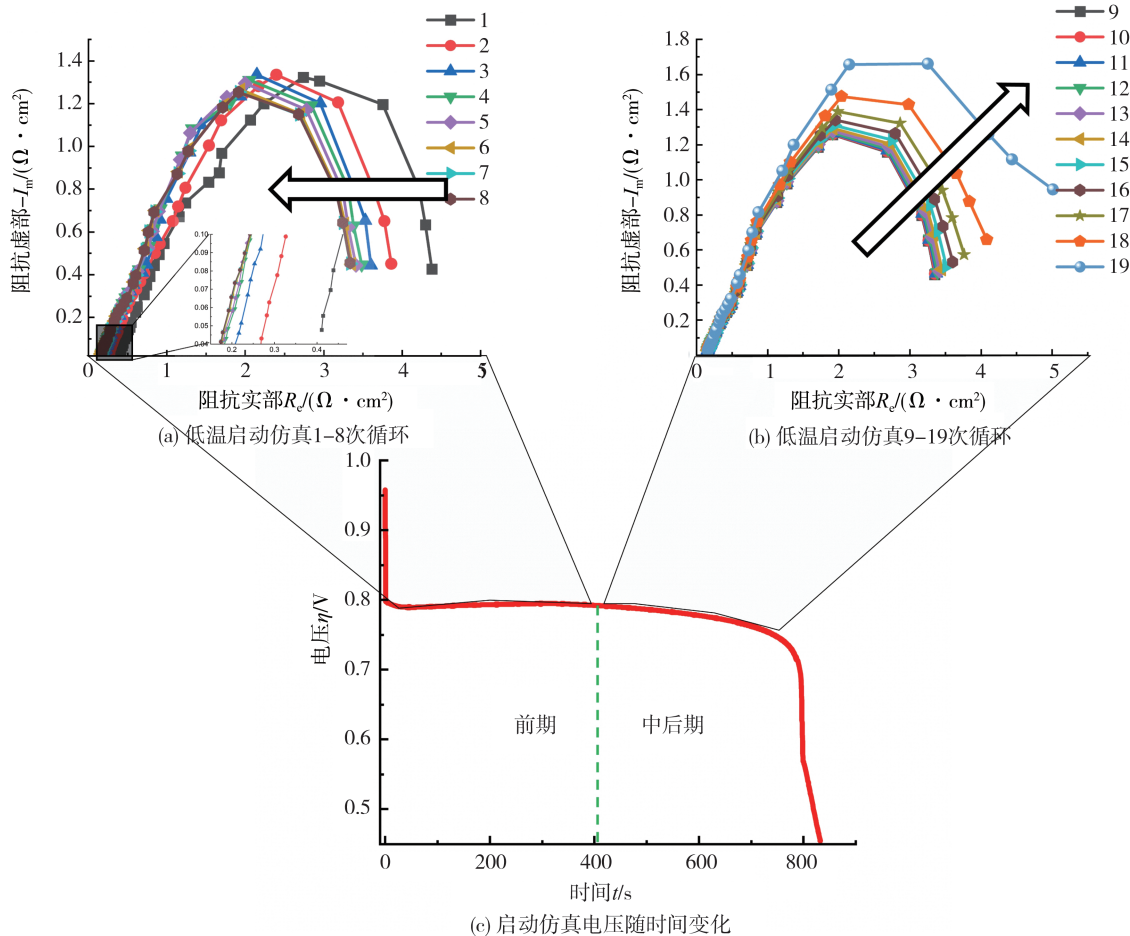


图3 低温启动动态阻抗谱仿真结果

总体上,PEMFC在冷启动时的Nyquist图与标准工况下的Nyquist图有着显著不同,冷启动的前期为一个短弧(阳极活化损耗)和一个特征半弧(阴极

活化损耗)组成,没有明显的质量传输损耗。这是因为在极低的电流和干燥的气体情况下,膜内水分和GDL层水蒸气极少,前期传质损耗不明显,冷启动的

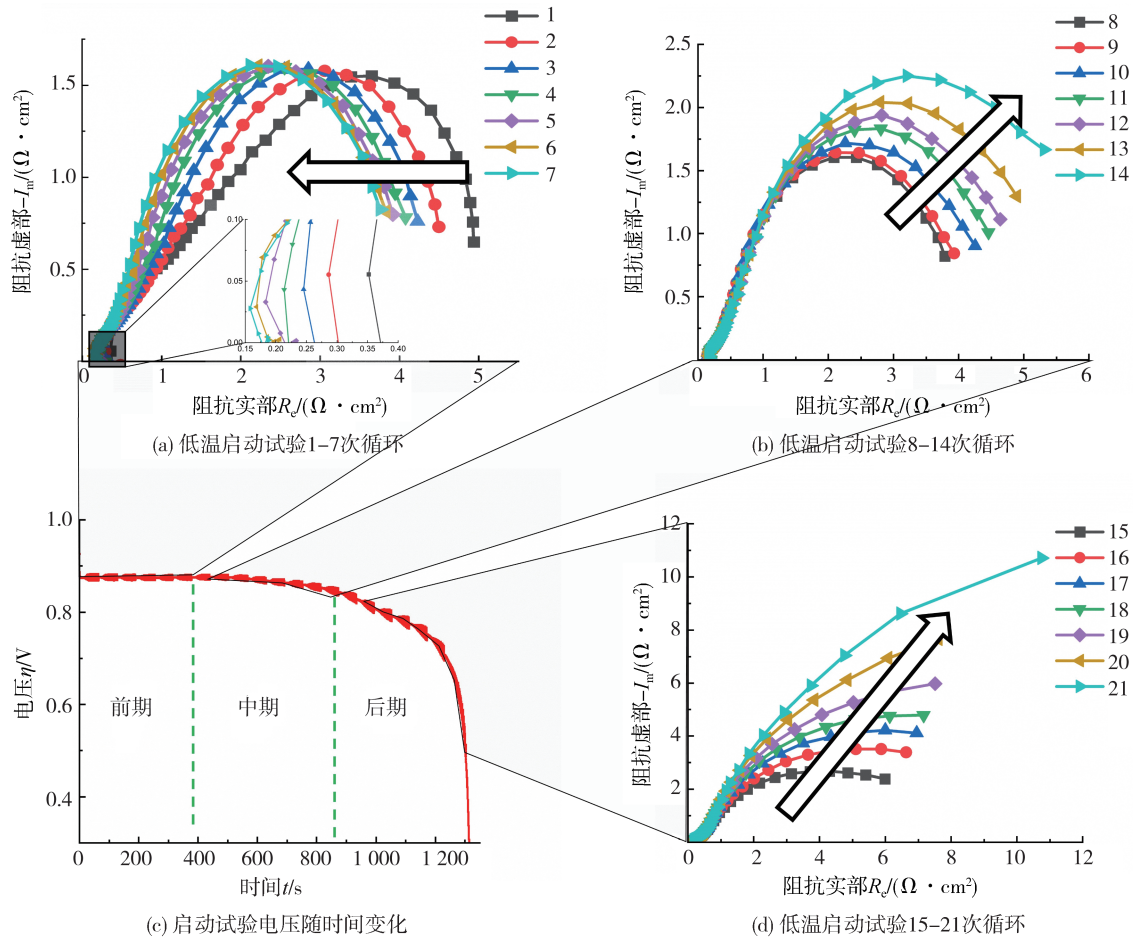


图4 低温启动动态阻抗谱试验结果

后期为一个短弧(阳极活化损耗)和一个半弧叠加一个急剧增大的弧线(阴极活化损耗和质量传输损耗)。这是反应中产生的液体,由于过低的温度,大面积结冰导致电化学活化面积(electrochemically active area, ECA)急剧下降,同时导致气孔堵塞,阻碍了气体运输导致电池内部严重缺氧,使得质量传输损耗急剧增大。水的各状态变化特性如图5所示,其中图5-b、图5-c、图5-d 3个状态对应了阻抗谱图4-a、图4-b、图4-d。

对于仿真结果,在启动的前期,从图3-a中可以很明显的看出阻抗谱整体左移;高频区左移,阻抗下降;中低频区圆弧变小。膜电阻包括:质子传输电阻、接触电阻和电子电阻。其中质子传输电阻占主导作用,其计算公式如下:

$$R_{\text{ionic}} = \frac{l_m}{A\sigma_m} \quad (23)$$

$$\sigma_m = \sigma_0 \times \exp\left[1268\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (24)$$

$$\sigma_0 = 0.005193\lambda + 0.0326 \quad (25)$$

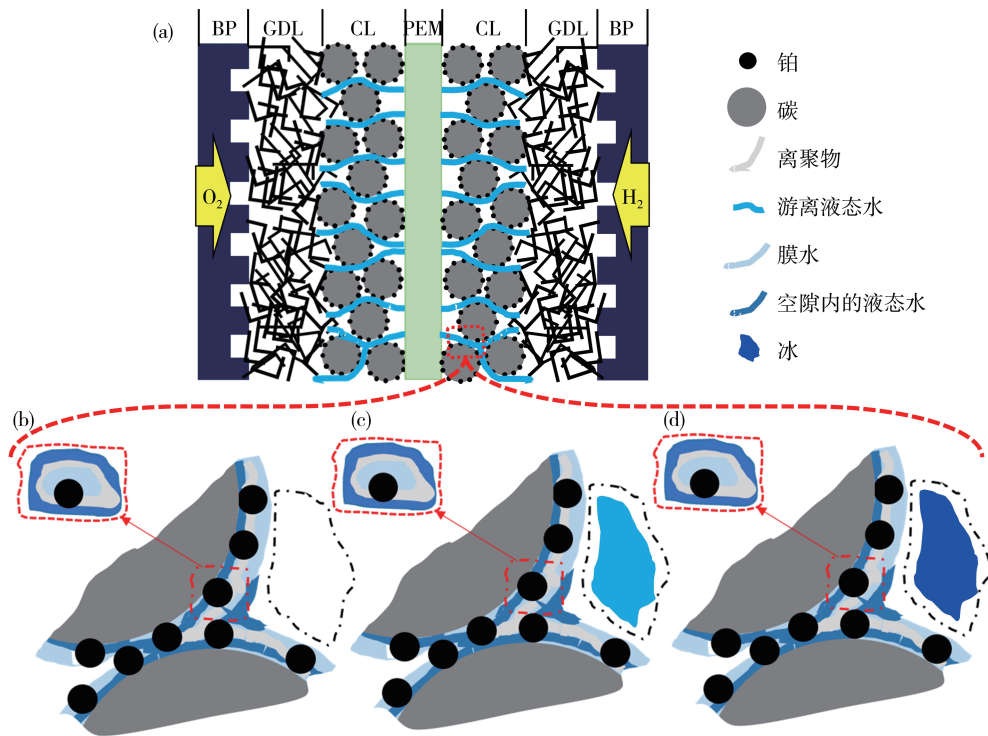
式中: l_m 、 A 、 σ_m 分别为膜的厚度、反应面积、膜电导率; σ_0 为温度303 K下与膜湿度 λ 的关系。由式(25)可知,电导率随着湿度的增加而增大。在启动初期阴极反应产生的水通过反扩散作用使得膜的水含量增加,膜的电导率增大,进而膜电阻下降,高频阻抗下降^[11],使启动前期阻抗左移。

同时催化层因产水而变得湿润,导致电化学活性面积增大,使得阴极催化层质子电荷转移电阻下降,中频圆弧变小,这与 Antonio 等^[20]的试验结论一致。在启动的中后期,由图3-b可知,在中低频区圆弧显著增大,这是因为随着反应的不进行实际产水量大于质子交换膜与催化剂层的储水容量,随着液态水的大面积结冰导致气孔堵塞,阻碍了气体运输导致电池内部严重缺氧;由图3-c电压电流曲线图同样可知,在燃料电池低温启动后期,因电池内部大量过冷水瞬间结冰导致气孔堵塞,使电压骤降,导致冷启动失败。

对于试验部分,动态阻抗谱试验结果如图4所

示,试验与仿真现象基本一致。由图4(a)可见:前期高频左移,中低频圆弧变小;中期高频基本不变,中

低频阻抗持续增大;后期高频基本不变,中低频阻抗显著增大。试验结果与Wang等^[8]的试验结果一致。



(a)燃料电池内部;(b)冷启动第1阶段,反应产生水膜吸水;(c)冷启动第2阶段,反应产生的液态水逐步堵住气孔;(d)冷启动第3阶段,大量水结冰完全堵住气孔。

图5 冷启动时水结冰过程

3.2 等效电路拟合

结合3.1节的阻抗谱分析,可知冷启动过程中不同阶段的阻抗变化特性。利用等效电路进行拟合,进一步获得各类阻抗的具体数值及变化规律。

电极和膜界面之间并非均匀分布的双层电容,电极双电层呈现偏离理想电容的性能。由于电容元件拟合精度不理想,可用CPE替代电容器来模拟双层充电效果的分布性质,得到更准确的结果。本文采用拟合工具ZView,利用如图6所示的等效电路对仿真与试验数据进行拟合分析,不同阻抗类型的变化规律如图7和图8所示。其中 R_{ohm} 代表欧姆阻抗,CPE1表示阴极电荷聚集的等效电容, R_{ct} 表示阴极电荷转移阻抗,CPE2表示催化层和气体扩散层中气体扩散系数不均匀导致的等效电容, R_{mt} 表示物质传输阻抗。CPE元件的阻抗计算公式如下:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T_{CPE} (i\omega)^{n_{CPE}}} \quad (26)$$

式中: T_{CPE} 为特征常数; ω 为角频率; n_{CPE} 是CPE元件指数,代表相对理想电容的偏离程度。

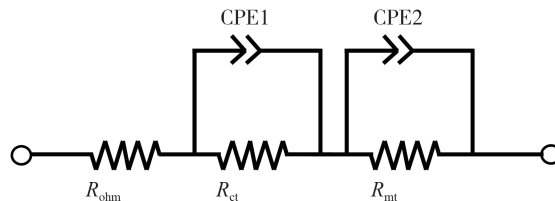


图6 等效电路模型

拟合的结果如图7和图8所示,其中舍去了拟合误差过大的仿真第1次与试验21次循环数据。从图7的仿真结果可以看出: R_{ohm} 、 R_{ct} 前期有所下降,中后期基本不变; R_{mt} 则在前期基本不变,后期显著增大。从图8试验结果可以看出: R_{ohm} 前期有所下降,后期基本不变,后期均值为初始值的0.42倍; R_{ct} 前期有所下降,中期基本不变,后期最后3次循环由于大量结冰导致数值有所波动,后期均值为初始值的0.47倍; R_{mt} 前期基本不变,后期逐渐增大,至冷启动失败导致电池停止工作时, R_{mt} 为前期均值的3.99倍。

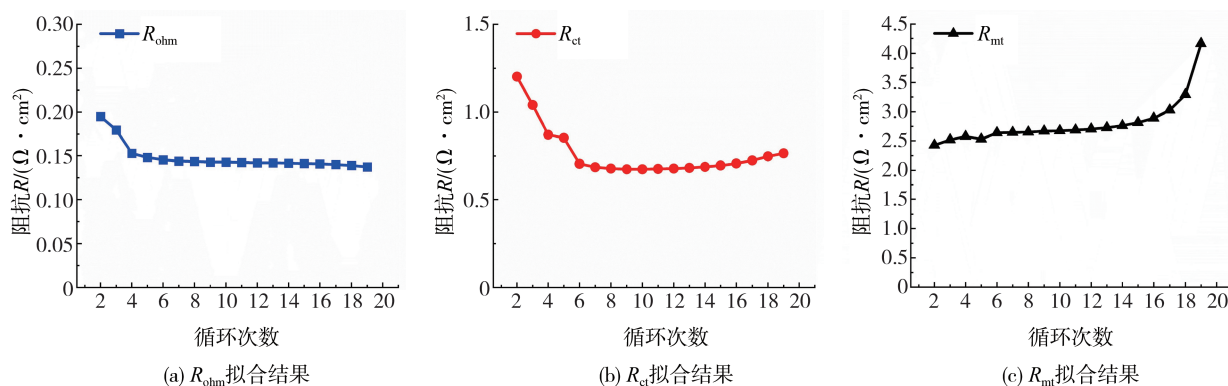


图7 仿真拟合结果

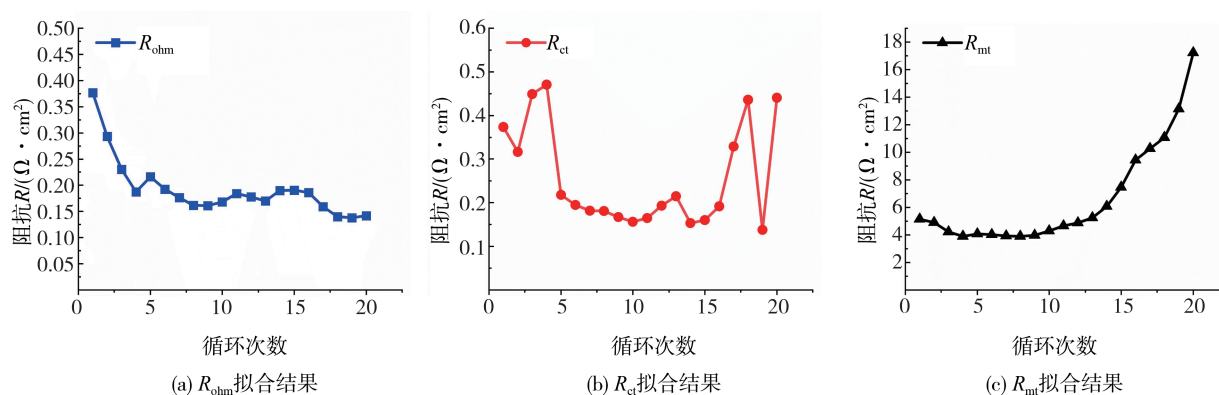


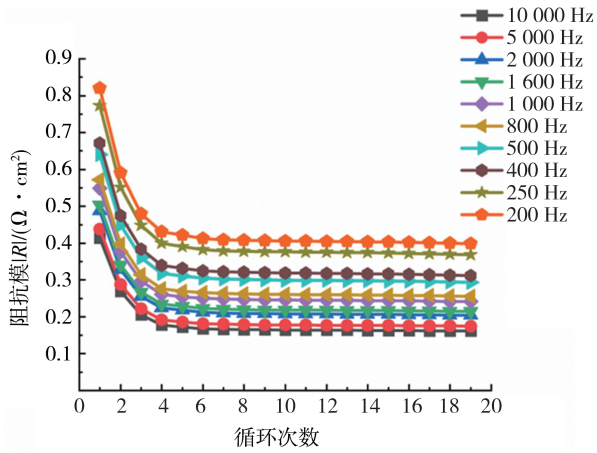
图8 试验拟合结果

3.3 特征频率阻抗分析

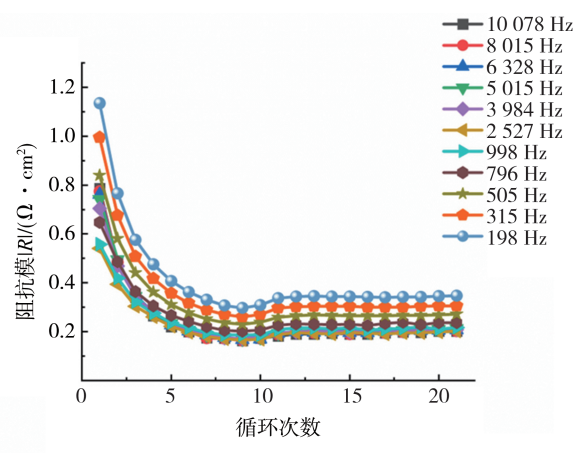
综合 3.1 节阻抗谱分析与 3.2 节等效电路分析可知,阻抗谱的变化规律与拟合结果 R_{ohm} 、 R_{ct} 、 R_{mt} 均能表征冷启动过程,且不同频率区间的变化规律差异显著。因此为进一步探究不同频率区间的阻抗随时间的变化规律,提取高频(10 kHz~200 Hz)、中频(200 Hz~10 Hz)、低频区间(10 Hz~0.4 Hz)阻抗绘制不同频率阻抗随循环次数的变化曲线,结果如图 9 和图 10 所示。由于后期电压骤降,仿真数据仅表示电压相对稳定阶段,但仍可以看出高、中频阻抗在启动前期缓慢下降,中后期基本保持不变;低频阻抗前期缓慢下降,中后期逐渐增大。试验数据则更为明显,如图 10 所示,高、中频阻抗变换趋势与仿真一致,低频后期显著增大,其中当频率低于 1.6 Hz 时,变化较为明显。具体的变化倍率由表 7 和表 8 所示,倍率的计算方式是:高、中频为后期均值与初始值的比值;低频为结束值与前期均值的比值。由表 7 的仿真数据可知,高、中频区间的后期均值是初始值的 0.47 倍左右,方差分别为 7.78×10^{-4} 、 3.19×10^{-4} 。在高、中频率区间各频率点变化趋势均

为前期缓慢下降,后期稳定不变;低频区间则有所不同,随着频率的降低,倍率显著增大。由表 8 的试验数据可知,高、中频区间的后期均值是初始值的 0.3 倍左右,方差分别为 1.84×10^{-3} 、 3.19×10^{-4} 。在高、中频率区间各频率点变化较为稳定,基本趋势均为前期缓慢下降,后期稳定不变;低频区间则明显不同,随着频率的降低,倍率显著增大,在 1 Hz 时,阻抗值是前期均值的 1.47 倍,0.5 Hz 时为 2.57 倍,0.4 Hz 时为 3.57 倍。综合表 7、表 8 和图 8、图 9 可知:仿真与试验在高、中频阻抗均为前期缓慢下降,中后期基本不变;低频阻抗均为前期缓慢下降,中后期逐渐增大。仿真与试验有着一致的变化趋势和规律。

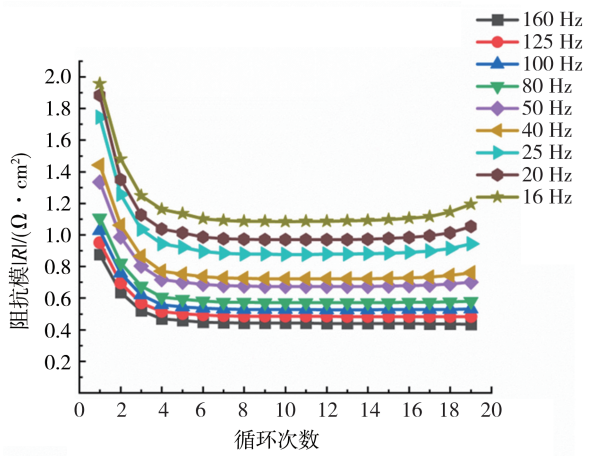
因此,对于高、中频区间,由于各频率点的变化趋势与倍率基本一致,且该区间内各频率点的测量周期均较小,因此在高、中频区间,特征频率的选取在上述范围有着基本一致的效果。具体地说,对于高频区间,本文参照文献[20],并考虑到实际车载条件下过高频率的测量精度问题,给出 1 kHz 的特征频率;对于中频特征频率,给出 50 Hz 的特征频率。



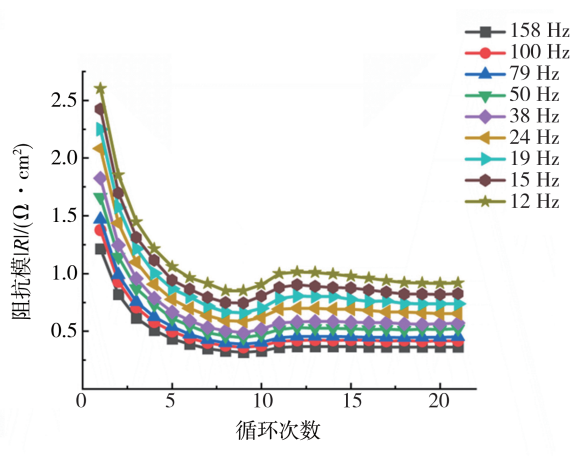
(a) 高频区间阻抗随循环次数变化



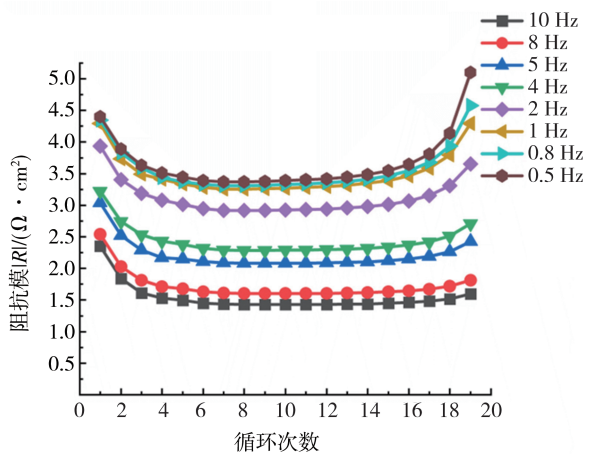
(a) 高频区间阻抗随循环次数变化



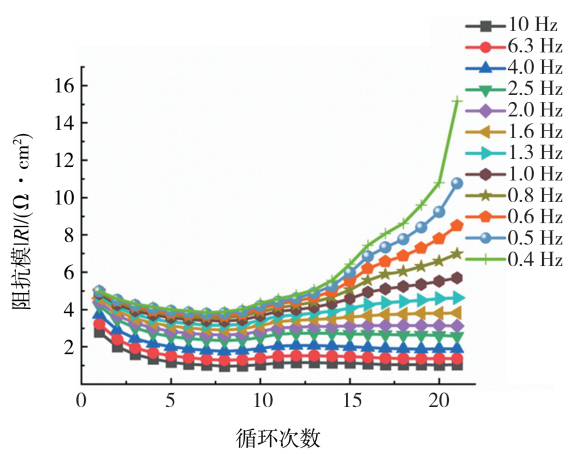
(b) 中频区间阻抗随循环次数变化



(b) 中频区间阻抗随循环次数变化



(c) 低频区间阻抗随循环次数变化



(c) 低频区间阻抗随循环次数变化

图9 仿真数据不同频率区间阻抗变化

图10 试验数据不同频率区间阻抗变化

低频区间则有所不同,随着频率的降低,倍率随之增大,但冷启动全过程时间仅在30 s左右^[21],因此过低的频率则意味着获取的数据更少,更难实现在线的实时监控优化。在冷启动的时间尺度上,1 Hz的

低频特征频率能获取30个左右的反馈数据,结合实际的测量经验这是一个合理的反馈量。因此,结合上述分析本文分别在高、中、低频区间提出1 kHz、50 Hz和1 Hz的特征频率。

表7 高、中、低频区间各频率点变化倍率仿真结果

频率区间	方差	倍率/频率点	倍率/频率点	倍率/频率点	倍率/频率点	倍率/频率点	倍率/频率点	倍率/频率点	倍率/频率点	倍率/频率点	倍率/频率点	倍率/频率点	倍率/频率点	倍率/频率点
高频区间	7.78×10^{-4}	0.39/ 10 kHz	0.40/ 8 kHz	0.40/ 5 kHz	0.41/ 4 kHz	0.42/ 2.5 kHz	0.42/ 2 kHz	0.43/ 1.6 kHz	0.44/ 1.25 kHz	0.44/ 1 kHz	0.45/ 800 Hz	0.46/ 500 Hz	0.47/ 400 Hz	0.48/ 250 Hz
中频区间	3.56×10^{-4}	0.49/ 200 Hz	0.50/ 160 Hz	0.51/ 125 Hz	0.51/ 100 Hz	0.52/ 80 Hz	0.51/ 50 Hz	0.51/ 40 Hz	0.51/ 25 Hz	0.52/ 20 Hz	0.57/ 16 Hz			
低频区间	0.02	0.97/ 10 Hz	0.99/ 8 Hz	1.05/ 5 Hz	1.07/ 4 Hz	1.15/ 2 Hz	1.22/ 1 Hz	1.28/ 0.8 Hz	1.41/ 0.5 Hz					

表8 高、中、低频区间各频率点变化倍率试验结果

频率区间	方差	倍率/频率点	倍率/频率点	倍率/频率点	倍率/频率点	倍率/频率点	倍率/频率点	倍率/频率点	倍率/频率点	倍率/频率点	倍率/频率点	倍率/频率点	倍率/频率点	倍率/频率点	倍率/频率点	倍率/频率点
高频区间	1.84×10^{-3}	0.25/ 10 kHz	0.26/ 8 kHz	0.26/ 6 kHz	0.28/ 5 kHz	0.30/ 4 kHz	0.36/ 2.5 kHz	0.38/ 1 kHz	0.36/ 796 Hz	0.32/ 505 Hz	0.30/ 315 Hz	0.30/ 198 Hz				
中频区间	3.19×10^{-4}	0.30/ 158 Hz	0.30/ 125 Hz	0.30/ 100 Hz	0.31/ 79 Hz	0.31/ 63 Hz	0.31/ 50 Hz	0.31/ 38 Hz	0.32/ 31 Hz	0.32/ 24 Hz	0.33/ 19 Hz	0.35/ 15 Hz	0.36/ 12 Hz			
低频区间	0.65	0.67/ 10 Hz	0.69/ 8 Hz	0.71/ 6.3 Hz	0.74/ 5 Hz	0.78/ 4 Hz	0.84/ 3.2 Hz	0.87/ 2.5 Hz	0.97/ 2 Hz	1.09/ 1.6 Hz	1.26/ 1.3 Hz	1.47/ 1 Hz	1.74/ 0.8 Hz	2.06/ 0.6 Hz	2.57/ 0.5 Hz	3.57/ 0.4 Hz

4 结论

本文结合阻抗谱的仿真与试验结果,分析了质子交换膜燃料电池在低温冷启动下阻抗谱的变化规律及特点,从反应机理的角度定性分析和解释了变化的原因。同时结合阻抗谱变化规律与等效电路的拟合结果,进一步分析了各频率区间在启动前、中、后不同阶段的阻抗变化特性,并最终提出特征频率。通过上述研究得出如下结论。

(1)冷启动过程阻抗谱的变化可分为3个阶段:前期反应产水,膜逐渐湿润,阻抗谱高频区左移,中低频区圆弧变小;中期反应持续产水,气体传输受阻,高频区基本不变,中低频区逐渐增大;后期大量的液态水结冰,致使GDL及CL层气孔堵塞,反应气体无法进入,高频区基本不变,中低频区显著增大。

(2)等效电路拟合结果: R_{ohm} 前期有所下降,中、后期基本不变,后期均值为初始值的0.42倍; R_{ct} 前期有所下降,中期基本不变,后期最后3次循环由于大量结冰导致数值有所波动,中期均值为初始值的0.47倍; R_{im} 前期基本不变,后期逐渐增大,至冷启动结束时, R_{im} 为前期均值的3.99倍。

(3)结合阻抗谱与等效电路拟合结果,提出高、中、低频区的特征频率分别为1 kHz、50 Hz和1 Hz。在该频率下能够获得冷启动过程中内部机理变化的特征信息。相较于获取完整阻抗谱和等效电路拟合

(50 s扫频周期),在具有其特征信息的情况下,有更好的实时性,为冷启动过程提供较为足量的数据作为反馈,可用于优化和监测。

参考文献

- [1] WU H W. A review of recent development: transport and performance modeling of PEM fuel cells [J]. Applied Energy, 2016, 165: 81-106.
- [2] CANO Z P, BANHAM D, YE S, et al. Batteries and fuel cells for emerging electric vehicle markets [J]. Nature Energy, 2018, 3(4).
- [3] PEI P, CHEN D, WU Z, et al. Nonlinear methods for evaluating and online predicting the lifetime of fuel cells [J]. Applied Energy, 2019, 254: 113730.
- [4] ZHANG T, WANG P, CHEN H, et al. A review of automotive proton exchange membrane fuel cell degradation under start-stop operating condition [J]. Applied Energy, 2018, 223: 249-262.
- [5] LIN R, LIN X, WENG Y, et al. Evolution of thermal drifting during and after cold start of proton exchange membrane fuel cell by segmented cell technology [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(23): 7370-7381.
- [6] JIAO K, LI X. Effects of various operating and initial conditions on cold start performance of polymer electrolyte membrane fuel cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 34(19): 8171-8184.
- [7] WEI L, DAFALLA A M, JIANG F. Effects of reactants/coolant non-uniform inflow on the cold start performance of PEMFC stack [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(24): 13469-13482.
- [8] WANG S S, SUN Y, HUANG F S, et al. Freezing site of super-

- cooled water and failure mechanism of cold start of PEFC [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(13): F860-F864.
- [9] TABE Y, SAITO M, FUKUI K, et al. Cold start characteristics and freezing mechanism dependence on start-up temperature in a polymer electrolyte membrane fuel cell [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 208: 366-373.
- [10] TANG Z, HUANG Q A, WANG Y J, et al. Recent progress in the use of electrochemical impedance spectroscopy for the measurement, monitoring, diagnosis and optimization of proton exchange membrane fuel cell performance [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 468: 228361.
- [11] MARUO T, TOIDA M, OGAWA T, et al. Development of fuel cell system control for sub-zero ambient conditions [C]. SAE Paper 2017-01-1189.
- [12] REZAEI NIYA S M, PHILLIPS R K, HOORFAR M. Study of anode and cathode starvation effects on the impedance characteristics of proton exchange membrane fuel cells [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, 775: 273-279.
- [13] YANG M C, HSUEH C H. Impedance analysis of working PEMFCs in the presence of carbon monoxide [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(6): A1043-A1048.
- [14] YUAN X Z, LI H, YU Y, et al. Diagnosis of contamination introduced by ammonia at the cathode in a polymer electrolyte membrane fuel cell [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(17): 12464-12473.
- [15] HUO S, JIAO K, PARK J W. On the water transport behavior and phase transition mechanisms in cold start operation of PEM fuel cell [J]. *Applied Energy*, 2019, 233-234: 776-788.
- [16] REZAEI NIYA S M, PHILLIPS R K, HOORFAR M. Process modeling of the impedance characteristics of proton exchange membrane fuel cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 191: 594-605.
- [17] MENG H. A PEM fuel cell model for cold-start simulations [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 178(1): 141-150.
- [18] PUKRUSHPAN J T. Modeling and control of fuel cell systems and fuel processors [D]. University of Michigan, 2003.
- [19] THOMPSON E L, CAPEHART T W, FULLER T J, et al. Investigation of low-temperature proton transport in nafion using direct current conductivity and differential scanning calorimetry [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(12): A2351-A2362.
- [20] PISTONO A, RICE-YORK C A, BOOVARAGAVAN V. Electrochemical impedance spectroscopy detection of saturation level in a frozen polymer electrolyte membrane fuel cell [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, 158(2): B233-B238.
- [21] Hydrogen and Fuel Cell Technologies Office. DOE technical targets for fuel cell systems and stacks for transportation applications [EB/OL]. [2017]. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-fuel-cell-systems-and-stacks-transportation-applications>.

(上接第210页)

- [13] 李克强,常雪阳,李家文,等. 智能网联汽车云控系统及其实现 [J]. *汽车工程*, 2020, 42(12): 1595-1605.
- LI K Q, CHANG X Y, LI J W, et al. Cloud control system for intelligent and connected vehicles and its application [J]. *Automotive Engineering*, 2020, 42(12): 1595-1605.
- [14] YOU F, ZHANG R, LIE G, et al. Trajectory planning and tracking control for autonomous lane change maneuver based on the cooperative vehicle infrastructure system [J]. *Expert Systems with Applications*, 2015, 42(14): 5932-5946.
- [15] FHWA, Department of Transportation, America. NGSIM: next generation simulation [EB/OL]. (2007-5-5) [2023-04-23]. <http://www.ngsim-community.org/>.
- [16] WANG J, ZHENG Y, LI K, et al. Deep-LCC: data-enabled predictive leading cruise control in mixed traffic flow [J]. arXiv preprint arXiv:2203.10639, 2022.