



中国热管理网

WWW.REGUANLI.COM

分类号: _____ U464.9 _____

学校代号: 10150

UDC: _____ 密级: _____

学 号: 20163206

大连交通大学

全日制专业硕士学位论文

燃料电池发动机电堆可靠性分析
**Reliability Analysis of Fuel Cell Engine
Reactor**

学 生 姓 名 : _____ 张翔 _____
校内导师及职称: _____ 赵永胜 教授 _____
企业导师及职称: _____ 苗相东 高工 _____
工 程 领 域 : _____ 车辆工程 _____
研 究 方 向 : _____ 车用燃料电池发动机 _____
论 文 类 型 : _____ 应用研究 _____
申 请 学 位 : _____ 工程硕士 _____
论文答辩日期: _____ 2018 年 6 月 19 日 _____
学位授予单位: _____ 大连交通大学 _____

大连交通大学学位论文独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢及参考文献的地方外，论文中不包含他人或集体已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得大连交通大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

本人完全意识到本声明的法律效力，申请学位论文与资料若有不实之处，由本人承担一切相关责任。

学位论文作者签名：张翔

日期：2018年6月21日

大连交通大学学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 大连交通大学 有关保护知识产权及保留、使用学位论文的规定，即：研究生在校攻读学位期间论文工作的知识产权单位属 大连交通大学，本人保证毕业离校后，发表或使用论文工作成果时署名单位仍然为 大连交通大学。学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件及其电子文档，允许论文被查阅和借阅。

本人授权 大连交通大学 可以将本学位论文的全部或部分内容编入学校有关数据库和收录到《中国博士学位论文全文数据库》、《中国优秀硕士学位论文全文数据库》进行信息服务，也可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存或汇编本学位论文。

(保密的学位论文在解密后应遵守此规定)

学位论文作者签名：张翔宇

导师签名：赵子明

日期：2018年6月21日

日期：2018年6月21日

摘 要

质子交换膜燃料电池（PEMFC），作为电池能源，相比于其他类型的电池有着明显的工作环境优势。作为能源，又比传统能源有着明显的污染低等优势。在近来的能源领域它已经逐渐的被重视起来。但是作为一种可能取代化石燃料的新型能源，其能安全稳定的进行工作就显得至关重要。因此，对 PEMFC 的可靠性的研究就显得尤为重要。本文针对某种 60KW 的燃料电池的可靠性问题展开研究。

本文从基于故障树和基于数学模型两个方面对 PEMFC 的可靠性进行了分析。介绍了不同种类的新能源电池，介绍了燃料电池的工作原理及分类。分别对燃料电池中的膜、电极、双极板的可靠性问题进行了阐述。对燃料电池的装配及密封可靠性、运行可靠性、控制系统的可靠性进行介绍。

建立了电堆失效的故障树模型，并对模型进行了定性和定量分析，求得最小割集及最小割集的概率重要度和关键重要度。建立了用于质子交换膜建模的微观物理模型、扩散模型、液压模型以及联合模型。对质子交换膜建立了质量和组分守恒方程、能量守恒方程、质子传输方程和水的活性方程。并对质子交换膜进行了 matlab 仿真计算。又对气体扩散层、催化剂层和流场板进行了建模。

最后对螺栓的预紧力进行了建模，使用 matlab 仿真计算求得最佳预紧力，并对结果进行了验证。

关键词：质子交换膜燃料电池；故障树；质子交换膜；建模与分析；最佳预紧力

Abstract

Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), as a battery energy, compared with other types of batteries, they have obvious advantages in working environment. As energy, it has obvious advantages over traditional energy, such as low pollution and so on. It's been gradually taken seriously in the field of energy recently. But as a potential alternative to fossil fuels, it is very important to work safely and steadily. Therefore, it is very important to study the reliability of PEMFC. In this paper, the reliability of a certain 60KW fuel cell is studied.

In this paper, the reliability of PEMFC is analyzed based on fault tree and mathematical model. Different kinds of new energy batteries are introduced, and the working principle and classification of fuel cells are introduced. The reliability of membrane, electrode and bipolar plate in fuel cell is discussed respectively. The assembly and sealing reliability, operation reliability and control system reliability of fuel cell are introduced.

The fault tree model of stack failure is established, and qualitative and quantitative analysis of the model, the probability importance and key importance of the minimum cut set and the minimum cut set are obtained. The microphysical model, diffusion model, hydraulic model and joint model are established for proton exchange membrane modeling. The mass and component conservation equations, energy conservation equations, proton transport equations and water activity equations are established for the proton exchange membrane. The proton exchange membrane was simulated by matlab. The gas diffusion layer, catalyst layer and flow field plate are also modeled.

Finally, the pretightening force of bolt is modeled, and the optimal preload is calculated by matlab simulation, and the result is verified.

Key Words: Proton Exchange Membrane Fuel Cell; Fault Tree; Proton Exchange Membrane; Modeling And Analysis; Optimum Preloading Force

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
目 录.....	III
第一章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 课题研究的目的与意义.....	1
1.3 国内外研究现状.....	2
1.3.1 基于故障诊断的 PEMFC 可靠性研究现状.....	2
1.3.2 基于数学模型的 PEMFC 可靠性研究现状.....	3
1.4 主要研究内容.....	4
第二章 质子交换膜燃料电池及其可靠性.....	5
2.1 新能源电池优缺点对比.....	5
2.2 燃料电池.....	6
2.2.1 燃料电池的工作原理.....	6
2.2.2 燃料电池的分类.....	7
2.2.3 其他类型的燃料电池.....	7
2.3 燃料电池发动机.....	7
2.4 质子交换膜燃料电池可靠性分析.....	8
2.4.1 质子交换膜燃料电池各部件的可靠性.....	9
2.4.2 质子交换膜燃料电池装配及密封可靠性.....	10
2.4.3 质子交换膜燃料电池运行可靠性.....	11
2.4.4 质子交换膜燃料电池自动控制系统和可靠性.....	11
本章小结.....	12
第三章 基于故障树模型的燃料电池的可靠性分析.....	13
3.1 故障树分析法.....	13
3.1.1 故障树的定性分析法.....	13
3.1.2 故障树的定量分析法.....	13
3.2 燃料电池的故障树分析过程.....	13
3.2.1 顶事件的确定.....	14
3.2.2 边界条件的确定.....	14
3.2.3 了解系统工作流程.....	14
3.2.4 故障树的建立.....	14
3.2.5 进行定性或定量分析.....	15
3.3 电堆失效故障树模型的建立.....	15
3.4 电堆失效故障树模型的分析.....	18
3.4.1 电堆失效故障树模型的定性分析.....	18
3.4.2 电堆失效故障树模型的定量分析.....	19

3.4.3 电堆失效故障树模型计算结果分析.....	23
本章小结.....	24
第四章 燃料电池各层的可靠性问题及其建模与仿真.....	25
4.1 燃料电池模型的建模基础.....	25
4.1.1 燃料电池数学模型中的参数.....	25
4.1.2 燃料电池数学模型的特征.....	25
4.1.3 燃料电池数学模型建立的基本步骤.....	27
4.2 质子交换膜建模.....	28
4.2.1 质子交换膜建模基础.....	29
4.2.2 质子交换膜的物理描述.....	30
4.2.3 用于质子交换膜建模的不同类型的模型.....	31
4.2.4 质子交换膜模型的建立.....	35
4.3 气体扩散层建模.....	41
4.3.1 气体扩散层的物理描述.....	41
4.3.2 气体扩散层的建模基础.....	42
4.3.3 燃料电池电堆内部层温度模型.....	43
4.4 催化剂层建模.....	44
4.4.1 催化剂层的物理描述.....	44
4.4.2 催化剂层建模的通用方程.....	45
4.5 流场板建模.....	46
4.5.1 流场板的材料.....	47
4.5.2 流场的设计.....	47
4.5.3 流道的截面形状.....	49
4.6 质子交换膜模型 MATLAB 仿真.....	49
本章小结.....	52
第五章 装配及密封可靠性.....	53
5.1 螺栓预紧.....	53
5.2 双极板和气体扩散层之间的最佳预紧力.....	53
5.3 预紧层的螺栓刚度.....	54
5.4 拧紧扭矩.....	56
5.5 电堆装配可靠性 MATLAB 仿真.....	58
本章小结.....	60
第六章 结论与展望.....	62
6.1 结论.....	62
6.2 展望.....	62
参考文献.....	63
致谢.....	66

第一章 绪论

1.1 引言

进入 21 世纪以来,人类过度的使用化石能源造成的全球环境污染以及能源枯竭现象日益严重。对内燃机汽车的大量使用,消耗了大量的化石能源。卡尔奔驰在 19 世纪八十年代发明了汽车,至今其动力的主要能源仍然是汽油,并没有发生革命性的变革。世界各大汽车公司都投入了大量财力研发新能源汽车,以抢得市场先机。其中燃料电池虽不是近期的新发明,但它作为燃料电池汽车的动力元件,因其污染小、噪音低等一系列特点,有着很明显的优势。

在多种燃料电池中,质子交换膜燃料电池以其自身的优势被广泛应用。全球各国都对燃料电池及燃料电池发动机(燃料电池系统)的研究有所投入,并且给与高度的重视。中国当然不能输在起跑线上,从“九五”计划开始至今,我国已把燃料电池研究作为重点科研项目对待。

燃料电池在可靠性方面还存在诸多不成熟的地方。可靠性是评估一个产品的重要指标之一,只有把可靠性提高到一定的程度,才能使产品得到批量化生产,取得国际领先地位。燃料电池与其他类型的电池,燃料电池发动机与传统的发动机之间都存在着较大的差别。燃料电池的可靠性研究又是刚刚起步,可参考的文献又十分有限。对于燃料电池这种多构件耦合的系统,在可靠性方面还要做更加深入的研究^[1-3]。

1.2 课题研究的目的与意义

在燃料电池的发展过程中,人们也同时在尝试着其他类型的新型可再生能源的研究,例如风能、水能、潮汐能等。但是这些设备在移动领域受到了一定程度的限制。其他类型的电池,如锂电池和超级电容电池因其安全性低,在军事领域等的发展也受到了一定的限制。燃料电池以其较好的可靠性和流动性被认做为前景广阔的新型能源。

随着燃料电池被广泛的使用,其可靠性问题也被越来越重视。燃料电池本身作为一个复杂的系统,被用于不同的燃料电池系统中更是复杂,当燃料电池被用于复杂恶劣环境时更是考验其可靠性的时候。如此复杂的系统,发生故障是在所难免的,可靠性问题得不到保障,如小故障可能是停止工作,大故障可能会造成生命和财产的损失。

在所述的可靠性评估方法中,应该较好的找到燃料电池的薄弱环节,这样才可以找到最适合的解决方法。对于燃料电池的可靠性问题,我们要知道具体要解决的问题是什么。可靠性问题已在各领域中展开,在不同的领域中可靠性方面的工作也有所不同,我们要根据其自身特点,设定具体的可靠性工作方法,提高产品的可靠性。

鉴于燃料电池可靠性试验数据较少的特点,对其进行数学建模以及计算机仿真是一个较为合适的选择。为了具体分析燃料电池内部每一层的具体性质,以及不同参数对各层的影响,在了解了电池内部结构的基础上,对电池各层进行建模与仿真,可以较好的完成对其可靠性的研究^[4, 5]。

1.3 国内外研究现状

1.3.1 基于故障诊断的 PEMFC 可靠性研究现状

燃料电池故障树诊断是评价燃料电池可靠性的重要方法。其中重要度是反应系统可靠性的一个重要参数。我国对基于故障树的燃料电池可靠性的研究还处于一个起步阶段。邵庆龙等人^[6]分别对质子交换膜燃料电池的元件、装配和工作过程的可靠性进行了定性分析。提出了如何提高质子交换膜燃料电池的可靠性以及具体应该遵循的原则。郭家兴等人^[7]以燃料电池的两种典型故障-电极水淹和质子交换膜脱水为例,建立了一个适用于燃料电池故障诊断的模糊模型,并用蚁群算法对该模型进行了优化研究。最后对输出数据设定适当的阈值来区分两种典型故障。赵奕磊等人^[8]以 5KW 级质子交换膜燃料电池为例,以膜破裂造成的火灾等事故为顶事件建立故障树,得到氢气浓度达到某一值时的故障率,该数据可以作为评估电池可靠性的重要指标之一。孙明等人^[9]使用场地试验的方法对质子交换膜燃料电池的可靠性问题进行了实验,并对故障进行了等级划分,最后得到了故障的增长趋势。Feng Luo 等人^[10]针对燃料电池汽车的特点,研发了一种手持的故障诊断仪,可以实时的显示故障码,进行故障排除。Hernandez Andres 等人^[11]结合电压的概率密度函数,给出了电池两种典型故障的诊断方法-电池的水淹和膜污染。Di Penta Damiano 等人^[12]将效率与输出之间的比值作为衡量燃料电池效率高低的参数,并对其进行了验证。Gebregergis Abraham 等人^[13]从电堆中取出一块燃料电池单独研究,通过实验观测电压及电阻的变化,去具体判断膜过干和膜水淹两种典型故障。Hissel D 等人^[14]建立了基于遗传算法的 PEMFC 模糊故障诊断模型。Ingimundarson Ari 等人^[15]提出了一种基于质量守恒原理,通过检测电池阳极气体的流速、压力和浓度等参数,对氢气泄露故障进行检测的新方法。Liu Wei 等人^[16]建立了质子交换膜燃料电池故障诊断的专家系统,当输入系统一些参数和电池的状态时,可以输出故障源,可以及时对故障进行检测和排查,但是该系统无法对一些较复杂的故障做有效的判断。Narjiss Abdellah 等人^[17]对燃料电池的水热管理系统及空气空给系统的一些具体故障进行了分析与讨论。张菊秀等人^[18]以燃料电池中的各种传感器为研究对象,利用神经网络的自学特点构建了燃料电池在线故障诊断的模型,并使用 MATLAB 进行仿真,验证了模型的合理性。郭永晋等人^[19]把矩阵理论与故障树分析法结合起来,阐述了利用矩阵法求解故障树的最小割集、顶事件的故障率和底事件的重要度,并使用 MATLAB 对该方法开发使用程序。毕卫星等人^[20]针对传统联合重要度在取值为负值时,无法准确反映重要

程度,对联合重要度的算法进行改正。之后^[21],其本人又对之前的算法进行改进,新的算法即能反映出故障树的机构特点又将底事件的重要度融入其中。姚成玉等人^[22]用 T-S 门取代传统逻辑门建立故障树,并把模糊理论应用在其中,验证了可行性,提出了 T-S 重要度的概念。

1.3.2 基于数学模型的 PEMFC 可靠性研究现状

对质子交换膜燃料电池的建模,最初的模型不考虑电池的具体参数,可用于简单问题解答上,这些模型被称为经验模型。Srinivasa 等人^[23]最早提出了质子交换膜燃料电池的极化特征曲线的经验模型。Kim 等人^[24]在原有经验模型的基础上,引入非线性指数项对其进行改进,新的模型增加了对传质的考虑。刘鹤^[25]针对不同的电流密度和电流极化曲线对前任的经验模型进行改进,并对优化的模型进行仿真,验证了模型可以较好的反应电流和电压之间的关系。

模型单单反应燃料电池的外部特性是不够的。Bernardi 等人^[26]提出了燃料电池的等温模型,假设电池内部温度统一,并对电池内部的水和热的传输做了具体分析。Springer 等人^[27]在完整的一维等温模型的基础上进行试验,对某种实验用膜的电渗阻力系数和电导率等进行测定,实验结果对燃料电池水热管理的研究提供了帮助。Springer 等人^[28]又对自己的模型进行改进,新的模型考虑了大电流密度下对传质的影响。Verbrugge 等人^[29]使用动量方程对燃料电池内部的质子传输进行描述,对前人的的一维模型进行改进。

一维模型虽然在求解问题是更加简便,但是它不能够具体的反应燃料电池内部的机理,尤其对相对复杂的系统分析时,一维模型就不能够胜任了。为了分析较为复杂的系统,人们提出了燃料电池的二维模型。Fuller 等人^[30]提出了燃料电池的二维稳态模型,该模型突出描述了水管理和热关系系统,并给出了两者之间的平衡关系,但是没有考虑到支撑层的水热情况。葛善海等人^[31]提出了针对质子交换膜燃料电池中的有关于水和电流密度的模型。Chaudhary 等人^[32]建立了等温暂态模型,该模型主要反映燃料电池的水管理情况。Dannenberg 等人^[33]对质子交换膜的传质和传热进行建模,得到了在绝热加湿的状态时,燃料电池可以获得最佳的性能的结果。张亚^[34]在 Dannenberg 的基础上,对燃料电池中水传输进行建模,得到了膜水淹情况下对电池输出电压的影响。

燃料电池已逐渐走入人们的日常生活中,为了其可靠性的提高,建模时就要考虑到电池内的气体,这时就要使用更加复杂的三维模型。Divise 等人^[35]最先提出了燃料电池的三维模型,该模型考虑了容量、质量和电荷的传输过程。Dutta 等人^[36]在总结前人的二维模型的基础上,建立了 S 形流道的三维模型,并对其中的传质过程进行了分析。胡桂林等人^[37]根据 PEMFC 中的物质传递过程的分析,提出了一个非等温的稳态模型,并在某“蛇形”流道中验证了模型的性能。郭玉宝等人^[38]也建立了非等温的稳态模型,对气体扩散层的不同孔隙率对传质的影响进行研究,结果表明大的孔隙率对提高燃料电

池的性能有显著的帮助。

1.4 主要研究内容

燃料电池作为一种集各种优点于一身的新型可再生能源,已经越来越受到各个领域专家的青睐。虽然燃料电池发动机比起传统的内燃发动机结构更加简单,但是其中的水热控制仍然是正在攻坚的技术问题。其结构的核心部分-质子交换膜的可靠性问题仍然是值得进行系统研究的部分。本文以某款 60KW 的车用燃料电池发动机为研究对象,主要进行了以下几方面的研究:

本论文的第二章以新能源电池入手,对各种新能源电池的优缺点进行了对比。介绍了燃料电池发动机及其各组成部分的作用。最后提出燃料电池的可靠性概念,分别介绍了燃料电池的膜、电极、双极板、密封、装配、运行和自动控制系统的可靠性问题。

本论文第三章是基于故障树模型的燃料电池的可靠性分析。阐述了故障树分析法的具体步骤。建立了电堆失效的故障树模型,对该模型进行了定性和定量分析。并对定量分析得到的计算结果进行了具体的理论分析。

本论文第四章具体对燃料电池内部各层建立了不同的数学模型。在模型的基础上,使用计算机仿真软件 Matlab 对质子交换膜上随膜厚度方向上的水浓度、问题、电势、压力进行了仿真计算,并对仿真结果进行了分析。

本论文第五章对电堆的装配和密封可靠性进行了研究。对所用螺栓刚度和拧紧时所需要的扭矩建立了模型。使用所建立的模型对某电堆的最佳预紧力进行了 MATLAB 仿真计算,并验证了结果的准确性。

第二章 质子交换膜燃料电池及其可靠性

2.1 新能源电池优缺点对比

随着全球能源危机，人们迫不及待的在寻找新型可代替再生能源，新能源电池也就孕育而生。新能源电池主要分为三类：锂电池、燃料电池、超级电容电池。其中锂电池最早引用于新能源领域，其种类较多。

虽然近来二十年的电池市场上，锂电池已经被搬到了聚光灯之下，随着时间的推移，我们在其身上发现了自身难以解决的问题：能量上限、回收困难、安全隐患等。最近燃料电池出现在人们的视野中，虽说燃料电池较好的解决了锂电池的上述缺点，但是自身又产生了新的问题：氢产业链问题、贵金属催化问题、管理问题等。

超级电容电池也是最近兴起的电池，在储蓄能源的过程中，不发生化学反应。因此，超级电容电池的使用寿命更长。

表 2.1 新能源电池优缺点对比

Table 2.1 Comparison of advantages and disadvantages of new energy batteries

类别	优点	缺点	
磷酸铁锂电池	安全	能量密度低，电池一致性问题难以解决，稳定性和精确性难以控制	
锂电池	钴酸锂电池	能量高	安全性低，成本高
	三元聚合物锂电池	能量高	不安全
燃料电池	无污染、效率高、可循环利用	氢气的安全性得不到保障，属于易爆品，生产成本低，相比于锂电池的充电站而言，氢气加注站的建设成本更高	
超级电容电池	充电速度超快、耐充、放电快、效率高	安全性低，工作电压较低	

2.2 燃料电池

燃料电池（FC）是一种将燃料中的化学能转化为电能的装置。主要由正负极、电解质和辅助配件三部分组成。燃料电池理论转化率可以达到 100%，但是在实际工作过程中，考虑系统各个环节装置的损耗，转化效率也可以达到 45%~60%之高。燃料电池所含零部件较少，工作环境安静，发电过程清洁、无污染，具有较高的经济性。因此，燃料电池的发展前景广阔。

2.2.1 燃料电池的工作原理

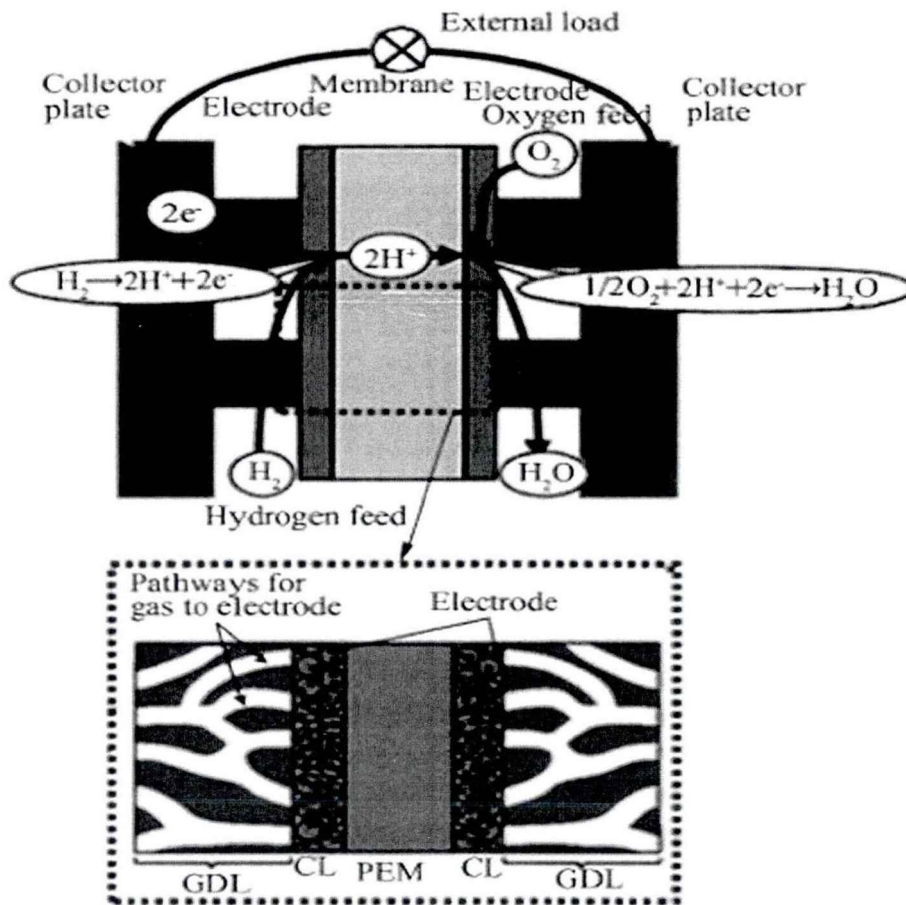


图 2.1 质子交换膜燃料电池（PEMFC）工作原理

Fig. 2.1 Principle of Proton Exchange membrane fuel Cell (PEMFC)

氢氧燃料电池以电解液为媒介，所需的燃料是氢和氧。在工作过程中，把氢气输入到负极，氢气在催化剂的作用下被分解为氢离子和电子，电子沿外电路导线移动，氢离

子穿过内部层到达正极。同时把氧气输入到正极，也是在催化剂的作用下，氧气与负极产生的电子和氢离子生成水。从而可以作为电池使用。

2.2.2 燃料电池的分类

按照电解质的种类，对其进行分类如下：

① 质子交换膜燃料电池 (Proton Exchange Membrane Fuel Cell - PEMFC)

PEMFC 是最常见的一种燃料电池。因其有着启动速度快，功率密度高，寿命长，运行安全可靠等一系列特点，在数种燃料电池中脱颖而出，被广泛使用。质子交换膜燃料电池工作时为低温环境，所要求的配属设备少，启动速度快，被广泛的应用于便携式领域（辅助充电设备），固定式领域（大型热电联产装置），交通运输领域（燃料电池电动汽车）。但其也有一些缺点，例如成本较高。

② 磷酸燃料电池 (Phosphoric Acid Fuel Cell - PAFC)

③ 碱性燃料电池 (Alkaline Fuel Cell - AFC)

④ 固体氧化物燃料电池 (Solid Oxide Fuel Cell - SOFC)

⑤ 熔融碳酸盐燃料电池 (Molten Carbonate Fuel Cell - MCFC)

2.2.3 其他类型的燃料电池

土壤微生物燃料电池是这几年刚刚兴起，并且迅速发展起来的一种新型电池。它可以直接把生物能转化为电能。微生物燃料电池的优点就是不需要外界的物质输入，完全依靠内部完成，不但没有污染，在改善污染方面也起到了积极的作用。

微生物燃料电池也有一定的缺点，例如质子是通过土壤作为媒介流动的，如果土壤的酸碱性以及水分没有达到要求，内阻就会变大，燃料电池的整体效率就会下降，导致氢离子大量聚集在阳极，造成局部 PH 值偏低。所以说，微生物燃料电池的研究还有很多问题要解决。

2.3 燃料电池发动机

燃料电池发动机 (FCE) 一词最早由我国亿华通（一家燃料电池系统开发公司）公司提出。通俗说法为燃料电池系统，由电堆及其他配件组成，现在被应用于各种载运工具的输出装置。

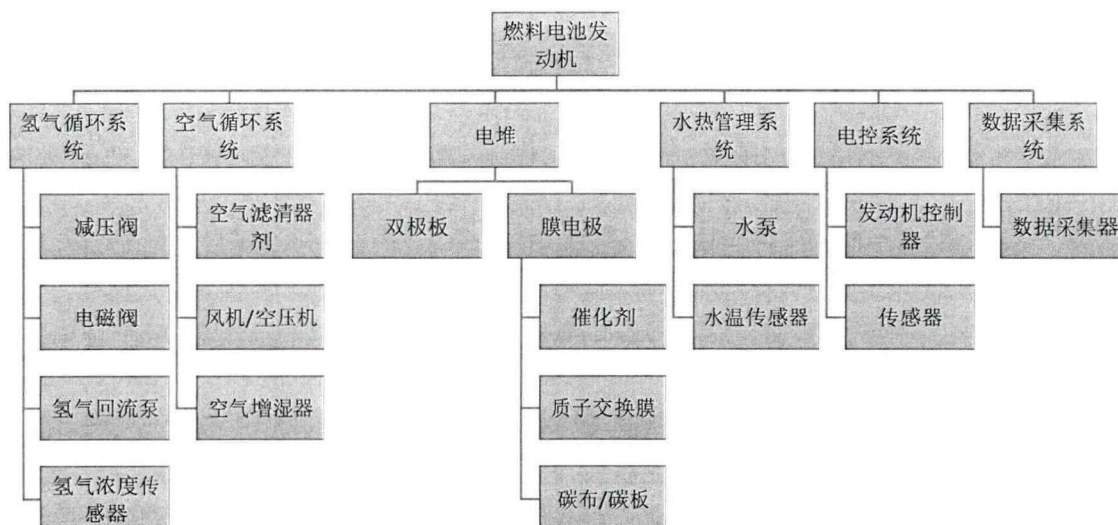


图 2.2 燃料电池发动机 (FCE) 的组成

Fig.2.2 Composition of fuel cell engine FCEs

- (1) 电堆：发生电化学反应的场所，是燃料电池发动机最重要的部件。
- (2) 氢气循环系统：该系统为电化学反应提供燃料。减压阀起到降低氢气压力的作用。电磁阀控制氢气的流量。氢气回流泵收集没反应殆尽的剩余氢气。
- (3) 空气循环系统：主要为反应提供氧气。
- (4) 水热管理系统：质子交换膜必须在湿润的环境下才能正常工作，而燃料电池的工作温度大概在 60 摄氏度，膜中的水分很难保持，所以说该系统至关重要。
- (5) 电控系统：主要由控制器和传感器组成。
- (6) 数据采集系统：对运行参数进行在线监控，监控运行状态，保障安全。

2.4 质子交换膜燃料电池可靠性分析

PEMFC 作为燃料电池发动机的核心部件、动力部件，其可靠性问题不容忽视。随着这方面的研究不断的深入，人们对燃料电池的组成结构、运行机理、模型建立等方面都有了不同程度的研究进展，但是还有许多问题需要去解决，可靠性问题就是其中之一。这方面现有的研究还比较少，需要更多的投入。

可靠性是指产品在规定的条件和时间下，完成其规定的任务的能力。在可靠性设计中，可靠性性能有时会与其他性能发生冲突，当满足可靠性时，应尽可能地提高其他性能。

2.4.1 质子交换膜燃料电池各部件的可靠性

PEMFC 由若干个单电池组成，单电池又由质子交换膜、膜电极、双极板组成。

(1) 膜

膜是电池最重要的部分。它起着运输质子、电子隔离、燃料气体和空气隔绝的作用。其可靠性要求如下：

- ① 具有良好的质子运输能力。
- ② 水分子在膜表面扩散性好，电阻小。
- ③ 膜的化学性质稳定，物理性质稳定。
- ④ 与催化剂层应结合良好，电阻小。
- ⑤ 应该具有一定的强度要求。
- ⑥ 在高温情况下稳定性高。

膜越薄其性能越好，但是太薄又会影响其在物理上的强度。这就造成了一个矛盾，要求薄膜尽可能薄，在可靠性的基础上改进其性能。膜的失效形式有两种：可修复、不可修复。可修复的包括膜的水淹和脱水。不可修复的失效形式包括开裂、永久性物理变形、击穿等。

提高膜的可靠性措施有：

- ① 提高产品的质量，降低其失效率。
- ② 开发生产可靠性更高的新型膜。
- ③ 膜在工作时应该尽量满足上述要求。

(2) 电极

电极由两部分组成，靠近电极的两侧是催化层，再向外面两侧紧贴着催化剂层是气体扩散层。

催化层有如下可靠性要求：

- ① 催化剂在层的表面应分布均匀。
- ② 催化剂的化学稳定性、物理稳定性高。
- ③ 导电性、疏水性要好。

催化层的常见失效形式有 Pt 载体的 CO 中毒和被其他污染物污染。Pt 的稳定性不高，容易连接成片，这样比表面积就会降低，性能随之受到影响。

提高催化层的可靠性措施有：

- ① 使用某种特定氧化剂氧化 CO 降低其含量。改用其他催化剂或过滤污染物。
- ② 改变 Pt 层的物理结构提高稳定性。
- ③ 研究新型催化剂。

气体扩散层由碳布（纸）和拒水材料聚四氟乙烯构成。

气体扩散层有如下可靠性要求：

- ① 空气和燃料气在其上扩散性好，导电性好。
- ② 温度对其变形影响小。
- ③ 机械强度高。

(3) 双极板

双极板在电堆中分割两块单电池，两侧分别是燃料气与空气流场。其结构影响流体的运动，从而影响燃料电池的电流分布、压力分布的均匀性。主要完成了气体的传输以及生成物排放的功能。

双极板的可靠性要求如下：

- ① 与电极接触的表面光滑平整。
- ② 流场分布均匀。
- ③ 导电性好，且不与反应气体反应。
- ④ 机械强度高，且要符合轻量化原则。

2.4.2 质子交换膜燃料电池装配及密封可靠性

燃料电池电堆是由很多单电池组合而成，这就涉及装配精度问题，不同的预紧力和装配误差会影响燃料电池的工作性能。同时密封精度不高可能会造成气体泄漏，电池动力不足，环境污染等一系列问题。这就要求燃料电池在装配和密封方面有一定的可靠性要求。

(1) 单电池和电堆装配

单电池的膜电极和双极板材料在物理强度上有很大的差异，装配过程中强度较高的极板容易对相对脆弱的膜电极造成擦伤。电堆是由许多单电池组成，在装配过程中要求各表面接触良好，预紧力恰当。为了装配的可靠性，应该通过实验确定最恰当的装配方法，制定工艺流程，把装配可靠性做到最好。

装配完成应该保证双极板中气体流通性好，排水性好，导电性良好。薄弱部分，例如膜与膜电极不应该发生物理上的形状变化。

(2) 单电池和电堆密封

燃料电池的密封可靠性也是一个值得研究的课题，不容忽视。在实际生产中密封材料不尽相同，在不同功率的电堆中密封的工艺也有些许不同。

密封的可靠性有如下要求：

- ① 材料的绝缘性。
- ② 耐腐蚀性高。
- ③ 膨胀和收缩率小。
- ④ 不与反应气体发生化学反应。
- ⑤ 不透气性。

⑥ 机械强度高。

2.4.3 质子交换膜燃料电池运行可靠性

燃料电池在工作过程中的参数是根据负载在不断变化的,其变化也是在一定范围内,为了满足可靠性要求,避免过载导致电池的失效。

(1) 运行参数对可靠性的影响

反应气体的流速一定要随着外部负载的变化而变化,以保证电池的正常工作。随着压力和湿度的增高,电池的电压也有所提高,性能在一定程度上有所提升。但是过高的压力差容易造成膜被击穿,可靠性难以保证。湿度太高容易造成膜的水淹,质子的传递效率就会下降。过低的湿度又会造成膜过干,这样电阻就会加大。运行参数的优化是 PEMFC 可靠性的研究方向之一。

(2) 污染物对可靠性的影响

在燃料电池运行过程中,输入的气体中会掺杂一些污染物,通过反应生成对应的氧化物。污染物会随着水循环在燃料电池内部传递,最后积累,导致燃料电池的可靠性受到影响。在工作时金属管路也不是完全惰性的,也会产生一些污染物对系统造成影响。污染会使电池电压下降,催化层活性降低,气体扩散层扩散不均匀,严重的还会导致燃料电池的完全失效。

(3) 水对可靠性的影响

水在燃料电池的运行过程中起到了至关重要的作用。过多的水会携带污染物对系统产生污染,稀释反应气体从而降低效率,还有可能造成电极的水淹。水过少又容易造成膜的脱水,电阻加大,可靠性也会受到影响。

(4) 热对可靠性的影响

热管理亦是燃料电池可靠性研究的主要内容。燃料电池的工作是电化学反应,这就产生热,一定的温度提升对燃料电池是有益的,它可以使循环加快,输出电压提升。但是过高的热容易造成水的流失,膜会因此变干,影响质子交换,可靠性难以保障。冷却系统在热管理中起到了关键的作用。

2.4.4 质子交换膜燃料电池自动控制系统和可靠性

通过如上的描述,燃料电池的各部件的可靠性,装配的合理和密封,以及水热管理都对燃料电池的可靠性有着影响。这些参数之间又是互相耦合,关系及其复杂的,这就需要有一个自动控制系统对其进行协调控制。

(1) PEMFC 自动控制系统的组成

PEMFC 的控制系统由传感器、信号采集卡、信号输出卡、执行元件、计算机及其相应软件组成。

传感器主要收集系统的温度、湿度、压力等系统参数。信号输出卡主要完成数字信

号向模拟信号的转换。执行元件主要是对阀、泵、电机等的工作执行的控制。计算机可以进行系统故障自检，信号的处理分类，处理结果的显示和实现人工操作的作用。

(2) PEMFC 自动控制系统的工作原理

控制系统的设计是为了控制燃料电池在最佳状态下的工作。

具体说来，系统首先建立一个能够反映水热、电堆参数、负载参数的动态数学模型。其次通过计算对该模型进行最佳的控制。最后通过信号输出，对硬件发出指令实现系统的控制。

(3) PEMFC 自动控制系统的可靠性

燃料电池上安装控制系统后，虽然系统结构更加复杂，在这方面考虑其总系统的故障点增多，可靠性有所下降。但是人工对上述故障的检测及其困难，该系统效率高，准确性好。综上所述，自动控制系统可以提高燃料电池的可靠性。

本章小结

本章简述了燃料电池的工作原理及其分类，介绍了燃料电池发动机的组成。为后续的研究扫清了结构及概念方面的障碍。

本章从质子交换膜燃料电池的零部件可靠性、装配和密封可靠性、运行可靠性、自动控制系统对可靠性的影响四个方面介绍了燃料电池问题。介绍了燃料电池各零部件的可靠性要求和提高可靠性的措施。简述了装配及密封可靠性问题。通过水热管理阐述了污染物对可靠性的影响。最后介绍了控制系统在可靠性研究中的重要作用。

本章只是从定性的角度分析了 PEMFC 的可靠性问题，更深入的研究还要进行定量及建模与仿真方面的研究。控制系统在 PEMFC 的可靠性监控方面还是刚刚起步，但是重其功能可以看出，对可靠性的提高有很大的作用。

第三章 基于故障树模型的燃料电池的可靠性分析

对燃料电池进行可靠性分析时,要对燃料电池的结构及反应过程有充分的了解,结合燃料电池的实际运行环境、运行状态,再通过控制器收集到的信号,综合进行可靠性分析。由上述结构介绍可知燃料电池由膜、膜电极、双极板三部分组成,所以其可靠性问题也就应该分三种情况考虑。膜的失效主要是水淹和过干,还有因为压力差导致的膜穿。膜电极的故障主要是催化剂性能减弱或者是气体扩散层疏水导致的。双极板的故障主要是水分过多导致气体不能正常通过,电池电压下降。

故障树分析法主要应用在运输及发电领域。故障树分析法是根据已确定的顶事件,结合选定的边界条件,找出最小割集,计算顶事件的失效率,进而分析失效原因。

重要度是指系统中其中一个零部件或者是一个最小割集发生故障时,对顶事件发生概率的影响。它是时间、系统结构、部件可靠度参数的函数。可以按照重要度计算得到的重要度进行系统的维修、检查方面的排序,是不同部件按照重要度的不同有不同的优先级,这对系统的可靠性的提高有极大的帮助。

3.1 故障树分析法

故障树分析法(Fault Tree Analysis - FTA)最早由美国人提出。对系统故障起因分析、故障的寻找、薄弱环节的判断都有着优于其他方法的特点,被广泛的应用于可靠性研究领域。其又分为定量分析法和定性分析法。

3.1.1 故障树的定性分析法

故障树的定性分析法就是从定性的角度出发,寻找顶事件发生的原因。可以找出顶事件发生的所有的原因,每一个原因就是一个最小割集,其有上行和下行两种求解方法。割集在树状结构中位于整个树的最下方,是顶事件发生的最根本的原因。割集中的原因去掉一个就不再是割集了,因为这时候顶事件不一定发生。

3.1.2 故障树的定量分析法

在定性分析的基础上,得到最小割集。如果我们有一些实验数据,我们可以对故障树进行定量分析。实验数据不足的时候进行定性分析。通过对实验数据的定量分析,可以得到顶事件发生的概率,底事件对顶事件发生的影响,这就是所谓的重要度分析。

3.2 燃料电池的故障树分析过程

故障树的建立一般分为五步:首先选择要分析的故障作为顶事件;然后根据系统结构确定外边界和内边界;其次在了解该系统的工程流程的情况下建立故障树;最后进行定性和定量分析。下面以电堆为例,对故障树的建立过程进行详述。

3.2.1 顶事件的确定

在 PEMFC 系统中，电堆是其最主要的部件。以电堆的失效作为顶事件进行故障树的建立。

3.2.2 边界条件的确定

外边界限定了分析的范围，是故障树广度的表现。内边界是分析中的最小目标，是故障树分析深度的表现。

在燃料电池电堆失效中，外边界为电堆的主要组成部分故障。分别是质子交换膜故障、膜电极故障、双极板故障，还有就是操作及装配引起的长时间过载、密封圈脱落、装配不可靠。内边界具体到组成电堆的每个零部件的不同失效形式。

3.2.3 了解系统工作流程

只有了解了系统的工程流程，才能准确的得到发生故障的原因。燃料电池的工作流程及结构已经在第二章做过详细的阐述。

3.2.4 故障树的建立

以顶事件为研究对象，从上而下进行逐层演义，分析导致上一层发生的每一个可能的原因。根据内边界的要求，演绎到最底层，得到底事件。以燃料电池电堆失效为例，得到图 3.1 的典型故障树和表 3.1 的故障树主要图形含义表。

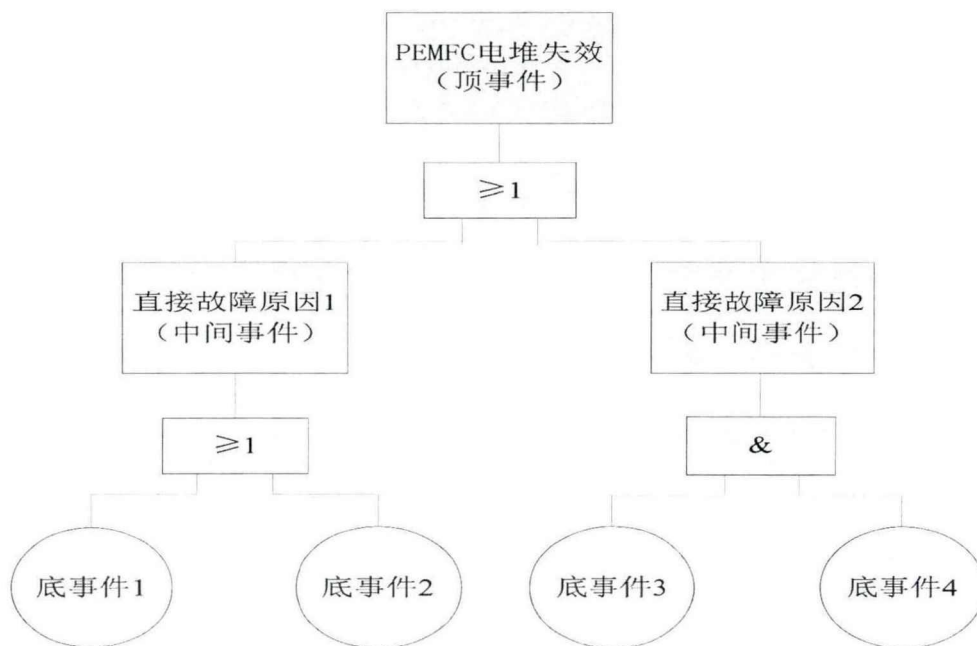



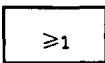




图 3.1 PEMFC 电堆失效的典型故障树

Fig. 3.1 Typical fault tree of PEMFC stack failure

表 3.1 故障树主要图形说明

Table 3.1 Main graphical description of fault tree

序号	形状	含义
1		顶事件或中间事件 (PEMFC 电堆失效)
2		底事件 (PEMFC 零部件故障)
3		未展开事件 (由于现有知识有限不能展开)
4		逻辑“或”门
5		逻辑“与”门
6		转移符号 (故障树太大, 便于展开)

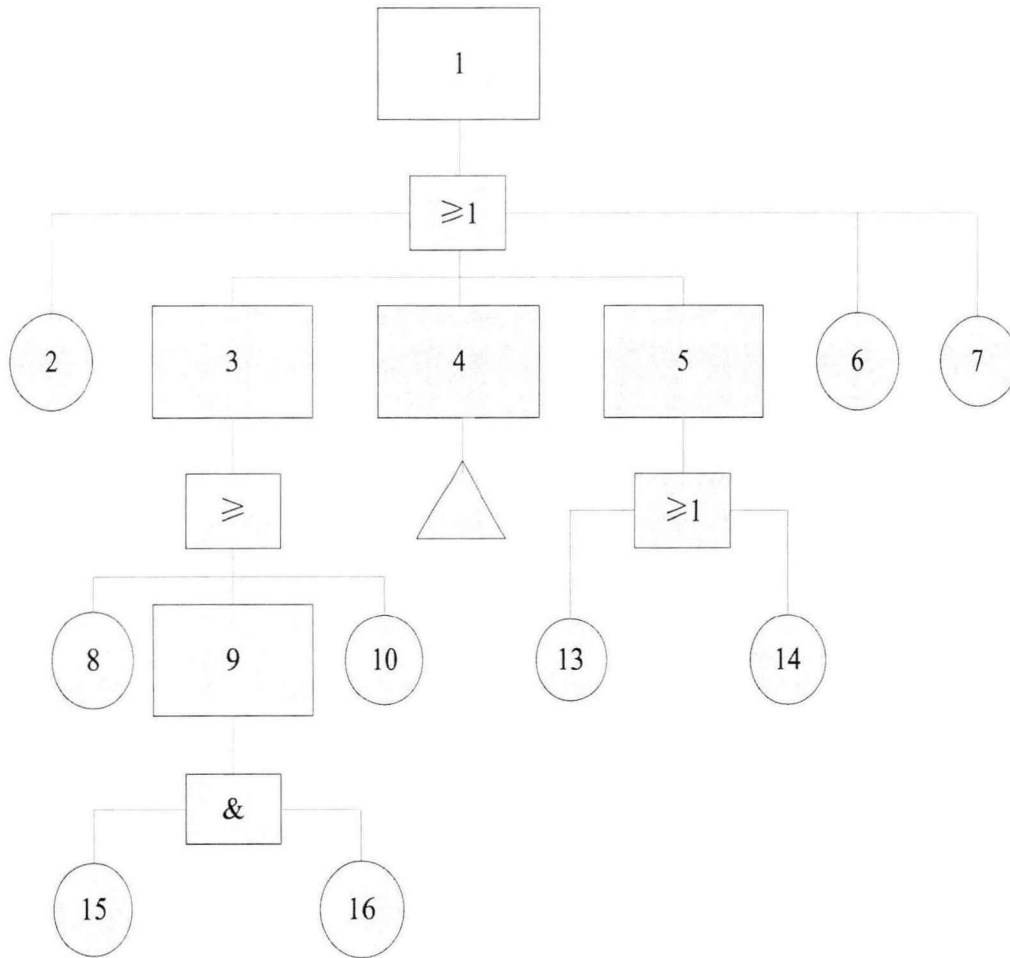
3.2.5 进行定性或定量分析

建立完故障树, 就可以进行下一步的定性或者定量分析。定性分析就是确定故障树的最小割集, 把对应故障树用布尔逻辑算法表示出来, 顶事件可以通过底事件的逻辑关系表示出来, 便于最小割集的求解。定量分析需要拥有一定的实验数据作为基础, 通过计算关键度可以得到故障发生概率, 并且进行排序, 使故障的排除有一个基于概率的先后顺序依据。

3.3 电堆失效故障树模型的建立

燃料电池的电堆由数百片单电池组成, 其中一节单电池的失效就会对这个燃料电池系统造成影响。可用仪器对每一节进行检查, 确保电堆的安全可靠运行。另外, 由于工作人员的不正当操作, 也会造成故障。

根据 3.2 节确定的 PEMFC 电堆失效故障树的顶事件及内外边界条件, 在充分了解 PEMFC 电堆工作流程及其结构的基础上建立如下图 3.2 的 PEMFC 电堆失效故障树模型。



(a)

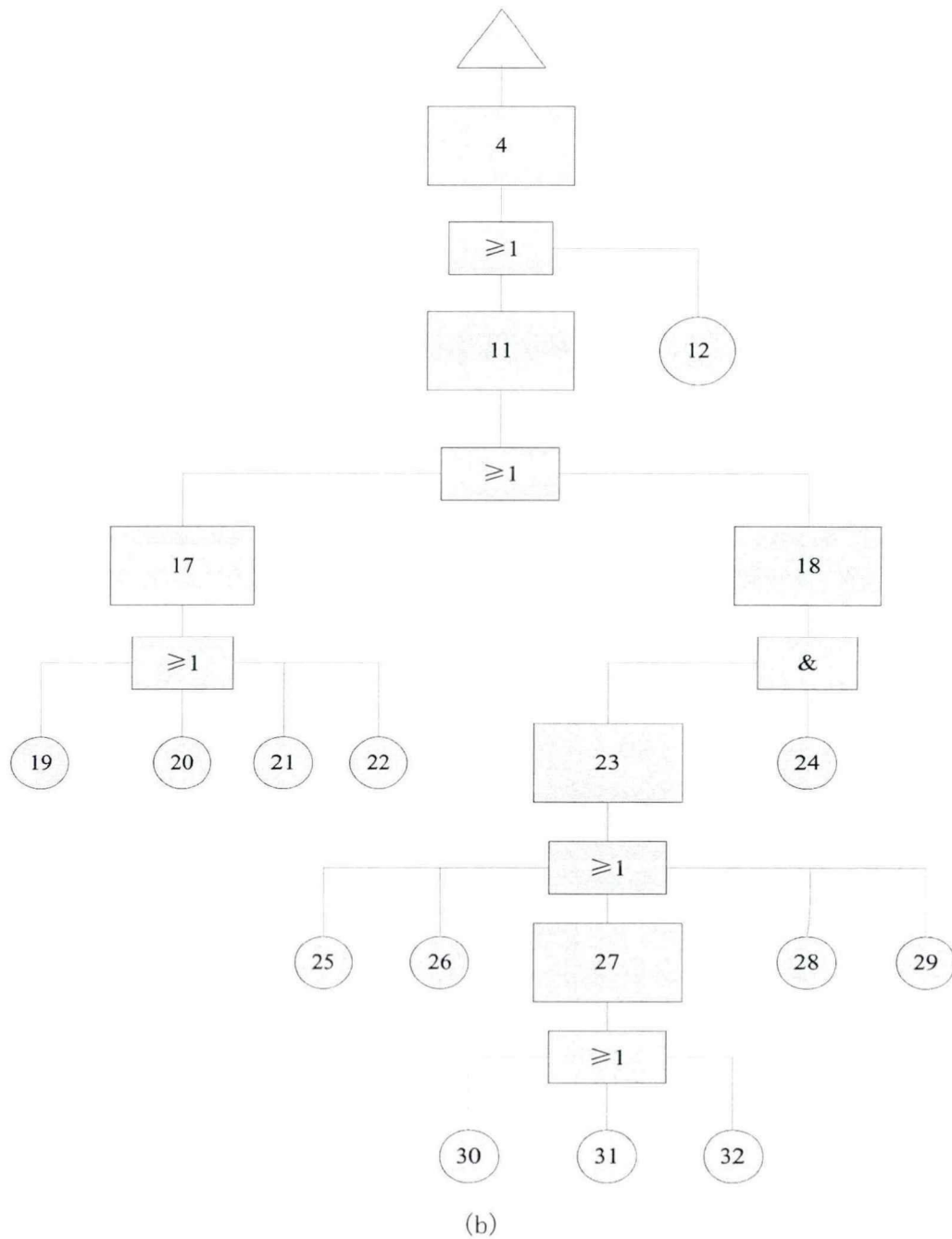


图 3.2 PEMFC 电堆失效故障树模型

Fig.3.2 PEMFC stack failure tree model

1-电堆失效; 2-长时间严重过载; 3-电极故障; 4-质子交换膜故障; 5-双极板故障; 6-密封圈脱落; 7-装配不可靠; 8-催化剂性能衰减; 9-催化剂中毒; 10-电极水淹; 11-膜破裂; 12-膜水淹; 13-气体流场堵水; 14-导电性变差; 15-空气过滤效果差; 16-空气污染严重; 17-压力差过大; 18-温度过高; 19-进堆氢气压力正常时进堆空气压力过

高超压；20-进堆空气压力正常时进堆氢气压力过高超压；21-进堆氢气压力正常时进堆空气压力过低；22-进堆空气压力正常时进堆氢气压力过低；23-冷却效果差；24-轻度过载；25-水箱漏水；26-冷却风扇机械故障；27-循环水泵工作异常；28-循环水管系泄漏严重；29-冷却风扇控制电路故障；30-变频器故障；31-循环水泵机械故障；32-循环水泵控制电路故障

3.4 电堆失效故障树模型的分析

建立完故障树模型后,就可以根据故障树找出失效的最小割集,对其进行定性分析。如再结合实际故障数据,还可以进行定量分析,进一步完成可靠性评估。

故障树的定量分析中,重要度分析是最主要的分析方法。最常见的几种重要度是:结构重要度、概率重要度、关键重要度。还有 FV-重要度、P-重要度、C-重要度、B-P重要度、蒙特卡罗方差重要度等。重要度分析对提高系统的可靠性具有重要的参考价值。

3.4.1 电堆失效故障树模型的定性分析

结合所建立的故障树模型,可以得到如表 3.2 的电堆失效的最小割集统计表。

表 3.2 电堆失效的最小割集

Table 3.2 Minimum cut set for stack failure

编号	最小割集名称	编号	最小割集名称
1	长时间严重过载	11	进堆空气压力正常时,进堆氢气压力 过高超压
2	密封圈脱落	12	进堆氢气压力正常时,进堆空气压力 过低
3	装配不可靠	13	进堆空气压力正常时,进堆氢气压力 过低
4	催化剂性能衰减	14	轻度过载,水箱漏水
5	电极水淹	15	轻度过载,冷却风扇机械故障
6	气体流场堵水	16	轻度过载,循环水管系泄漏严重
7	双极板导电性变差	17	轻度过载,冷却风扇控制电路故障
8	膜水淹	18	轻度过载,变频器故障

9	空气过滤器过滤效果差, 空气污染 严重	19	轻度过载, 循环水泵机械故障
10	进堆氢气压力正常时, 进堆空气压力过高超压	20	轻度过载, 循环水泵控制电路故障

3.4.2 电堆失效故障树模型的定量分析

如要要进行故障树的定量分析, 就一定要事先收集各个底事件的故障率数据。本文根据文献记载的一台燃料电池发动机启停 473 次, 完成 500 小时工作得到的数据进行电堆失效的故障树定量分析。故障率统计如图 3.3 所示。

事件号	底事件名称	故障概率	事件号	底事件名称	故障概率
X ₁	长时间严重过载	0.003	X ₁₁	循环水泵泄漏	0.0003
X ₂	密封圈脱落	0.0005	X ₁₂	冷却风扇控制 电路故障	0.009
X ₃	装配不可靠	0.0005	X ₁₃	变频器故障	0.002
X ₄	催化剂性能衰减	0.0001	X ₁₄	循环水泵机械 故障	0.0001
X ₅	电极水淹	0.009	X ₁₅	循环水泵控制 电路故障	0.006
X ₆	气体流场堵水	0.009	X ₁₆	气瓶阀门故障	0.002
X ₇	双极板导电性变 差	0.0001	X ₁₇	氢气阀破裂	0.0001
X ₈	膜水淹	0.008	X ₁₈	减压阀破裂	0.0001
X ₉	空气过滤效果差	0.0001	X ₁₉	进堆氢气管道 破裂	0.0001
X ₁₀	空气污染严重	0.0001	X ₂₀	出堆氢气管道 破裂	0.0001
X ₁₁	进堆空气压力过 高,进堆氢气压力 正常	0.002	X ₂₁	氢气循环泵管 道破裂	0.0001
X ₁₂	进堆氢气压力正 常,进堆空气压力 过高	0.001	X ₂₂	气瓶阀门接口 处漏气	0.007
X ₁₃	进堆空气压力过 低,进堆氢气压力 正常	0.0001	X ₂₃	氢气阀接口处 漏气	0.008
X ₁₄	进堆空气压力正 常,进堆氢气压力 过低	0.0001	X ₂₄	减压阀接口处 漏气	0.006
X ₁₅	轻度过载	0.006	X ₂₅	氢气循环泵接 口处漏气	0.002
X ₁₆	水箱漏水	0.0001	X ₂₆	气水分离器破 裂	0.0001
X ₁₇	冷却风扇机械故 障	0.0002	X ₂₇	密封圈破损	0.0001

图 3.3 底事件故障率统计

Fig.3.3 Statistical of breakdown rates for bottom events

根据 3.4.1 分析得到的电堆失效的最小割集, 结合文献所提供的各底事件故障统计表, 可以计算得到电堆失效的概率为:

$$\begin{aligned}
 P_T = & P_1 + P_2 + P_3 + P_4 + P_5 + P_6 + P_7 + P_8 + P_9 \times P_{10} + P_{11} + \\
 & P_{12} + P_{13} + P_{14} + P_{15} \times P_{16} + P_{15} \times P_{17} + P_{15} \times P_{18} + P_{15} \times P_{19} + \\
 & P_{15} \times P_{20} + P_{15} \times P_{21} + P_{15} \times P_{22} = 0.0333
 \end{aligned} \quad (3.1)$$

该电堆的可靠度为:

$$P = 1 - P_T = 1 - 0.0333 = 0.9667 = 96.67\% \quad (3.2)$$

(1) 概率重要度分析

概率重要性指的是当系统的一部分失效时, 顶事件发生的概率的变化率。它的表达式可以写成:

$$I_i^{\text{Pr}}(t) = \frac{\partial Q_s(t)}{\partial q_i(t)} \quad (3.3)$$

式中 $q_i(t)$ 是指电堆失效模型中的二十个最小割集。 $Q_s(t)$ 为故障树顶事件, 即电堆失效的发生的概率, 也可以称为顶事件的不可靠度。其数学表达式为:

$$Q_s(t) = 1 - \prod_{i=1}^{20} [1 - q_i(t)] \quad (3.4)$$

对于概率重要度可以从数学和物理两方面对其更直观的进行解释。从数学上可解释为: 系统中某个部件的概率重要度就是指, 该部件取 1 时顶事件发生的概率与该部件取 0 时顶事件发生的概率的差值。重物理上可解释为: 系统中某个部件的概率重要度是指, 当顶事件失效时, 当且仅当系统中的这个部件失效。换一种说法就是该部件的概率重要度就是该部件为关键部件时, 它的发生概率。

根据式子 (3.3)、式子 (3.4) 可以计算得到该电堆失效最小割集的概率重要度, 如表 3.4 所示。

(2) 关键重要度分析

系统中组件的关键重要度是底层事件失效概率的变化率与顶层事件失效概率的变化率之比。可用下述公式(3.5)进行计算:

$$I_i^{Gr}(t) = \frac{q_i(t)}{Q_s(t)} * I_i^{Pr}(t) \quad (3.5)$$

在该式中可以看出某个割集的关键重要度就是在其概率重要度的基础上乘以 $q_i(t)/Q_s(t)$ 常数因子所得。

根据式子 (3.5) 可以计算得到该电堆失效最小割集所对应的的关键重要度, 如表 3.3 所示。

(3) 结构重要度分析

对于一个系统而言, 其中某个组成部分的状态从正常变成失效, 其系统的变化可能有如下三种可能:

用 0 代表正常状态, 1 代表失效状态。

$$\textcircled{1} \quad \begin{aligned} \Phi(\mathbf{0}_i, X) = 0 &\Rightarrow \Phi(\mathbf{1}_i, X) = 1 \\ \Phi(\mathbf{1}_i, X) - \Phi(\mathbf{0}_i, X) &= 1 \end{aligned}$$

$$\textcircled{2} \quad \begin{aligned} \Phi(\mathbf{0}_i, X) = 0 &\Rightarrow \Phi(\mathbf{1}_i, X) = 0 \\ \Phi(\mathbf{1}_i, X) - \Phi(\mathbf{0}_i, X) &= 0 \end{aligned}$$

$$\textcircled{3} \quad \begin{aligned} \Phi(\mathbf{0}_i, X) = 1 &\Rightarrow \Phi(\mathbf{1}_i, X) = 1 \\ \Phi(\mathbf{1}_i, X) - \Phi(\mathbf{0}_i, X) &= 0 \end{aligned}$$

对于一个部件数量为 n 的系统而言, 如其中某个部件的状态已经给定, 那么其它 $(n-1)$ 个部件的状态有 $2^{(n-1)}$ 种可能。定义如下公式:

$$N_i = \sum_1^{2^{(n-1)}} [\Phi(\mathbf{1}_i, X) - \Phi(\mathbf{0}_i, X)] \quad (3.6)$$

N_i 可以看成系统中第 i 个组成部分的故障对系统故障的贡献的度量, 为了使每个组成部分的结构重要度小于等于 1, 其结构重要度计算公式如下:

$$I_i^{St}(t) = \frac{N_i}{2^{(n-1)}} \quad (3.7)$$

结构重要度的分析过程中, 具体重要度数值的求解是及其复杂的。Lambert 提出了一种新型的数据处理方法, 除 i 以外的 $n-1$ 个部件的概率全部改成二分之一, 这样可以得到:

$$I_i^{St}(t) = I_i^{Pr}(t) \quad (3.8)$$

表 3.3 电堆失效最小割集的概率重要度与关键重要度 ($\times 10^3$)

Table 3.3 Probability importance and critical importance of minimum cut set of reactor failure ($\times 10^3$)

最小割集/ q_i	概率重要度/ I_i^{Fr}	关键重要度/ I_i^{Gr}	最小割集/ q_i	概率重要度/ I_i^{Fr}	关键重要度/ I_i^{Gr}
q ₁	969.889	87.38	q ₁₁	968.917	29.34
q ₂	967.463	14.53	q ₁₂	968.040	2.91
q ₃	967.463	14.53	q ₁₃	968.040	2.91
q ₄	967.076	2.90	q ₁₄	967.948	0.001
q ₅	975.760	266.12	q ₁₅	967.949	0.003
q ₆	975.760	266.12	q ₁₆	967.949	0.005
q ₇	967.076	2.90	q ₁₇	967.953	1.57
q ₈	974.778	236.31	q ₁₈	967.959	0.34
q ₉	966.979	0.001	q ₁₉	967.948	0.001
q ₁₀	968.917	58.67	q ₂₀	967.983	1.05

3.4.3 电堆失效故障树模型计算结果分析

从 3.4.1 节电堆失效故障树模型定性分析得到的结果，可以得到以下结论：在实际工作过程中，燃料电池内的水情况是最难以监测的。因此最小割集 5：电极水淹，最小割集 6：气体流畅堵水，最小割集 8：膜水淹的监测就变得困难。在实际操作过程中还要依赖工作人员的观察和经验进行检测。最小割集 1 也是经常引起故障的一个原因，在实际运行中应该尽量避免其发生。为了提高燃料电池的可靠性，水热管理系统和其它系统的设计必须不断改进。

从 3.4.2 节电堆失效故障树模型的定量分析得到的结果，可以得到以下结论：

最小割集 5 和最小割集 6 的重要度计算结果最大，所以在发生故障时，应首排查电极水淹，气体流场堵水两种故障的可能性，这样可以最快速的排除故障。其次高的重要度是最小割集 8：膜水淹。可以看出发生故障多与该系统的水热管理系统相关，这对以后电堆研究方向的重点及提高其可靠性的关键技术提供了理论支持。在此计算结果中还

可以看到重要度最低的几个割集为：最小割集 9、最小割集 14、最小割集 19。其分别为：空气过滤器过滤效果差，空气污染严重；轻度过载，水箱漏水；轻度过载，循环水泵机械故障。另最小割集 15：轻度过载，冷却风扇机械故障；最小割集 16：轻度过载，循环水管系泄漏严重，发生的概率也很低。

通过对电堆失效故障树模型的定量分析，可以得到重要度大小，为故障的排查提供了数据上先后顺序的依据，提高了可靠性工作的效率。定量分析结果与实际工作中的经验结果基本吻合。

本章小结

本节主要介绍了故障树模型在可靠性分析中的具体应用。简述了故障树分析的过程。建立了电堆失效的故障树，根据故障树进行了定性分析，依据文献记载的数据进行了定量分析，求得顶事件的可靠度。引出重要度的概念，分别进行计算得到该模型的概率重要度及关键重要度，简述了结构重要度的计算方法。对重要度计算结果进行分析，得到可靠性工作的排查优先级。根据实际工作中的故障发生率，该结果较为真实。

第四章 燃料电池各层的可靠性问题及其建模与仿真

当前,我国的燃料电池技术还处在一个不成熟阶段。其试验、制造的成本还很高。可靠性问题得不到有效的保障。因此,有必要建立质子交换膜燃料电池各组成部分的模型,对其进行仿真研究,使研发成本和制造周期得到一定的降低。

4.1 燃料电池模型的建模基础

燃料电池系统是一个复杂的系统。对其进行数学模型的建立,要有一定的热力学、电化学方面的基础知识。同时还要以电荷传输、质量传输、热传输中的守恒方程为基本原理,才能完成所要模型的建立。

4.1.1 燃料电池数学模型中的参数

燃料电池的建模对其可靠性的研究是很有帮助的,一个好的模型可以帮助设计者改进燃料电池的设计,提高可靠性。模型的可靠性要求较高,可以迅速的反应出燃料电池的故障。一个好的数学模型要能够在复杂工况下准确预测燃料电池的性能,因此要考虑的因素就很多。

最重要的参数无非是燃料电池的电压 V 和电流 I 。除此之外列举氧气、氢气、水、各层材料在建模中必须获得的参数。

表 4.1 模型中的数学参数统计表

Table 4.1 Statistical tables of mathematical parameters

氢气的特征参数	压力、温度、摩尔分量、速度、摩尔流量
氧气的特征参数	压力、温度、摩尔分量、速度、摩尔流量
水的特征参数	压力、温度、液态水摩尔分量、气态水摩尔分量、速度、摩尔流量
各层材料特征参数	温度、电子或离子传到率、热传到率、空隙比、密度、厚度

4.1.2 燃料电池数学模型的特征

如果想对燃料电池的可靠性做进一步的优化,就需要更好的设计,更优异的材料和更适合的优化方法。对于这些问题的解决,首先要对电池建立符合标准的模型。参考各方面的文献,可以找到许多已完成的各式各样的有关燃料电池的模型。在此归纳总结已在各类出版物中发表的燃料电池数学模型的特征。

表 4.2 各类数学模型的特征比较

Table 4.2 Comparison of characteristics of various mathematical models

维数	时域	电极动力学	电极相位	电极质量传递	电解质质量传递	膜膨胀	能量守恒
一维， 二维， 三维	动态， 静态	塔菲公式， 巴尔-特-我尔墨方程， 复杂电动力学方程	气态， 液态或 气态混合态	有效菲克扩散定律， 能斯特-普朗克方程， 能斯特-普朗克+施勒格尔扩散， 史蒂芬-麦克斯韦方程	能斯特-普朗克+施勒格尔扩散， 拖曳效应， 史蒂芬方程-麦克斯韦， 有效菲克扩散定律	经验公式， 热动力学模型	等温条件， 完全能量守恒

第一列列举个各类数学模型的维数。起初的模型多为一维模型，到二十世纪初二维模型开始被使用。现在我们建立的燃料电池的模型多为三维的模型。

第二列列举了模型的时域。模型的时域分为动和静两种，大多数已建立的模型多为静态时域模型。

第三列列举的是电极动力学公式。最常使用的是经过简化的塔菲公式，还有一些会使用巴尔特-我尔墨方程，复杂电动力学方程最近也被陆续使用，它很复杂但是更加接近真实实际的状态。

第四列列举了用于电极上的材料的相位。两种相位可以在燃料电池中共存。水在阴极形成。可能会阻碍电池内部的气体流动。

第五列列举了电极质量传递的模型。对于燃料电池来说，电极和电解质的传质是模型的一个重要特征。。这里经常使用的是有效菲克扩散定律，但是它不能解释对流对质量传递的影响。更加贴合实际的模型中要加上能斯特-普朗克质量传递方程。把菲克扩散与能斯特-普朗克进行耦合来进行模型的建立。对于电子反渗透的现象，可以用施勒格尔扩散来建模。

第六列列举了电解质中质量传递的方程。对于电子传质的描述一种方法是使用拖曳效应进行解释，它假设了水水量和质子流量成一定的比例。还有一种较为常用的方法是使用史蒂芬方程-麦克斯韦模型，它多用于混合物中。在电解质质量传递中，一般不考

虑表面扩散和热力学的衍生。在使用拖曳系数模型时,通常只会得到一个近似于实验数据的一个近似值。

第七列说明了膜有膨胀效应。对于这方面的问题,多使用经验公式进行建模,有时还会用到热动力学模型。电堆在工作时质子交换膜处于湿润状态,为了模型的真实,大多数模型都是模仿其工作状态,其中水的含量多用经验公式来表示。其他情况就使用热动力学公式进行表示。

最后一列描述了该模型是否符合能量守恒定律。大多数模型都假设在恒温下工作,因此并不满足能量守恒。燃料电池的模型中,是否遵循守恒定律是一个重要的参数,因为温度可以影响燃料电池的水管理和热管理。水热管理又是其最值得探讨的方面。

一个模型的好坏与假设有着密不可分的关系,假设是否合理,假设是否贴切,都会影响模型好坏。好的假设可以使模型更加贴合实际,仿真结果的价值就越高。对于燃料电池的建模,常用到如下假设:

- ① 气体参数的理想化。
- ② 气体不可压缩。
- ③ 气体流动都为层流。
- ④ 电解质即均匀又同性,理想的材料。
- ⑤ 忽略欧姆压降的影响。
- ⑥ 宏观质量和能量传递,可以用平均体积守恒方程。

4.1.3 燃料电池数学模型建立的基本步骤

燃料电池在不同的领域中都有所使用,所以对应的燃料电池系统也是多种多样。但无论什么样的燃料电池系统,对其进行数学建模所遵循的基本步骤是一样的。针对不同的燃料电池系统考虑其不同的细节,了解建模的基本步骤,就可以建立不同燃料电池系统数学模型的基本框架。燃料电池建模的基本步骤为:

- ① 选择模型的形式。
- ② 进行参数拟合。
- ③ 模型验证。

对这三个步骤进行反复的使用,不断的进行形式的选择、参数拟合、再验证,最后就会找到一个与实验数据贴切度高的模型。对于模型形式的选择,可以结合已了解的数据图和数据处理相关的知识,选择合适的模型。参照提供的模型和数据,使用恰当的方法对参数进行拟合。最后要对模型进行分析,观察其假设是否符合标准。如果不合理就重复上述三个步骤,如果合理就可以用该模型去解决建模初期的实际问题。

上述模型的建立步骤的大前提是要有充分的实验数据,并且同一个数据可以被用于所有模型的拟合。如果我们已经建立了一个模型,如遇问题的改变,就要采集新的数据

进行重新的拟合，再建立对应的数学模型。这就要在步骤的最前方在加两步：实验设计和数据采集。

上述方法是针对以有大量的实验数据，在解决问题的过程中，我们也会遇到实验数据不足的情况。对于数学模型的不同特点，要进行合理的猜想和假设。虽然假设的结果往往可靠性不高，但是合理的假设会使建立过程更容易，模型更加真实。

依据上述模型建立的基本方法，建立模型建立的流程图。

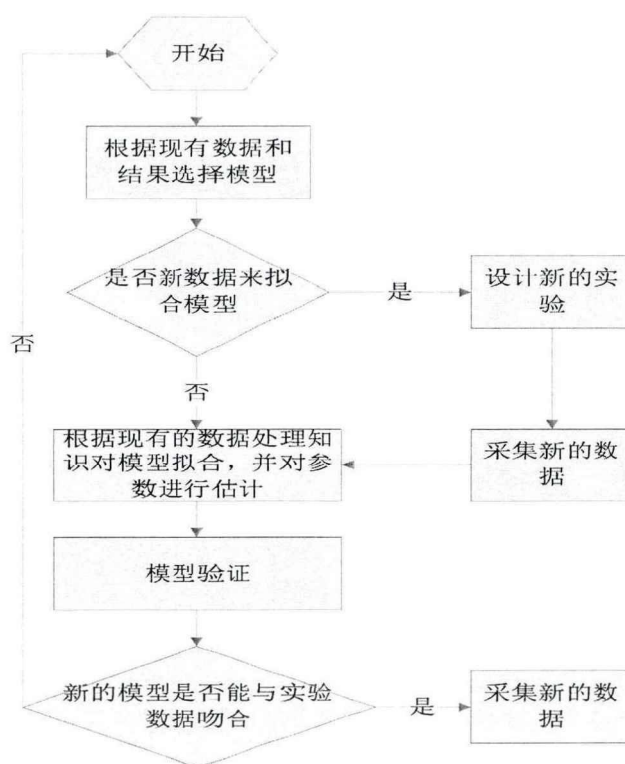


图 4.1 模型建立流程图

Fig.4.1 Flow chart of model establishment

4.2 质子交换膜建模

质子交换膜是 PEMFC 的核心部件。燃料电池可靠性的提高在很大程度上取决于质子交换膜性能的改善。因此，有必要建立可靠的数学模型，进行仿真研究，以提高可靠性。

4.2.1 质子交换膜建模基础

要使燃料电池安全稳定的工作，必须要保证电解质层性能的良好。阳极输入的氢气在催化剂层被分解成氢离子和电子，电子被输出到外电路，产生电流。氢离子则要通过电解质层到达阴极，最后在阴极形成水。为了降低在使用过程中发生故障的概率，质子

交换膜必须满足以下的性能要求：

- ① 有较高的离子传导性。
- ② 有较低电子传导性。
- ③ 对反应物有一定的隔离性。
- ④ 化学稳定性高。
- ⑤ 机械稳定性高。
- ⑥ 成本低，制造容易。

理想的电解质层应该是二相的，其中膜是一种固体聚合物，还有水。但是实际工作状态下，阳极输入的氢气纯度不可能达到百分之百，其中可能掺杂氧气或者二氧化碳等。不同的数学模型会使用不同的模型，在此总结用于质子交换膜建模的最常用的方程。

表 4.3 用于质子交换膜层建模的方程/描述

Table 4.3 Equation / description of Proton Exchange membrane Modeling

模型特征	描述/方程
维数	一维、二维、三维
运行模式	动态或者静态
相位	气态、液态、气液混合
质量传输	能斯特-普朗克+施勒格尔方程，能斯特-普朗克+动力系数，史蒂芬-麦克斯韦方程
离子传输	欧姆定律
膜膨胀	经验模型或者热力学模型
能量守恒	离子热力学或者完全能量守恒

4.2.2 质子交换膜的物理描述

目前最常被使用的 PEMFC 的电解质材料是聚四氟乙烯。该材料有着良好的物理稳定性，在电池内部多种气体混杂的情况下不易发生化学反应。在燃料电池的额定工作稳定下，其质子传到率较高（ $0.2\text{S}/\text{CM}$ ），这对于及薄的电解质层来说已经很快了。

其中膜的物理骨架由聚四氟乙烯构成，在骨架上附着带负电荷的硫酸基离子。燃料电池之所以能够正常的工作，是因为带正电荷的氢离子与带负电荷的硫酸基离子结合，

并且从一个硫酸基位置跳到另外一个位置。在宏观角度观察也就是燃料电池产生了电能。这种离子之间的传递，还要有水作为媒介。考虑液态水的存在，燃料电池设计的工作温度不应该超过水的沸点。对水热管理系统的研究是研究燃料电池可靠性必不可少的部分。

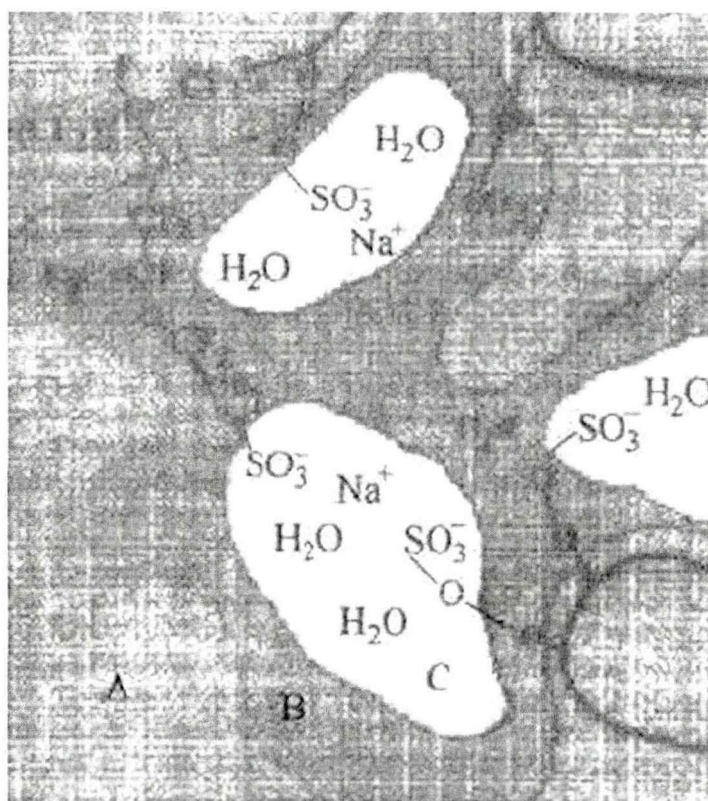


图 4.2 Nafion 膜结构

Fig.4.2 Nafion membrane structure

质子交换膜燃料电池中最常被使用的是一种 Nafion 膜，它是由杜邦公司开发生产的。Nafion 膜的物理性质稳定，可在超过水沸点的温度下工作（125 摄氏度）。其化学性质也很稳定，可在碱性和有氧化性和还原性的条件下稳定工作，还不与一些反应气体中的常见杂质如：氯气、二氧化碳等发生化学反应。Nafion 膜是全氟硫酸膜（Perfluorosulfonic acid, PFSA）的一种，这种膜的缺点在于制造成本较高。随着工作温度的升高，虽然说燃料电池的效率得到了一定的增加，但是膜所面临的挑战也随之更加严峻。温度过高可能导致膜的脱水、离子传到率下降、亲水性下降、聚合物骨架软化导致的机械强度下降及由燃料渗透性导致的寄生电流损失增加。

在质子交换膜不同层的建模过程中常常要进行合理的假设。其中之一就是假设氢离子的浓度是由膜的中性确定的，也就是说膜中每个带负电荷的硫酸基都与一个带正电的

氢离子结合,且假设氢离子在膜中的位置分布均匀。基于这种假设可以得到质子在膜中的传递是由电势梯度引起的而非浓度梯度。此外还要假设质子是一个一个被传输的,连续不断被传输的,这有助于简化控制传输方程。如果反应物渗透到了电解质中,电池的电势就会降低,从而影响工作性能。理想状态下电解质层中的输入输出物质为氢离子和水分子,因此这两种离子的传输就是对电解质层进行建模的关键。对于水的传输,其中基本的驱动力分为三种:对流力、渗透力(扩散)和电力。对流力是由压力梯度引起的,渗透力来源于浓度梯度,氢离子从阳极到阴极完成传质,同时外电路也就产生了电力。上述两种离子属于膜内的种类转移,除此之外,在膜内的主要研究内容还有能量转移和电势守恒。

4.2.3 用于质子交换膜建模的不同类型的模型

在已经发表的已经建立的模型中,大多数都是假设燃料电池是单相位的。并且大多数情况下只分析膜、水、质子三种物质,这里不考虑其他离子的渗透以及反应气体氢气、氧气及其杂质的渗透影响。实验证明了反应气体的渗透对质子交换膜工作的影响并不大,所以这种假设是合理的。在此对各种模型进行归纳汇总。

表 4.4 各种模型归纳汇总

Table 4.4 Summary of various models

模型种类	描述
微观物理模型	对很多膜内过程提供了基本的了解,如膜中孔级别的扩散和传导
扩散模型	将膜系统视为单相系统。假设膜是蒸汽平衡的膜,水和质子的传输是通过扩散溶解和移动进行的,常见类型为稀释和集中溶液理论
液压模型	液压模型假定膜系统有两个相,分别是膜和液态水
液压-扩散模型	液压-扩散模型同时考虑扩散和压力驱动流动
联合模型	联合模型囊括了上述所有模型的特点

(1) 膜的微观水摄取物理模型

在已发表的文献中,可以查阅到很多基于分子动力学、统计力学或者其他现象的微观和物理模型。通过对这些模型的研究,可以对膜内的过程有一个初步的了解,比如说膜内的扩散和传导过程。通过对微观模型的研究,可以得到宏观中难以得到的结论,在宏观观察中容易被忽略的过程在微观世界中也很容易被察觉。比如说质子通过聚合物骨架的传递过程,质子与带负电荷的硫酸根离子集合“跳跃”的过程等。虽然微观

的模型在一些方面方便了研究,但是一般情况下微观的模型都过于复杂,很难被用于一个完整的燃料电池系统中,微观的模型往往被用于宏观模型中,在其中解释某方面的性质。通过测量膜的质量变化可以计算出水含量的变化。随着水含量的变化,膜结构的变化是质子交换膜的重要研究课题。

以下针对 Nafion 膜对膜内的水通道形成过程做具体的阐述。其中 λ 为每摩尔硫酸基所含有的水摩尔数。最开始水的结合是在硫酸基周围开始的,随着水含量的不断增加,水受聚合物的约束开始下降,水簇开始形成。随着水含量的不断上升,水簇慢慢变大,最后形成水“通道”,这个通道也就是质子在膜内的传输通道。当 $\lambda = 2$ 时,硫酸基与水分子开始结合,当 $\lambda = 22$ 时,水通道完全形成。

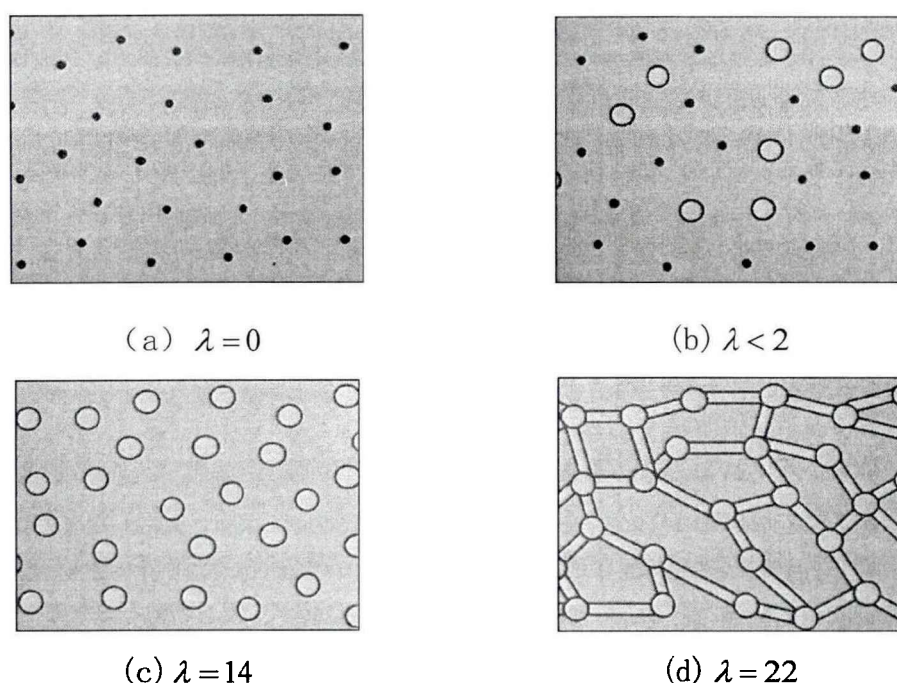


图 4.3 膜内水通道的形成过程

Fig.4.3 Formation process of water passage in film

(2) 扩散模型

根据所考虑组分的不同,可以把扩散模型化分为稀释溶液理论和集中溶液理论。一般最复杂的模型考虑质子、水和膜三个组分。稀释溶液理论只考虑膜和其他两个组分之间的相互作用。浓缩溶液理论考虑质子、水和膜三者之间的两两相互作用。在扩散模型中一般情况下将膜系统视为单相系统。膜中的水与质子的移动是通过扩散作用实现的。常使用欧姆定律对膜内的质子移动进行解释:

$$i_2 = -\kappa \nabla \phi_2 \quad (4.1)$$

式中 κ — 膜的离子传导率。

在被视为单相系统的膜系统中，膜常被视为溶剂，质子和水则被视为溶解物。稀释溶液理论就是分析被视为溶解物的水和质子在被视为溶液的膜中的作用。其中质子和膜之间的描述常用传输性质来完成，即质子在膜中的迁移率和扩散系数。由描述质量传输的能斯特-普朗克方程给出两者之间的关系为：

$$D_i = RT u_i \quad (4.2)$$

在膜系统中，通常情况下溶液较稀，各组分之间的相互作用很小可以忽略不计，质量守恒关系起到决定性作用。当考虑膜和水之间的相互作用时还要用到能斯特-普朗克方程。当质子在膜中运动时，同时也会带动水向相同的方向运动，这种流动被称作电渗作用。它是质子和水之间的相互作用，不再是稀薄溶液理论所考虑的内容，因为在膜系统中膜已经被假定为溶剂而不是溶质。通过电渗流量与扩散流量之间的综合考虑，可以得到总膜水流量的表达式：

$$N_{w,2} = \xi \frac{i_2}{F} - D_w \nabla c_{w,2} \quad (4.3)$$

式中 ξ — 电渗系数。

当水和质子主要通过扩散进行溶解和移动时常使用式 (4.1) 所示的欧姆定律模型，当电渗作用起主导作用时常使用式 (4.3) 所示模型。

在使用浓缩溶液理论进行建模时，分析的是三种组分俩俩之间的相互作用，由于考虑到膜的浓缩理论方程过于复杂，在这里不进行分析。

$$i_2 = -\frac{\kappa \xi}{F} \nabla \mu_{w,2} - \kappa \nabla \phi_2, N_{w,2} = \xi \frac{i_2}{F} - \alpha_w \nabla \mu_{w,2} \quad (4.4)$$

式中 μ_w — 水的化学势；

α_w — 水的传输系数。

除了使用稀薄溶液理论和浓缩溶液理论外，有的时候还要专门针对膜内的水进行研究，比如说水的浓度和温度。不同的模型对膜内的水进行了不同的描述，但是大多数模型都把水的活性这一项加入到模型中，这是因为水的活性的计算相对来说比较容易。文献总还经常使用毛细管理论和弗洛里-哈金斯理论等与水有关的理论。

如膜内还没有完全水合或者还没有完全脱水时，要考虑施罗德悖论的影响。如果膜完全水合就可以忽略该影响。水的含量在不断的变化，膜的性质也在跟随着发生变化。

另外，等温线的经验公式也常被用于质子交换膜的建模中。该经验公式在已有的文献中的模型被广泛的使用。

(3) 液压模型

在液压模型中，膜系统一般情况下被认为是双相的，分别是水和膜，在这个假设中，假设膜的孔是真实存在的，并且孔内充满液态水。在这种模型中膜内某点上的膜与水之间的压力是未知的，这样就多出来一个自由度，多出来的这个自由度恰好可以用来表示水的压力梯度。在液压模型中，一般假设膜中的孔被水完全充满且含量稳定，不随外界条件而做任何变动，且假设水是完全纯净的。液压模型中也运用了稀薄溶液理论，用能斯特-普朗克方程来描述水中质子的运动，水的运动速度由施勒格尔方程给出：

$$v_2 = -\left(\frac{k}{\mu}\right)\nabla P_L - \left(\frac{k_\phi}{\mu}\right)z_f c_f F \nabla \phi_L \quad (4.5)$$

式中 k — 有效压力；

k_ϕ — 动电渗参数；

P_L — 液压或液体压力；

μ — 水的粘度；

z_f — 电荷离子点浓度；

c_f — 固定离子点浓度。

水在膜中的运动一般情况下可以归纳为两种情况引起的，一种归因于电势梯度，另外一种归因于压力梯度。由压力梯度引起的水的流动取决于膜中孔网络的渗透率。如果燃料电池膜中被水完全充满，这种方法是相当适用的，它要求水在膜中分布均匀，膜的两边压力差不随纵向位置的改变而发生变化，即使水发生流动的压力梯度矢量是一致的。

区别于扩散模型的单相性，液压模型虽然是双相的，但是已经假设了膜处于完全水合状态，且水的性质不随外界条件改变发生变化，所以压力梯度是线性的。如果用液压取代化学势能，用达西定律联系传输系数与渗透性。式(4.4)可以改写成：

$$N_{w,2} = \xi \frac{i_2}{F} - \frac{k}{\mu V_m} \nabla P_L \quad (4.6)$$

式中 V_w — 水的摩尔量。

(4) 联合模型

如前所述,膜系统中的扩散传质和液压传质是同时发生的,但是在某种情况下一一种传质方式起到的作用又微乎其微,这是膜系统就要用另外一种模型进行表达。比如说,膜内的水含量较低时,这时的传质就要用扩散模型进行控制,因为此时膜内外没有明显的液体路径,液压也就没有办法被定义。同时膜内硫酸基与水分子又存在相互作用,这是扩散模型就起到了决定性作用。相反,膜内完全水合时,我们认为膜的孔是完全充满液态水的,这是的传质主要由液压梯度完成而非扩散。联合模型根据水含量的不同取液压模型和扩散模型的某种加权平均值,这样就可以更加精确的对膜系统进行描述。表 4.4 中的液压-扩散模型虽然试图做到这一点,但是没有考虑到施罗德悖论和传输特性的影响。这显然没有联合模型精确。

4.2.4 质子交换膜模型的建立

为了建立更精确的质子交换膜模型,需要同时考虑电荷的传输、传质和传热。同时还要考虑离子在膜中的传递过程,也就是式(4.1)也要进行考虑。同时与电解质相接触的催化剂层上可能会产生较大的电阻,这点在建模的过程中也应该被考虑。

在此列举用于燃料电池电解质层建模可能用到的全部变量,如表(4.5)所示。在实际的建模过程中,不可能也不需要考虑到全部变量,要根据实际情况做适当的简化处理,所建立模型能精确解释所面临的问题即可。

表 4.5 燃料电池电解质层变量及方程

Table 4.5 Variables and equations of electrolyte layer for fuel cells

变量	方程
总液态水流量 (N_1)	质量守恒
总膜水流量 (N_w)	质量守恒
气相组分流量的 ($N_{g,i}$)	质量守恒
气相组分局部压力 ($P_{g,i}$)	史蒂芬-麦克斯韦
膜水化学电势 (μ_w)	施勒格尔方程
电相电流密度 (j_i)	欧姆定律

膜电流密度(i_2)	欧姆定律
电相电势(ϕ_1)	电荷守恒
总气压(P_g)	达西定律
液体饱和度(S)	饱和关系
膜中液体压力($P_{1,m}$)	达西定律
温度(T)	能量守恒

(1) 质量和组分守恒方程

通过分析膜中的质子和水，可以得到两者的质量守恒方程如下：

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial N_i}{\partial t} \quad (4.7)$$

式中 i —H₂O 或 H；

c_i — i 的摩尔浓度；

N_i —由对流力和渗透力产生的摩尔流量。

在溶液较稀的情况下，摩尔流量 N_i 可由能斯特表达式和 Nernst-Einstein 关系同时给出：

$$N_i = J_i + c_i u^m \quad (4.8)$$

式中 u^m —混合流速；

J_i —扩散速度。

在质子交换膜中除了膜以外，最重要的物质是质子和水，所以说质子流量和水流量也要被考虑在内。膜只有在有一定水的情况下才可以传输质子，所以在膜的数学模型中必须计算水的分布图。如前所述，在一个 Nafion 中，水的传输方式分别是对流力、渗透力和电力。其中对流力和渗透力驱使水产生了反向扩散流量，电力驱使水产生了电渗拉力。膜内两种流量的和由下式给出：

$$J_{H_2O}^M = -D_{C_{H_2O}, T} \frac{\partial C_{H_2O}^m}{\partial x} + n_{drag} \frac{i_x}{F} \quad (4.9)$$

式中 n_{drag} — 测量拉力系数;

i_x — x 方向的质子流动;

F — 法拉第常数;

$D_{C_{H_2O}, T}$ — 扩散系数。

式 (4.9) 中水的含量在燃料电池工作过程中是不断变化的, 可以根据水的含量估计电解质的电阻, 如下式:

$$n_{drag} = 2.5 \times \frac{\lambda_{H_2O/SO_3}}{22} \quad (4.10)$$

$$\lambda_{H_2O/SO_3} = \frac{C_{H_2O}^m}{\rho_{dry}^m / M_m - b C_{H_2O}^m} \quad (4.11)$$

式中 b — x 方向上的膜的扩展系数, 根据实验给出常用值是 $b=0.0126$ 。

M_m — 膜分子质量 (kg/mol);

λ_{H_2O/SO_3} — 水的含量 (mol_{H_2O}/mol_{SO_3});

ρ_{dry}^m — 干膜密度 (kg/m^3);

$D_{C_{H_2O}, T}$ — 扩散系数, 它的数值与水和温度有关。在干燥的膜中, 膜不发生膨胀,

坐标系稳定不移动, 这时的扩散系数有如下表达式:

$$D_{C_{H_2O}, T} = D' [\exp 2416 (\frac{1}{303} - \frac{1}{T})] \lambda_{H_2O/SO_3} * \frac{1}{a} * \frac{1}{17.81 - 78.9a - 108a^2} \quad (4.12)$$

式中 a — 水的活性;

$D'(\frac{m^2}{s})$ — 温度恒定的情况下, 随着膜的膨胀一同运动的坐标系中的扩散系数。

在温度为 303K 时, 为了避免计算求得的水含量出现负数的情况发生, 常对扩散系数做如下赋值:

$$D = 2.64227 e^{-13} \lambda_{H_2O/SO_3} \quad \text{当 } \lambda_{H_2O/SO_3} \leq 1.23 \quad (4.13)$$

$$D = 7.75 e^{-11} \lambda_{H_2O/SO_3} - 9.5 e^{-11} \quad \text{当 } 1.23 < \lambda_{H_2O/SO_3} \leq 6 \quad (4.14)$$

$$D = 2.5625 e^{-11} \lambda_{H_2O/SO_3} + 2.1625 e^{-10} \quad \text{当 } 6 < \lambda_{H_2O/SO_3} \leq 14 \quad (4.15)$$

水的总摩尔流量由如下方程给出:

$$N_{H_2O} = J_{H_2O} + (C_{H_2O}^m \mu^m) \quad (4.16)$$

水的质量守恒方程为:

$$\frac{\partial C_{H_2O}^m}{\partial t} = -\frac{\partial J_{H_2O}}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} (C_{H_2O}^m \mu^m) \quad (4.17)$$

出于模型的简化, 现假设膜内为电中性且质子在膜内的分布是均匀的, 可得到简化的质子质量守恒表达式为:

$$\frac{\partial C_{H^+}}{\partial x} = 0; \quad \frac{\partial C_{H^+}}{\partial t} = 0 \quad (4.18)$$

依此种假设, 膜内的带电质子是一直存在的, 且其在膜内分布均匀, 浓度均衡, 所以膜总是带电的。因此质子的扩散摩尔流量可由下式给出:

$$J_{H^+} = -\frac{F}{RT} D_{H^+} C_{H^+} \frac{\partial \phi_m}{\partial x} \quad (4.19)$$

式中 ϕ_m —膜质子电势;

D_{H^+} —质子扩散率。

将式(4.19)得到的质子的扩散流量与压力驱动引起的质子的对流流量结合在一起, 可以得到质子的总摩尔流量, 其表达式为:

$$N_{H^+} = J_{H^+} + C_{H^+} \mu^m \quad (4.20)$$

式(4.16)、式(4.17)提到了混合速度的概念, 现用以广义达西关系方程表示的动量定理对其进行定义, 如下式:

$$\mu^m = -\frac{K k_r^s}{\mu} \left(\frac{\partial p}{\partial x} - \rho g \cos \theta \right) \quad (4.21)$$

式中 μ^m —混合速度;

k_r^s —多孔介质的相对渗透性;

K —绝对渗透性;

g —重力;

θ — X 轴与铅垂线的夹角。

混合物的混合密度表达式为:

$$\rho = M_{H^+} C_{H^+} + M_{H_2O} C_{H_2O} \quad (4.22)$$

混合物的动力粘度表达式为:

$$\mu = \frac{M_{H^+} C_{H^+}}{\rho} \mu_{H^+} + \frac{M_{H_2O} C_{H_2O}}{\rho} \mu_{H_2O} \quad (4.23)$$

(2) 能量守恒方程

对膜中能量守恒的研究,我们认为膜是三相的,分别为膜、液态水 and 气态水。传导以及对流使能量在膜内完成传输。膜的最重要的能量守恒方程就是欧姆守恒定律。在这里充分考虑三种相对压力降低的影响,在守恒方程中增加表达相进行充分精确的表达,得到如下欧姆能量守恒方程:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_m \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - M C_p N \frac{\partial T}{\partial x} + R_m \quad (4.24)$$

其中

$$\rho C_p = \rho_m^{dry} C_{p,m} + \rho_{H_2O}^m C_{p,H_2O}^m + \rho_{H^+} C_{p,H^+} \quad (4.25)$$

$$\rho_{H^+} = M_{H^+} C_{H^+} \rho_{H_2O}^m = M_{H_2O} C_{H_2O}^m \quad (4.26)$$

$$M C_p N = M_{H_2O} C_{p,H_2O}^m N_{H_2O} + M_{H^+} C_{p,H^+} N_{H^+} \quad (4.27)$$

当膜处于干燥状态下,只有气态水的存在,它是通过水合质子的形式进行传输的。这种能量的储存相比于膜被浸湿状况下所含的水分的能量可以被忽略不计。即干膜的能量变化不受水合质子所携带的水份影响。

将式(4.27)中的 N_{H_2O} 和 N_{H^+} 展开,可以得到如下表达式:

$$M_{C_p} N = M_{H_2O} C_{p,H_2O}^m (C_{H_2O}^m \mu^m - D_{C_{H_2O}^m} \frac{\partial C_{p,H_2O}^m}{\partial x} + 2.5 \times \frac{\lambda_{H_2O/SO_3} i_m}{22 F}) + M_{H^+} C_{p,H^+} (C_{H^+}^m \mu^m - D_{H^+} C_{H^+} \frac{\partial \Phi_m}{\partial x}) \quad (4.28)$$

式(4.24)中的源相的表达式为:

$$R_m = \frac{i}{\sigma_m} \quad (4.29)$$

式中 σ_m — 质子传导率。它可以表示成温度的函数，如下所示:

$$\sigma_m = R_{m303} \exp[1268 \times (\frac{1}{303} - \frac{1}{T})] \quad (4.30)$$

式中 σ_{m303} — 膜在相应开氏温度下的传导率。可由下述经验公式求解:

$$\sigma_{m303} = 100 \times (0.005139\lambda - 0.00326); \lambda > 1 \quad (4.31)$$

(3) 质子传输方程

膜内的质子传输形成了电动势，可以用欧姆定律进行表述。其在数学上就是质子流量与膜中的质子传到率的比值。如前假设，膜使用处于电中性状态，所以可以根据电流的密度以及膜的混合速度，求解出总的质子摩尔流量。其表达式如下:

$$\frac{\partial \Phi_m}{\partial x} = -\frac{i}{\sigma_m} + \frac{F}{\sigma_m} C_{H^+} \mu^m \quad (4.32)$$

(4) 水的活性

在建立具体的模型前还需要考虑的一项内容就是水的活性问题。水在膜的表面是以蒸汽的形态存在的，在膜内部是以液态的形式存在的。在膜系统中需要分别讨论膜的表面上水蒸气的活性以及膜内的水活性问题。其中界面上的水蒸气活性可表示为:

$$a = \frac{RT}{P_{sat}} C_{H_2O}^g + 2s; a \in [0,3] \quad (4.33)$$

式中 $C_{H_2O}^g$ — 水蒸气的浓度;

S — 饱和度。

当水的活性小于一的时候，S 的数值应该取零，这代表着质子交换膜的络合物孔中不存在液态水。式(4.33)等号右边的第一项的数值有可能接近于一，在水以液态水存

在时, S 的取值也是一, 所以此时得到活性的最大值 $a_{\max} = 3$ 。

膜内的水以液态的形式存在, 其与吸附曲线之间互为倒数关系。Springer 及其同伴通过试验, 按照每摩尔硫酸基中所含水的摩尔数的不同, 得到了 30 摄氏度时 Nafion 膜中水活性的表达式为:

$$a = \frac{c_1}{2160} + c_2 \lambda + \left[\left(216 \times (c_3 - c_4 \lambda + c_5 \lambda^2) \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{3}} - \frac{797}{2160}; \lambda < 14 \quad (4.34)$$

$$a = 0.7143\lambda - 9.0021; 14 < \lambda < 16.8 \quad (4.35)$$

$$a = 3; \lambda > 16.8 \quad (4.36)$$

式 (4-34) 中, $c_1 = -41956 e^4$, $c_2 = 139968 e^4$, $c_3 = 382482 e^6$, $c_4 = 251739 e^3$,
 $c_5 = 419904 e^6$ 。

4.3 气体扩散层建模

在燃料电池中, 气体扩散层被夹在双极板和催化剂层中间。其中气体扩散层和催化剂层被的组合被称作膜电极, 膜电极被夹在流场板中间。气体扩散层紧贴着流场板。气体通过该层到达下一层, 并且将电化学反应生成的产物带离电极。

4.3.1 气体扩散层的物理描述

气体扩散层所使用的材料要求具有导电性且有多孔的结构。气体扩散层一般由一个介质层构成, 有时也由一个扩散层和一个多微孔层联合组成。可以对气体扩散层使用炭黑进行处理, 这样可以改善它的性能。扩散层所使用的材料能把反应气均匀的扩散到催化剂层。不同材料的气体扩散层有不尽相同的厚度和密度, 最薄的厚度可以达到 0.0017cm, 其孔隙率一般都较高, 这样可以顺利的完成气体的扩散功能。一般的气体扩散层所使用的材料为碳布、碳纸两种。

气体扩散层的存在, 可以更好的控制电池的水管理。一方面, 它允许一定量的水穿过扩散层到达膜, 使膜保持一定的湿度。另一方面, 在阴极生成的水是通过扩散层排出去的, 这就可以解决膜的水淹问题。

一般要对扩散层的材料进行处理, 以保障疏水性, 防止膜的水淹。具体步骤是把材料浸泡在聚四氟乙烯溶液中, 干燥后还要进行烧结处理。扩散层与催化剂层的接触面可加入一个多孔微层, 这样可以加强电池整体的导电性。

4.3.2 气体扩散层的建模基础

气体扩散层作为一种多孔介质在对其进行建模时, 根据孔的大小不同, 一般分为两

种情况进行建模。当孔的直径较大时,考虑的侧重点为气体通过介质孔的运动,以气体传输的角度去建立模型。当孔的直径较小时,小到与气体分子的直径相当时,这时建模的侧重点应该在气体分子与固体介质之间的相互作用上。这两种观点就是用于气体扩散层建模的基础理论。

(1) 孔的结构

气体扩散层通常被认为由两种结构构成,分别是固体介质和其间的孔结构。孔的结构是相当复杂且不规则的,所以说要对其进行微观描述也是很困难的。即使是一小块多孔介质,孔的网络也是错综复杂。在实际的工作过程中,常把孔家丁为规则的几何空间,例如球体等。这样可以对孔的表面积和体积等物理参数进行近似计算。

(2) 流体的特征

气体扩散层中充满了不同的相,每种相又有着不同的组分。且不同的相在多孔介质中是饱和存在的,所以所有的相的和应该为 1:

$$\sum_{allphases} S_i = 1 \quad (4.37)$$

在气体扩散层中存在两种不同的相,分别是气相和液相。每个相又有几个不同的组分。在每种相中,不同组分的质量分数的和相等:

$$\sum_{i=1}^N c_{i,g} = \sum_{i=1}^N c_{i,l} = 1 \quad (4.38)$$

若相压是以密度、粘度为自变量的函数,每个相有如下构成:

$$\rho_g = \rho_g(p_g, c_g); \mu_g = \mu_g(p_g, c_g) \quad (4.39)$$

对于液相有相同的密度和粘度表达式。

(3) 毛细管作用

对于毛细管压力有如下定义:多孔介质中两种互不混合的液体间压力差的平衡值。表达式如下:

$$p_c = p_l - p_g \quad (4.40)$$

式中 p_g 一气相压力;

p_l 一液相压力;

在拉普拉斯方程中,毛细管压力的表达式为:

$$p_c = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (4.41)$$

式中 γ —界面张力。

r_1 和 r_2 是界面的曲率，由两者的主半径给出。其中主曲率半径在两个平面的垂直相交点上。

当毛细管的形状为圆柱形时，其压力的表达式如下：

$$p_c = -\frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (4.42)$$

(4) 渗透率

渗透率是孔传输单一液体能力的一个表达，液体的传输必须建立在孔之间相连的基础上，所以渗透率一般不正比于孔隙率，但二者之间却有着密不可分的关系。

在宏观的模型中，相是可以在任意地点出现的，当然也可以在同一个点同时的出现，但是每种相实际上是不会相互混合的。每种相的渗透率的值与自身的饱和情况有关，同时也受基底间的相互作用的影响。可以用相对渗透率来描述一个相在另外一种相存在的情况下的运动形式。

相对渗透率与饱和度之间是非线性，那么一个固定点的相的相对渗透率的和不一定为 1。相对渗透率与孔尺寸的分布等参数有关。

4.3.3 燃料电池电堆内部层温度模型

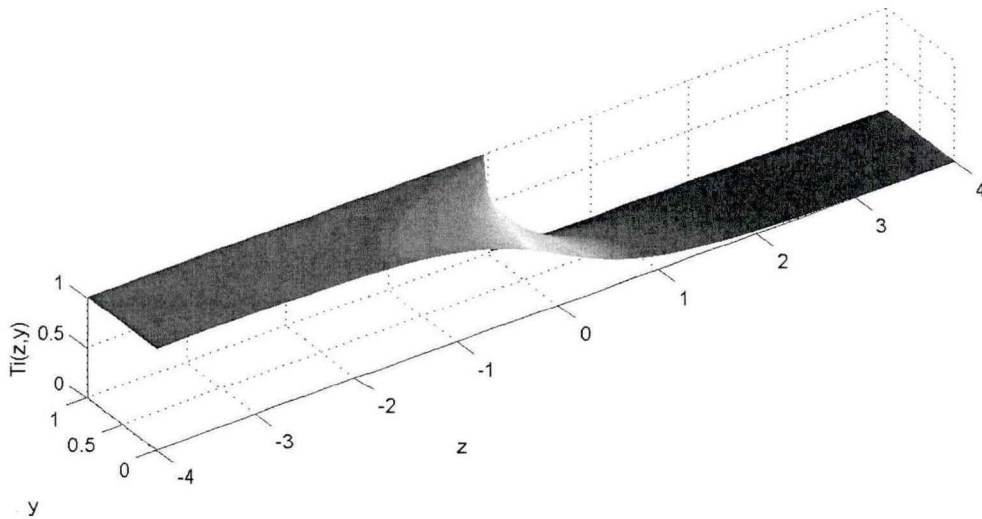


图 4.4 电堆的内部层温度模型

Fig.4.4 Internal layer temperature model of stack

气体扩散层之间部分为电堆的核心部分。一般情况下气体进入电堆到排出电堆的过程中其温度会增加 5 到 10 摄氏度。该模型可以直观的看出电池内部的温度变化情况。

4.4 催化剂层建模

当氢气通过气体扩散层到达催化剂层时，催化剂层要将氢气分解成氢离子和电子。催化剂层的表面积越大，气体接触越充分，催化效果就越好，可以使氢气和催化剂进行充分的反应。在燃料电池内部的不同层之间，催化剂层的厚度是最小的，仅有 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ ，但是由于要提供化学反应的场地，其物理结构又很复杂。因此催化剂层的可靠性问题是一个较有难度的研究方向。

为了更好的对催化剂层研究，要对其建立数学模型。对催化剂层建模时要参考燃料电池其他部分建模的方法，通常情况下可以重宏观和微观两个角度对其进行建模。

4.4.1 催化剂层的物理描述

燃料电池工作时的化学反应是在催化剂层上完成的。电极的材料通常由混合物构成的。当催化剂完成催化作用后，氢离子和电子产生，二者都要与催化剂进行接触。在

催化剂层的内部和外部要有供反应物及其产物转移的通道,可以使氢气顺利的到达,可以使生成物水快速的排出。因催化剂层内部是充满孔的,这样可以有效的提高催化剂层的有效活化面积,使化学反应顺利高效的进行。一般情况下,这种活化面积要比几何面积高出数倍之多。

为了使催化剂层获得更高的工作效率,就要想办法增加层的有效活化面积,Pt 颗粒起到了很大的作用。将很小的 Pt 颗粒附着在层内的基底框架上,可以有效的增加有效活化面积。为了计算与仿真的实际需要,可以假设每个 Pt 颗粒的几何形状都是标准的球形,这样可以方便的计算出单位质量中的 Pt 粒子的表面积和为:

$$A_s = \frac{\int f(D) \pi D^2 dD}{\int f(D) \rho_{Pt} \frac{\pi D^3}{6} dD} = \frac{6}{\rho_{Pt} D_{32}} \quad (4.43)$$

式中 ρ_{Pt} — 铂金密度;

D_{32} — 所有离子体表面积的中值半径。

催化剂层一般情况下都做得较薄,这样可以有效的减少由电阻引起的电压降低,还可以增大质子的传导率,提高电池的整体性能。在对其进行设计时应该尽量增大有效活化面积。其中描述有效活化面积的一个重要参数是以 Pt/C 代表的质量比率。在一定的范围内质量比率的数值应该越高越好。但是当其数值超过 40% 时,电池的性能明显下降。因此,铂在催化剂层中的应用也是一个重要的研究课题。在满足电池性能的基础上,应该尽可能的制作的大一些。

4.4.2 催化剂层建模的通用方程

催化剂层一般是多相位组成的,有作为液相的水,气相的反应气体,固相的层的基体,对其进行建模时都遵循相同的计算方程。在用纯净的氢气作为燃料电池的反应气体时,在电池的阳极一般使用巴尔特-沃尔默动力学方程。在氢反应气不纯的情况下,有可能造成膜的阳极 CO 中毒,一氧化碳吸附在阳极上,导致燃料电池的反应效率下降。

如要建立氢气与催化剂层内的产物的浓度、电位、电流三者之间的关系,要使用总电流为零的动力学表达式。在这个表达式中可以看出,电流不仅与电位有关,同时还与电解质有关。现给出简化了的离子和电子的传导相方程如下:

$$\nabla i_2 = -\nabla i_1 = a_{1,2} i_{h,1-2} \quad (4.44)$$

式中 ∇i_1 — 电极单位体积内的总离子化率;

$a_{1,2}$ — 在没有水淹的情况下,电传导和膜相之间的接触面积;

$i_{h,1-2}$ —1 和 2 之间的反应 h 的传导电流。

在催化剂层处于稳态情况下，其电荷的和为零，即处于电中性状态：

$$\sum_k \nabla i_k = 0 \quad (4.45)$$

如果假设氢离子与氧气生成水的反应是阴极的唯一化学反应，则可以得到如下的质量守恒方程：

$$\nabla N_{O_2,g} = -\frac{1}{4F} a_{1,2} i_{0ORR} \left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^{ref}} \right) \exp\left(-\frac{a_c F}{RT} \eta_{ORR,1-2}\right) = -\frac{1}{4F} \nabla i_1 \quad (4.46)$$

式中 i_{0ORR} —反应的交换电流密度；

P_{O_2} — O_2 的分压力；

$P_{O_2}^{ref}$ — O_2 的参考分压力；

a_c —阴极的传递系数；

$\eta_{ORR,1-2}$ —阴极过电位。

催化剂负载这个概念也时常在各种模型中被使用，它的意义是单位体积内催化剂的重量。与催化剂负载有关的参数有交叉频率和电极效率。电极效率描述的是电池工作中实际用到的电极的数量。在考虑交叉频率时要用到 Pt 粒子的表面积，这在式 (4.43) 已给出具体计算的方法。有效因子 E 也是对催化剂层建模时的一个重要参数，它的数值为实际反应速率与理想无损失时反应速率的比值，它可以用检测欧姆效应和传质效应。

4.5 流场板建模

当燃料电池的膜电极 (EMA) 被组装完成，就可以输入燃料完成一个简单燃料电池的功能。但是一般情况下，工作过程中的用电器的电压是一节电池无法提供的，这时就需要把多节膜电极串联起来，并且放入一个燃料电池堆中，这样可以方便加量的原料供应和更高的电压输出。在燃料电池堆中，每两个膜电极之间有一个双极板，双极板的两侧就是流场板。流场板的作用是给阳极供给氢气给阴极供给氧气，分隔膜电极，并且还有收集电堆产生的电流和控制燃料电池水平衡的作用。

燃料电池的体积绝大多数都是流场板占用的，因此当燃料电池被用作汽车发动机时，体积的缩小就是一个重要的研究课题。且流场板内部的流道会对气体的流速有影响，从而影响电池的工作性能。因此，流场板的建模很有意义。

4.5.1 流场板的材料

用于流场板制造的材料有很多种，但是最常被使用的还是石墨和不锈钢。同时，被较少使用过的材料是铝、钢、钛等。金属材料获得容易，适合批量生产，可满足产品的轻量化原则。但是金属材料有一个致命缺点就是化学性质不稳定，当流场板暴露于腐蚀性物质中时，就会发生化学反应，杂质的生成会影响到燃料电池的可靠性，解决这一问题的办法是在金属材料的标称涂上石墨作为涂层，这样可以解决上述问题。涂层的材料常要考虑如下问题：材料的耐腐蚀性；是否有微小裂口；膨胀系数差异。

一种新型的用于制造流场板的材料—石墨碳纤维复合材料，已经被研发出来。该种材料化学性质稳定，可以实现大批量生产。在研究类似的材料时，对材料的性能和工艺都要有所考虑。要考虑到材料的公差是否复合标准，还要考虑到是否会发生翘曲和蒙皮效应。同时还要对的材料物理特性考虑，在满足强度要求的前提下，应该尽量做到越轻盈越好。

作为发电元件的燃料电池，其导电性是流场板的一个最重要的参数。与双极板相接触的就是膜电极中的气体扩散层，两者之间的接触面会产生电阻。这种电阻与电堆的夹紧力有关，同时还有气体扩散层表面的性质有关。现给出由两种性质决定的接触电阻的表达式 R ，如下：

$$R = \frac{A_c K G^{D-1}}{\kappa L^D} \left[\frac{D}{(2-D) p} \right]^{\frac{D}{2}} \quad (4.47)$$

式中 R —接触电阻；

A_c —接触面的面积；

K —几何常数；

G —表面轮廓的形貌系数；

κ —接触面的有效电导率；

D —表面轮廓的分形系数。

L —扫描长度。

其中 κ 是两个表面的传导率共同决定的，其具体的表达式为：

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\kappa_1} + \frac{1}{\kappa_2} \right) \quad (4.48)$$

4.5.2 流场的设计

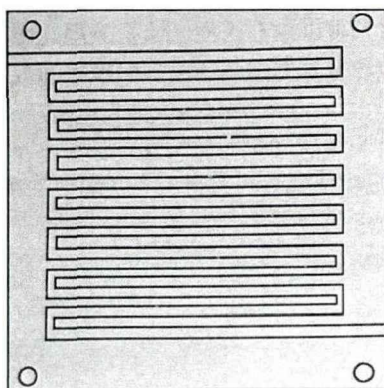
在流场板的设计中，应以尽可能的较少气体的压力损失为最重要的目标。用于流场板内部的流道就够常常被分为四种：蛇纹形、多重蛇纹形、平行式和交叉式。其具体结

构可见图 4.5。一些微型的燃料电池并不一定配有流场板，其氢气的传输是通过气体的扩散作用完成的。

蛇形流道是连续且弯曲的。其优点是不存在气体的停滞现象。缺点是因为流道过长，气体的动能会逐渐的消减，需要提供过量的气体以避免极化损失。多重流道的设计可以有效的减少压降的现象，可以节约用于输送过量压力的电能。同时此种设计可以更有效的排除阴极形成的水，不会造成水的滞留现象。

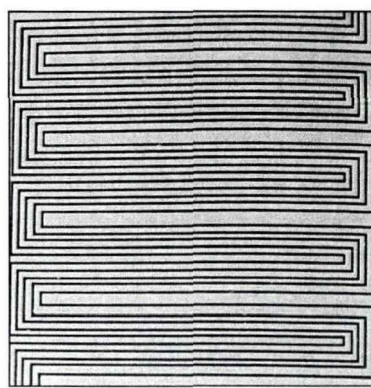
流场板流道中压力损失虽然增加了氢气循环的效率，但是通过过压力的输入，可以有效的排除生成的水。总压力由两部分组成，这两部分为反应生成的水蒸汽压力及反应气体的分压力。

交叉式流场板内部是不连续的，反应气体在流道内的流动是与电极互相平行的。这种流场板是完全闭合的，气体是通过压力作用使反应气到达电堆歧管，最后到达与之相连的流道中。这种设计优于传统的流场在于它可以强制的排除阴极的水，避免了阴极水淹的情况出现。



(a) 蛇纹形流场设计

(a) Serpentine flow field design



(b) 多重蛇纹形流场设计

(b) Multiple serpentine flow field design

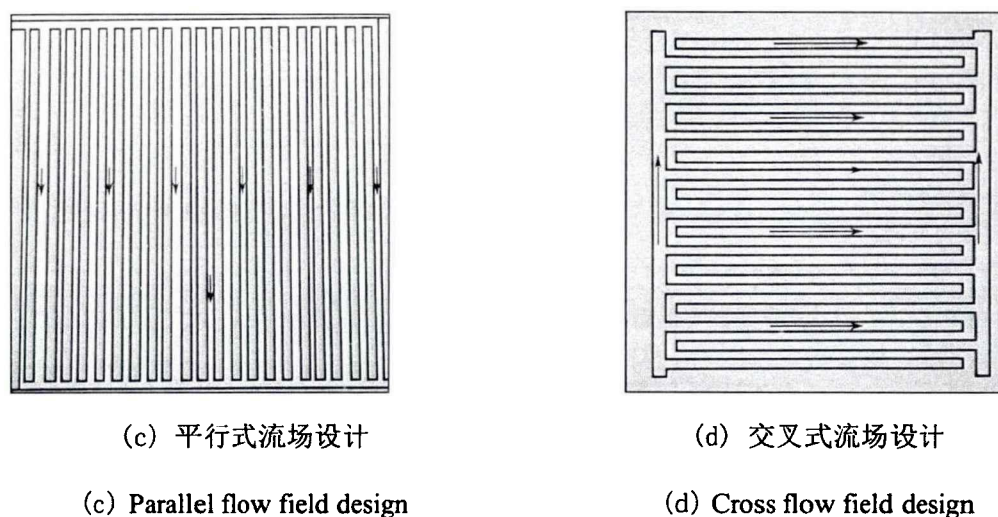


图 4.5 不同类型的流场设计

Fig.4.5 Different types of flow field design

4.5.3 流道的截面形状

流道的横截面形状也有变化。常见的形状有矩形、梯形、三角形和圆形。因为流道形状的不同，会造成电池性能的差异。比如说当有冷凝水流经流道时，如果流道的形状是圆形的，就会在圆形流道的下半圆底侧形成一层膜，如果流道的形状是锥形的，冷凝水就会形成小水珠，小水珠的形状和大小因流道内壁的性质不同而有所不同。燃料电池的体积不同，流道的尺寸也就不同，微型燃料电池和大型燃料电池之间的流道尺寸之间的差距较大，我们常见的用于生活中的燃料电池的尺寸约为 1mm。通过增宽流道的尺寸可以使燃料反应更充分，压降降低，阴极水淹现象得到解决，但是过高的流道宽度可能会影响到对 MEA 的支撑。通过增加相连流道之间的距离，可以一定程度上增加流场板的导电性，但是这样容易造成水的积聚，影响到电池的可靠性。

4.6 质子交换膜模型 MATLAB 仿真

表 4.6 质子交换膜模型常数

Table 4.6 Proton exchange membrane model constants

仿真时间	60s	交换膜密度	2000kg/m ³
法拉第常数	96485.33	膜的分子质量	1.1kg/mol

理想气体常数	8.31	水的摩尔质量	18e-3
外压	101325.01	氢气摩尔质量	1e-3
水的摩尔质量	18.02	氢气粘度	98.8e-7
氢气粘度	8.6e-6	氢气密度	972kg/m ³
空气粘度	8.6e-6	水的粘度	8.91e-4
质子扩散性	4.5e-5	膜厚度	0.00005cm
介质渗透率	1.8e-18	水流量	0
初始阴极水浓度	9.5	饱和度	0.02

利用本章所建立的数学模型和表 4.6 所提供的数据,进行了 matlab 仿真。可以得到图 4.9 到图 4.12 所示的质子交换膜厚度方向上的水浓度、温度、电势、压力的变化图。

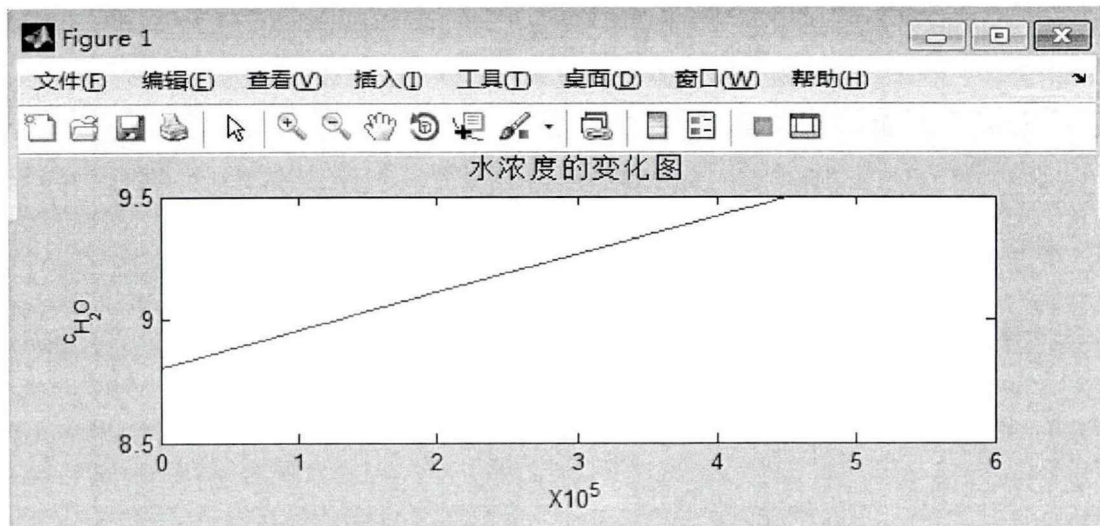


图 4.6 膜厚度方向上的水浓度变化图

Fig.4.6 Variation of water concentration in the direction of film thickness

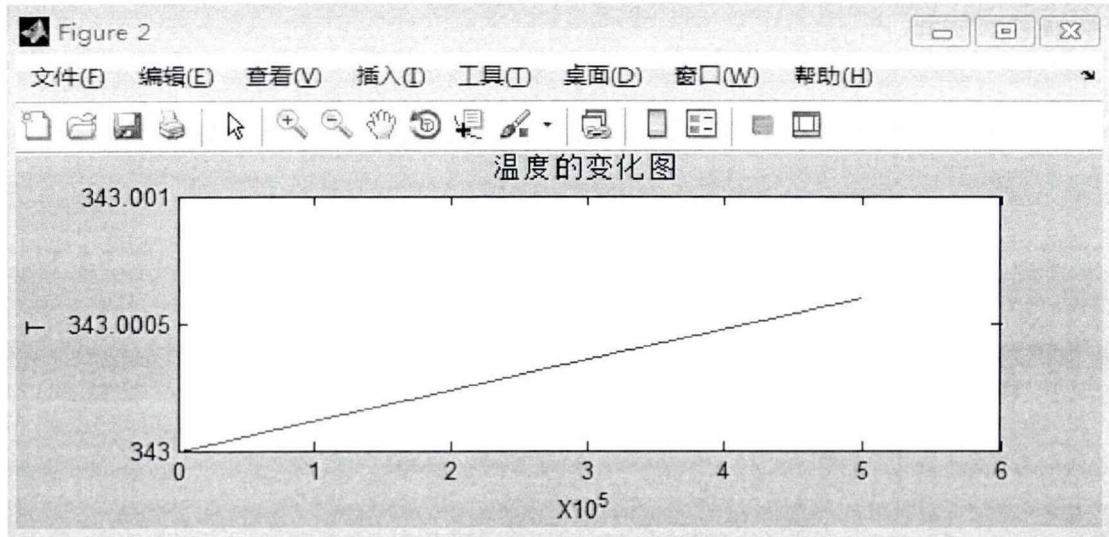


图 4.7 膜厚度方向上的温度变化图

Fig. 4.7 Temperature variation in the direction of film thickness

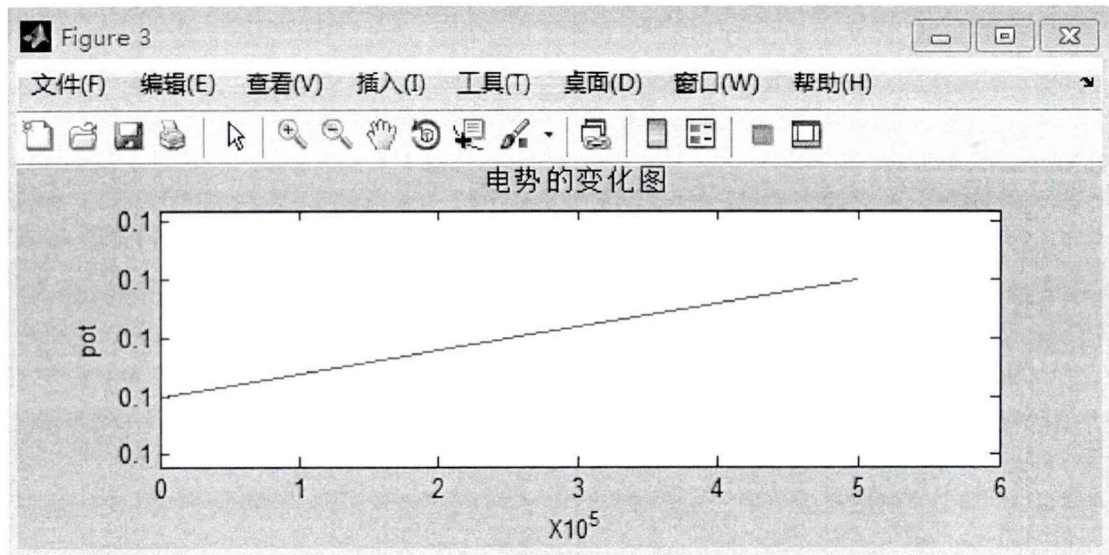


图 4.8 膜厚度方向上的电势变化图

Fig. 4.8 Potential variation in the direction of film thickness

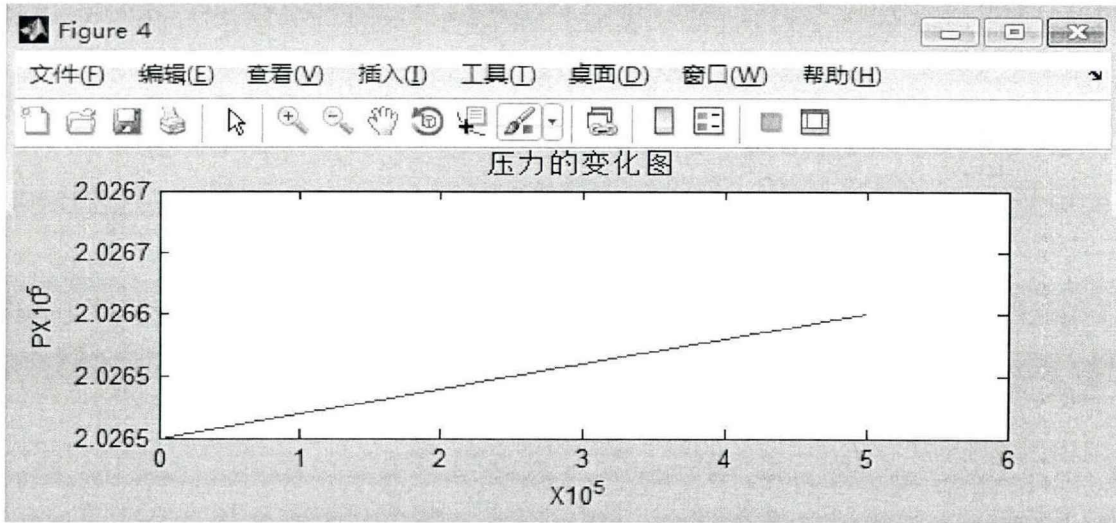


图 4.9 膜厚度方向上的压力变化图

Fig.4.9 Pressure variation in the direction of film thickness

如图 4.6 所示，在正极氧气与氢氧离子和抵达正极的电子共同生成了水，所以水的浓度有所升高，过高的水浓度可能会造成膜电极水淹，在建模时水浓度一般由经验公式给出。

在图 4.7 中，正极上所发生的化学反应放热，所以温度有所升高。燃料电池的工作环境为低热度环境，一般情况下在 333K-353K 之间工作，仿真结果满足该正常工况。

在图 4.8 中，电势基本上没有改变，可以看出质子交换膜只是起到传递质子的作用，对电势的影响并不大。

在图 4.9 中，压力在正极也有所增加，主要是由于温度升高，气体膨胀引起的，燃料电池要有一定抵抗压力冲击的能力。该数据位可靠性研究提供了数据上的依据。

本章小结

在本章中，对燃料电池的内部层进行了建模，并进行了 matlab 仿真。首先介绍了一些燃料电池建模中需要的基础知识。阐述了建模过程中遵循的一些基础步骤。对质子交换膜进行了物理描述。介绍了用于质子交换膜建模的不同类型的模型。具体介绍了膜的微观水摄取模型、扩散模型、液压模型和联合模型。根据已介绍的模型建立了膜的质量守恒模型、能量守恒模型和电荷守恒方程。并使用 MATLAB 对模型进行仿真，输出得到了膜在 x 方向上的水浓度、温度、压力和电势的分布图。使用 MATLAB 又建立了电堆的内部层温度的三维模型。又分别对气体扩散层、催化剂层、流场板进行了结构分析，介绍了各层建模的基础知识。对燃料电池中各层的可靠性分析提供了理论上的依据。

第五章 装配及密封可靠性

燃料电池的装配精度也影响着电池的可靠性。电池需要一定的压力才可以使其内部的各层紧密的构成一个整体，紧密的结合可以防止反应气体的泄漏，还会减少各层之间的接触电阻。一方面，如果压力达不到要求，电池的密封性就得不到保障，有可能引起气体的泄漏，电阻过大，甚至是电池内部的燃烧。另一方面，过大的压力会影响到气体扩散层的性质，影响气体流动，甚至会压坏膜电极。由于燃料电池的种类多种多样，每种电池内部各层的强度也不尽相同，所以说一个合理的压力对提高燃料电池的装配和密封可靠性有很大帮助。

5.1 螺栓预紧

对燃料电池堆进行预紧时最常使用的方式就是螺栓预紧。在燃料电池预紧方面的研究中，预紧压力是经常被考虑的一个参量，预紧扭矩却被常常忽略。预紧扭矩不仅与预紧压力有关，还与螺栓和螺母的材料和形状有关，同时还与螺栓座、螺纹数以及电堆的厚度和层数有关。当使用螺栓对电堆进行夹紧后，把各层的边缘部分看成支点，当承受外力时，电堆内各层间以该点承受扭矩。

当进行装配时，上紧的螺母会拉动螺栓使其长度减少，电堆被压紧。当使用最佳扭矩对电堆进行预紧后，电堆往往处在一个被压紧的状态，这就要求电池内的各层有一定的机械强度来满足这种压力。

5.2 双极板和气体扩散层之间的最佳预紧力

燃料电池内部各层的材料不尽相同，相邻两层的表面性质不同，导致各不同所需最佳预紧力也不相同。相比之下，高分子膜、催化剂层和气体扩散层被制作为一个MEA整体，三者之间的电阻受螺栓预紧的影响几乎可以忽略不计。同时因双极板和其他各层有相似的材料性质，所以它们之间的电阻也比较低。但是双极板与气体扩散层之间的性质不尽相同，受预紧力的影响显著。两接触层之间的差别列举如下：

- ① 双极板为硬材料，气体扩散层为软材料；
- ② 随压力增加，气体扩散层内孔隙率下降，渗透率会降低；
- ③ 同时双极板内流道受到阻塞。

在假定气体扩散层和流场板之间的接触表面是粗糙的，但不考虑摩擦力，且材料均匀。在预紧力的施加还没有超过材料的弹性极限的情况下，可以给出如下的压缩方程：

$$\alpha_{comp} = \frac{(3\pi)^{\frac{2}{3}}}{2} F^{\frac{2}{3}} (V_1 + V_2)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5.1)$$

$$V = \frac{(1-\nu^2)}{\pi E} \quad (5.2)$$

式中 α_{comp} 一总弹性压缩量（与受力方向平行）；

F 一作用力的和；

D 一接触球体的活化面直径；

ν 一泊松比；

E 一弹性模量。

随着预紧力的不断加大，气体扩散层被不断的压紧，其厚度不断的变薄。随之气体扩散层的电阻会减小，电导率也会随着增加。此现象是因被压缩的气体扩散层的孔隙率减小，从而传导距离减小造成的。

5.3 预紧层的螺栓刚度

在去顶燃料电池的理想预紧力之前，需要对堆结构内各层进行刚度的计算。其中包含内部层的压缩刚度和两层间的接触面刚度。如下图给出刚度计算时所需要使用到的燃料电池的尺寸定义：

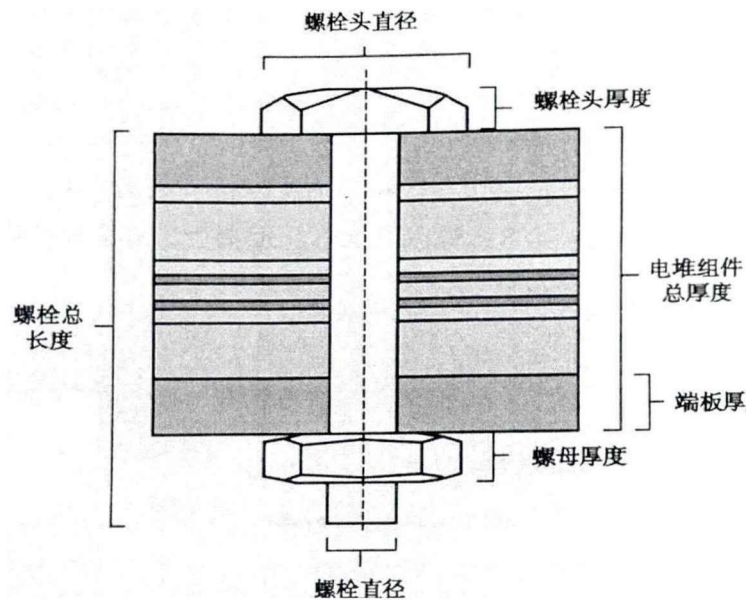


图 5.1 螺栓及电堆常用尺寸

Fig.5.1 Common dimensions of bolts and stacks

燃料电池中每一层的刚度可由下式给出：

$$k_{layer} = \frac{4h_{layer}}{\pi E_{mod} \left[d_{bolthead} \left(d_{bolthead} + 2 \frac{h_{stack}}{2} \cos \left(\frac{\alpha\pi}{180} \right) \right) - d_{bore}^2 \right]} \quad (5.3)$$

$$k_{layer} \approx \frac{4h_{layer}}{\pi E_{mod} \left[\left(D e_{seat} + \frac{0.2h_{stack}}{2} \right)^2 - d_{bore}^2 \right]} \quad (5.4)$$

式中 k_{layer} 一被计算层的刚度;

h_{layer} 一被计算层的厚度;

E_{mod} 一材料的弹性模量;

$d_{bolthead}$ 一螺栓头直径;

h_{stack} 一电堆组件总厚度;

α 一有效锥角;

$D e_{seat}$ 一螺栓底座外接圆直径;

d_{bore} 一内螺纹直径。

下面分别给出螺栓和螺母上的刚度计算公式。其中螺栓杆的拉伸刚度可由下式给出:

$$k_{boltshaft} = \frac{\pi \left(\frac{d_{bolt_dia}}{2} \right)^2 E_{bolt}}{L_{bolt}} \quad (5.5)$$

$$k_{boltshaft} \approx \frac{4 L_{bolt}}{\pi d_{bolt_dia}^2 L_{bolt}} \quad (5.6)$$

式中 d_{bolt_dia} 一螺栓直径;

E_{bolt} 一螺栓的弹性模量;

L_{bolt} 一螺栓长度。

螺栓头的剪切刚度由下式给出:

$$k_{bolthead} \approx \frac{\pi h_{bolthead} E_{bolt}}{(1 + \nu_{bolt}) \ln 2} \quad (5.7)$$

$$k_{bolthead} \approx \frac{1.5}{\pi d_{bolt_dia}} \quad (5.8)$$

式中 $h_{bolthead}$ —螺栓头的厚度；

E_{bolt} —螺栓弹性模量；

ν_{bolt} —泊松比。

其中，螺母的剪切刚度可由下式给出：

$$k_{nut} \approx \frac{\pi h_{nut} E_{bolt}}{(1 + \nu_{bolt}) \ln 2} \quad (5.9)$$

$$k_{bolthead} \approx \frac{1.8}{\pi d_{pitch}} \quad (5.10)$$

如果燃料电池内各层是关于中间层完全对称的，那么它的总刚度可以由下式给出：

$$k_{stack} = \frac{N}{2k_{endplate} + 2k_{gasket} + 2k_{contact} + 2k_{ffplate} + 2k_{GDL} + k_{mem}} \quad (5.11)$$

式中 N —电堆内螺栓的总数量。

螺栓的总刚度由两部分构成。一部分是轴的拉伸刚度，另外一部分是作用在螺母和螺栓头上的剪切刚度。所以螺栓的总刚度的表达式如下：

$$k_{bolt} = \frac{E_{bolt}}{k_{bolshaft} + k_{bolthead} + k_{nut}} \quad (5.12)$$

在需要输出更高的电压时，电堆的厚度就要有所增加，这时螺栓的长度也会增加，但是螺栓的刚度会减小。

综上所述，可得到总刚度表达式为：

$$k_{tot} = k_{bolt} + k_{stack} \quad (5.13)$$

5.4 拧紧扭矩

燃料电池堆内部超载刚度：

$$c_1 = \frac{1}{k_{bolt}} + \frac{1-n}{k_{stack}} \quad (5.14)$$

式中 n —操作力的执行系数，一般取 0.5。

燃料电池堆内部与其有关部分的刚度:

$$C_2 = \frac{k_{stack}}{n} \quad (5.15)$$

用于预紧时的操作力分量:

$$F_2 = \frac{F C_2}{(C_1 + C_2)} \quad (5.16)$$

式中 F —GDL 最佳预紧是所需的力。

螺栓座系数的计算公式为:

$$m_{seat1} = m_c \frac{D_{e_{seat}} + D_{i_{seat}}}{2} \quad (5.17)$$

式中 $D_{e_{seat}}$ —螺栓座外接圆直径;

$D_{i_{seat}}$ —螺栓座内接圆直径;

m_c —底座与螺母或螺栓头之间的摩擦系数。

堆装配时所需的力:

$$F_0 = q_a F + F_2 + F_{or} + 0.5 \quad (5.18)$$

式中 q_a —拧紧系数;

F_{or} —热损耗的连接所需的力。

验证模型所使用的电堆都是在实验室中进行工作, 温度假设为室温不变且燃料的供给为吸气式。所以有 $F_{or} = 0$ 。螺栓座所受的力矩由下式给出:

$$M_{seat} = m_{seat1} F_0 \quad (5.19)$$

拧紧扭矩为:

$$M = F_0 d_{pitch} M_{seat} \frac{\pi h r_{pitch} d_{pitch} m_i}{\pi d_{pitch} - th r_{pitch} m_i} \quad (5.20)$$

式中 F_0 —装配力;

d_{pitch} —螺纹中径;

thr_{pitch} —螺距;

m_i —螺纹摩擦系数，一般情况下取 0.15。

5.5 电堆装配可靠性 MATLAB 仿真

表 5.1 螺栓的物理参数

Table 5.1 Physical parameters of bolts

螺栓数量	4	螺栓孔间隙	5.232mm
螺栓的杨氏模量	200000N/mm	操作力系数	0.5
螺栓材料的泊松比	0.31	螺纹头面摩擦系数	0.15
抗拉弹性模量	210000Mpa	倒角	45°
厚度	4.826mm	紧固系数	0.5
螺纹根部直径	3.451mm	螺纹摩擦系数	0.15
螺距	1.058mm	抗拉弹性模量	2896Mpa
螺纹头厚度	5mm	螺纹中径	4.139mm
螺纹头直径	8mm	厚度	10mm
螺纹厚度	3mm	底座内径	5.232mm
螺纹长度	35mm	底座外径	7.925mm
螺栓孔到螺母之间的 长度	25.4mm		

表 5.2 密封圈的物理参数

Table 5.2 Physical parameters of sealing ring

抗拉弹性弹性模量	2Mpa
厚度	1mm
杨氏模量	100N/mm ²
泊松比	0.48

表 5.3 流场板的物理参数

Table 5.3 Physical parameters of flow field plates

抗拉弹性弹性模量	206000Mpa
厚度	0.5mm
杨氏模量	200000N/mm ²
泊松比	0.31

表 5.4 碳布的物理参数

Table 5.4 Physical parameters of carbon cloth

抗拉弹性弹性模量	2Mpa
厚度	0.4mm
杨氏模量	300N/mm ²
泊松比	0.4

表 5.5 膜的物理参数

Table 5.5 Physical parameters of films

抗拉弹性弹性模量	2Mpa
厚度	0.05mm
杨氏模量	236N/mm ²
泊松比	0.487

根据本章所建立的数学模型和表 5.1 至表 5.5 所给出的电堆内部各层的物理参数, 可以对该电堆进行最佳预紧力的计算。使用 MATLAB 可以得到如下表所示的仿真结果。

表 5.6 MATLAB 仿真结果

Table 5.6 MATLAB simulation results

总压力	310.82N
最佳预紧力	0.2567N.m

图 5.2 给出了不同预紧力下的燃料电池的极化特性曲线图。在图中不难看出当预紧力还不是很高的 0.20N.m 的情况下，特性曲线还没有达到稳态的要求。随着预紧力的不断增加，特性曲线也在不断增加。当预紧力达到 0.25N.m 时，该电池的预紧力为最佳预紧力，燃料电池在该预紧力下可处于最佳运行状态。随着预紧力的继续增大，极化特性曲线随其不断下降。

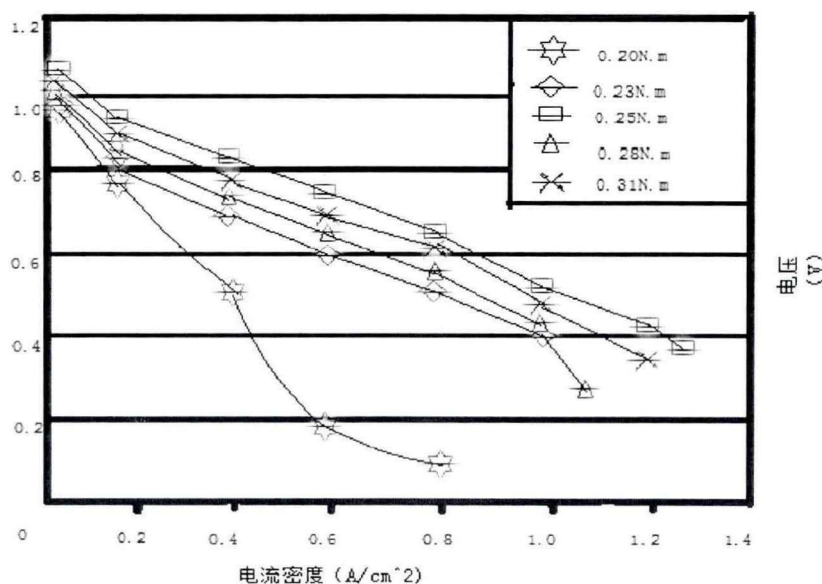


图 5.2 不同预紧力下的极化特征曲线

Fig.5.2 Polarization characteristic curve under different pretightening forces

对比图 5.2 的极化特性曲线图和表 5.6 所示的最佳预紧力的计算结果。当总压力达到 310.82N 时，该燃料电池获得最佳预紧力为 0.2567N.m。可以验证该计算结果的准确性，本章的电堆可靠性的数学模型合理。

本章小结

本节主要介绍了电堆的装配和密封可靠性问题，预紧压力和预紧扭矩对电堆可靠性的影响。介绍了用于电堆预紧是最常使用的螺栓预紧，并针对受预紧力影响最大的气体

扩散层和双极板之间的压缩方程，提出了最佳预紧力的公式。分析讨论了燃料电池内各层的刚度问题，给出总刚度的计算公式。给出总扭矩的计算公式。最后利用本章所建立的数学模型对某电堆进行仿真计算，所得结果与实际数据相符，验证了模型的正确性。

第六章 结论与展望

6.1 结论

本文在对燃料电池的内部结构有充分了解的情况下,阐述了电堆内部各层的可靠性问题,以及电堆的装配和运行可靠性问题。建立了电堆失效的故障树模型,同时对该故障树进行了定性和定量分析。又使用计算机仿真软件 MATLAB 对其内部层和装配问题进行仿真计算,同时对仿真结果进行了分析。通过研究,可以得到以下的结论:

(1)对电堆失效的故障树模型进行的定量分析,可以得到该电堆的可靠度为 96.67%,其可靠度较高。对关键重要度和概率重要度的分析可以得到电极水淹、气体流场堵水和膜水淹是造成电堆失效最主要的原因。

(2)对燃料电池的电堆内部各层建立了相应的数学模型,并且着重分析了质子交换膜的模型。得到了膜厚度方向上的水浓度、温度、电势、压力的变化趋势图。水浓度、温度和压力都有所增加,其中水浓度的变化主要是正极水的生成引起的,温度的变化因为正极为放热反应,压力的增加主要由温度的升高所导致。电势在膜的厚度方向上基本不发生改变。

(3)对该 60KW 燃料电池电堆的预紧建立了数学模型。使用 MATLAB 仿真计算得到了结果,当总压力为 310.82N 时可获得该电堆的最佳预紧力为 0.2567N·m。结合实验测得的不同预紧力下的极化特征曲线,验证了模型的合理性。

6.2 展望

由于笔者能力有限,燃料电池又是一个耦合的复杂系统,作者认为可以在以下几个方面对其进行更加深入的研究:

(1)在对电堆失效的故障树模型进行定量分析时,只是选择了一组实验数据。可以多方收集数据,提高结果的准确度。可以建立其他的底事件故障树,例如氢气泄露的故障树、动力不足的故障树等,进行更加全面的研究。

(2)在对燃料电池膜进行建模时,对水的浓度和温度的变化率进行了假设,将其设为零以便求解其他变量。为了解决更加复杂的问题,在这个问题上可以进一步分析。

(3)燃料电池的控制就是水热管理的控制,可对内部其他各层进行水和热的分析,推动燃料电池可靠性研究的进展。

参考文献

- [1] 沈春晖, 余昊. 车用质子交换膜燃料电池发动机关键技术研究进展[J]. 武汉理工大学学报, 2015, 37(02): 34-39.
- [2] 侯明, 衣宝廉. 燃料电池技术发展现状与展望[J]. 电化学, 2012, 18(01): 1-13.
- [3] 李建秋, 方川, 徐梁飞. 燃料电池汽车研究现状及发展[J]. 汽车安全与节能学报, 2014, 5(01): 17-29.
- [4] 王树英, 郑松林, 陈铁, 刘新田. 基于示范运行的燃料电池轿车可靠性分析[J]. 机械强度, 2014, 36(01): 51-56.
- [5] 李伟, 夏爱国, 何竣. 发动机研制中可靠性工作的总体思路和方法研究[J]. 航空工程进展, 2012, 3(01): 87-91.
- [6] 邵庆龙, 曹广益, 朱新坚. 质子交换膜燃料电池可靠性分析[J]. 能源技术, 2003, (04): 145-148+151.
- [7] 郭家兴, 朱新坚, 曹广益. 质子交换膜燃料电池故障诊断[J]. 电源技术, 2008, (08): 528-531.
- [8] 赵奕磊, 毛宗强, 奚树人, 吴中旺. 基于故障树模型的燃料电池安全性评价[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2006, (03): 425-428+433.
- [9] 孙明, 侯永平. 基于试验场道路试验的车用燃料电池故障分析[J]. 电子产品可靠性与环境试验, 2008, (03): 32-35.
- [10] Feng Luo, Mang mo, Juexiao Chen, et al. Faults Diagnosis Systems Development For Fuel Cell Vehicle. Proceedings of IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference 2008, 2008:1-4.
- [11] Hernandez Andres, Hissel Daniel, Outbib Rachid. Fuel cell fault diagnosis: A stochastic approach. Proceedings of IEEE International Symposium on Industrial Electronics 2006, 2006, 3:1984-1989
- [12] Di Penta Damiano, Bencherif Karim, Sorine Michel, et al. A reduced fuel cell stack model for control and fault diagnosis. Proceedings of the 1st European Fuel Cell Technology and Applications Conference 2005, 2005:85-86
- [13] Gebregergis Abraham, Pillay Pragasen, Rengaswemy Raghunathan. PEMFC fault diagnosis, modeling, and mitigation. Proceedings of IEEE Industry Applications Society Annual Meeting 2008, 2008:1-8
- [14] Hissel D, Pera M C, Kauffmann J M. Diagnosis of automotive fuel cell power generators. Journal of Power Sources, 2004:239-246
- [15] Ingimundarson Ari, Stefanopoulou Anna G, McKay Denise. A Model-based detection of hydrogen leaks in a fuel cell stack. Proceedings of IEEE Transactions on Control Systems Technology 2008, 2008:1004-1012
- [16] Liu Wei, Wang Xiaochun, George. Fault diagnosis of a PEM fuel cell system by SP model and on-line expert systems techniques. Proceedings of the IASTED International Conference on Modelling and Simulation 2003, 2003:188-191
- [17] Narjiss Abdellah, Depernet Daniel, Candusso Denis, et al. Online diagnosis of PEM fuel cell. 2008 13th International Power Electronics and Motion Control Conference, 2008:734-739

- [18] 张菊秀, 全书海, 王超. 信息融合在燃料电池传感器故障识别中的应用[J]. 武汉理工大学学报, 2006, (06):113-116.
- [19] 郭永晋, 孙丽萍. 基于矩阵的故障树分析方法[J]. 哈尔滨工程大学学报, 2016, 37(07):896-900.
- [20] 毕卫星, 陈建军. 一种改良的联合重要度算法[J]. 大连交通大学学报, 2009, 30(05):74-76.
- [21] 毕卫星, 郭成宇. 提高重要度的兼容性算法——联合关键重要度[J]. 大连交通大学学报, 2010, 31(05):79-81+85.
- [22] 姚成玉, 张荧驿, 王旭峰, 陈东宁. T-S 模糊故障树重要度分析方法[J]. 中国机械工程, 2011, 22(11):1261-1268.
- [23] Srinivasan S, Velez O A, Parthasarathy A, et al. High energy efficiency and high power density proton exchange membrane fuel cell: electrode kinetics and mass transport[J]. *Journey of Power Sources*, 1991, 36:299-310.
- [24] Kim J, Lee S M, Srinivasan S, et al. Modeling of exchange membrane fuel cell performance with an empirical [J]. *Electrochemical Society*, 1995, 142(8):2670-2674.
- [25] 刘鹤. 质子交换膜燃料电池的建模与仿真[D]. 华北电力大学, 2012.
- [26] Bernardi D M, Verbrugge M. W. Mathematical model of the solid polymer electrolyte fuel cell[J]. *Electrochemical Society*, 1992. 139:2477-2491
- [27] Springer T E, Zawodzinski T A, Gottesfeld S. Polymer electrolyte fuel cell[J]. *Electrochemical Society*, 1991, 138(8):2334-2342.
- [28] Springer T E, Wilson M S, Gottesfeld S. Modeling and experimental diagnostics in polymer electrolyte fuel cell[J]. *Electrochemical Society*, 1993, 140(12):3513-3524.
- [29] Verbrugge M W, H R F. Ion and solvent transport in ion-exchange membranes[J]. *Electrochemical Society*, 1990. 137(8):886-893.
- [30] Fuller T F, Newman. Water and thermal management in solid-polymer-electrolyte fuel cells[J]. *Journal of Electrochemical Society*, 1993, 140:1218-1225.
- [31] 葛善海, 衣宝廉, 徐洪峰. 质子交换膜燃料电池水传递模型[J]. 化工学报, 1999, (01):39-48.
- [32] Chaudhary S, Sachan V K, Bhattacharya P K. Two dimensional modeling of water uptake in proton exchange membrane fuel cell[J]. *International journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(31):17802-17818.
- [33] Dannenberg K, Ekdunge P K, Lindbergh G. Mathematical model of the PEMFC[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2000, 30(12):1377-1387.
- [34] 张亚. 不同工况下 PEM 燃料电池性能研究[D]. 南京航空航天大学, 2007.
- [35] Divisek J, Mosig J, Steffen B, et al. Proton exchange membrane fuel cell model PleNum Press[J]. NY, *Electrochemical Engineering and Energy*, 1995:187-196.
- [36] Dutta S, Shimpalee S, Van Zee J W. Three dimensional numerical simulation of straight channel PEM fuel cells[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2000, 30(2):135-146.
- [37] 胡桂林, 樊建人, 岑可法. 复杂流道质子交换膜燃料电池的三维数值分析[J]. 浙江大学学报(工学版), 2005, (07):1019-1024.
- [38] 郭玉宝, 朱红, 魏永生, 郭志军. 质子交换膜燃料电池三维稳态数值模拟[J]. 计算机与应用化

参考文献

学, 2014, 31(02):135-139.

致谢

转瞬之间，美好的两年研究生生涯已经接近尾声。在这两年之中不但收获了友情，还收获了爱情。在此向这美好的两年之中帮助过我的老师及朋友们表示感谢。

首先要感谢我的指导教师赵永胜教授。在老师的帮助与指点之下，我顺利的完成了毕业论文的撰写工作。赵老师在平时的工作中认真严谨，在日常生活中又和蔼可亲。在学校是我们的好老师，在生活中又是我们的好朋友。在论文的写作过程中，赵老师总是能认真且耐心的解答我的一个个学术问题，这对我能够顺利完成书写至关重要。在此，向我最敬爱的赵老师表示最由衷的感谢。

除此之外还要感谢我的企业导师苗相东老师，让我在懂得原理的前提下，加强了对知识的进一步理解。在企业中学到了许多课本上学不到的知识。还要感谢专家组老师们对我的论文提出的宝贵意见。还有我的同门好哥们段道申，两个人一同在学术的道路上进行探索。还有我的女朋友，在我上自习的时候相伴左右。

感谢父母及亲人对我研究生生活经济和精神上的关照。你们永远是最坚强的后盾。

两年的研究生生活虽然美好，还是要跨入社会，开始新的人生篇章。在此预祝我的师弟师妹们在学校活出真我，勿负芳华。