

文章编号:1005-4642(2021)10-0019-04

## 燃料电池极化特性曲线分析及其在实验教学中的改进

刘安平, 杨东侠, 张选梅, 韩 忠, 郭莉杰, 徐巧英

(重庆大学 物理国家级实验教学示范中心, 重庆 401331)

**摘 要:**质子交换膜燃料电池是一种极具前景的清洁能源. 本文介绍了质子交换膜燃料电池的工作原理和经典极化特性曲线, 分析了实验教学中非理想极化特性曲线的成因, 并提出了在实际教学中的改进方案. 通过燃料电池极化特性曲线的学习, 可以帮助学生理解燃料电池的工作机制, 了解能源方向的前沿技术.

**关键词:**质子交换膜燃料电池; 极化特性曲线; 实验教学设计

**中图分类号:** TM911.4

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.19655/j.cnki.1005-4642.2021.10.003

20 世纪 60 年代, 通用电气公司为美国国家航空航天局首架载人太空船设计了质子交换膜(Proton exchange membrane, PEM)燃料电池. PEM 燃料电池具有发电效率高、零排放、无噪音、低温快速启动、体型紧凑而且不使用腐蚀性的液态电解质等优点<sup>[1-2]</sup>, 因此是一种具有广泛应用前景的清洁能源装置. 近年来, 随着能源问题与环境问题的日渐重要, PEM 燃料电池正逐渐应用于汽车及其他可移动设备的电源<sup>[3-5]</sup>. 最初研制的 PEM 燃料电池寿命较短, 只有几百小时, 近年来燃料电池的使用寿命有了显著提高, 从而使得其在未来有较大的应用空间. 在实验教学中, 学习 PEM 燃料电池的原理并通过测定极化特性曲线来分析其性能, 对学生了解该实验原理和问题探究以及改进实验教学具有重要意义<sup>[6]</sup>.

H<sup>+</sup> 经过质子交换膜从阳极到达阴极, 从而形成电流向外输出电能.

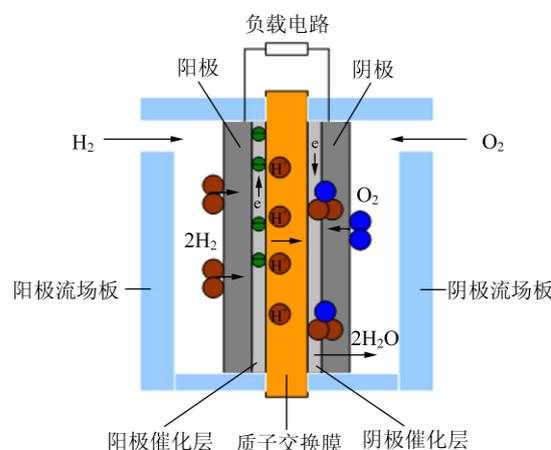


图 1 质子交换膜燃料电池的结构

### 1 PEM 燃料电池的工作原理

PEM 燃料电池的结构如图 1 所示. 在工作时, 以 H<sub>2</sub> 作为燃料, 以 O<sub>2</sub> 作为氧化剂, 在催化剂作用下发生如下反应: 阳极  $H_2 = 2H^+ + 2e^-$ , 阴极  $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ , 总反应为



式中  $\Delta H$  表示焓变.

阳极产生的电子经外电路到达阴极, 同时

### 2 极化特性曲线的理论分析

经典的 PEM 燃料电池的极化特性曲线如图 2 所示. 随着电流从 0 逐渐增大, 该曲线可分为 4 个部分, 分别是开路电压点、电化学极化区、欧姆极化区和浓差极化区. 下面将从理论出发分别说明这 4 个部分的成因, 并根据理论分析给出拟合公式.

收稿日期: 2021-06-09; 修改日期: 2021-08-20

基金项目: 高等学校教学研究项目(No. DJZW201935xn); 重庆市高等教育教学改革研究重点项目(No. 212005); 重庆大学本科实验教学改革项目(No. 2020S38)

作者简介: 刘安平(1979—), 男, 江西丰城人, 重庆大学物理国家级实验教学示范中心副教授, 博士, 从事近代物理实验教学. E-mail: 445307895@qq.com



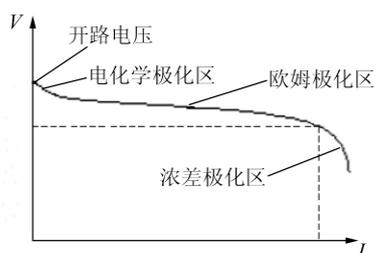


图 2 燃料电池的极化特性曲线示意图

## 2.1 开路电压

理论开路电压可从反应焓变出发进行讨论,对于 PEM 燃料电池发生式(1)的反应,放出的能量转化为有用功的部分由吉布斯自由能表示:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

其中,  $T$  为热力学温度,  $\Delta S$  为系统熵变。有用功等于电流与电压的乘积,因此有:  $\Delta G = -nFE_r$ , 即可得电动势为

$$E_r = -\frac{\Delta G}{nF}, \quad (2)$$

式中,  $E_r$  为理论电动势,  $n$  为反应转移电子数,  $F$  为法拉第常量。

将 1 mol  $H_2$  反应产生的自由能和转移电子数代入上式,在室温条件下(25 °C),不难算出  $E_r = 1.23$  V。

在实际实验中,电池内部存在燃料穿透(指 1 个氢分子从阳极通过电解质渗透到阴极,在阳极与氧分子发生反应)和局部内部短路(指 2 个电子从阳极经过电介质传导到阴极),这 2 种情况都会使反应原料无法被充分利用,即“浪费电子”,因此实际实验中电池的开路电压往往不高于 1.0 V。

## 2.2 电化学极化区

随着电流从 0 增大,输出电压有一段下降较快,其原因是电极表面的反应速度有限,有电流输出时,电极表面的带电状态改变,驱动电子输出阳极或输入阴极时,产生的部分电压会被损耗掉,这一区间被称为电化学极化区。

1905 年, Tafel 通过实验得到电化学极化引起的电压变化表达式

$$\Delta V_{\text{act}} = A \ln \left( \frac{i}{i_0} \right), \quad (3)$$

式中,  $i$  为电流密度,  $i_0$  为交换电流密度,即电极动态平衡时双向反应的电流密度,可以用于描述电极表面的“活跃”程度。

1976 年, McDougall 指出对于氢气燃料电池

中单个分子反应传输 2 个电子的情况,式(3)中的系数为

$$A = \frac{RT}{2\alpha F},$$

其中,  $R$  为气体常量,  $\alpha$  为电荷传输系数。则有:

$$\Delta V_{\text{act}} = \frac{RT}{2\alpha F} \ln \left( \frac{i}{i_0} \right). \quad (4)$$

在电化学极化区的电压降由式(4)给出,虽然该公式是经验公式,但其理论上是可以推导的<sup>[7]</sup>。

## 2.3 欧姆极化区

在欧姆极化区,电压的减小量与电流的增长量成正比,这一效果可等效为电池内阻  $r$  的影响,因此在这一段的拟合曲线公式为:  $\Delta V = -\Delta ir$ 。此时影响曲线的主要因素是电池内阻,而电池的电阻由电池组成器件的内阻和电解质中离子流动时的电阻组成<sup>[8]</sup>,要减小这些影响可以选用电阻小的材料。此外电解质的流动主要受电池结构的影响,因此电池的设计也是应当考虑的因素。

## 2.4 浓差极化区

在浓差极化区,电压的下降主要由于反应物被快速消耗,此时反应气体的压力会下降<sup>[9-10]</sup>,  $H_2$  压力改变带来的电压变化为

$$\Delta V_{\text{act}} = \frac{RT}{2\alpha F} \ln \left( \frac{p_1}{p_2} \right), \quad (5)$$

其中,  $p_1$  为反应区气体压力,  $p_2$  为  $H_2$  分压。引入极限电流密度  $i_1$ ,即燃料消耗速度和最大供应速度相等,气体压力为 0 时的电流。此时分压为

$$p_2 = p_1 \left( 1 - \frac{i}{i_1} \right),$$

则有:

$$\Delta V_{\text{act}} = -\frac{RT}{2\alpha F} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_1} \right). \quad (6)$$

当选择合适参量时,该式可以很好地拟合曲线的浓差极化区。但由于其假设条件过于理想,因此具有较大的局限性,在实际应用时往往使用经验公式:

$$\Delta V_{\text{act}} = me^{ni}, \quad (7)$$

其中,  $m$  为实验数据拟合系数。

## 3 极化特性曲线的实验测定

在实验教学中,采用图 3 的燃料电池综合实验仪进行实验,其能量转化过程为:光能  $\xrightarrow{\text{电池}}$  电能  $\xrightarrow{\text{电解池}}$  氢能(能量储存)  $\xrightarrow{\text{燃料电池}}$  电能。

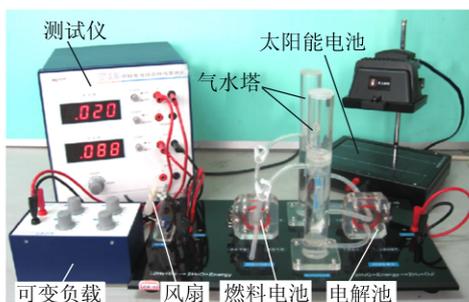


图 3 燃料电池实验仪

在实际操作中,燃料电池的出水口打开保持水平平衡,打开电源使电解电流为 300 mA 至稳定后给燃料电池加可变负载,从大到小调节负载,使电压逐渐降低,记录电压和电流的变化并作图,画出燃料电池的极化特性曲线.通过实验得到的数据结果如表 1 所示,极化特性曲线如图 4 所示.

表 1 燃料电池的输出

V/V	I/mA	V/V	I/mA	V/V	I/mA
1.00	0	0.80	41.7	0.52	135.7
0.96	0.9	0.75	66.9	0.44	154.0
0.95	1.5	0.70	88.0	0.35	173.6
0.90	6.0	0.65	103.8	0.29	187.1
0.85	19.2	0.60	116.1	0.24	197.6

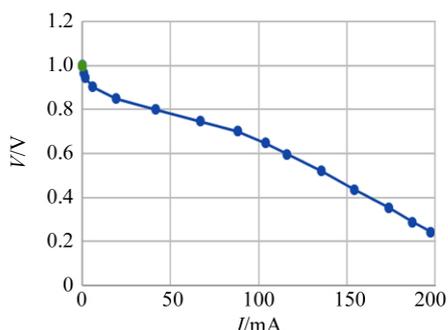


图 4 实验测得燃料电池的极化特性曲线

实验结果与理论曲线(图 2)的出入过大,教学中不利于学生直观理解该曲线的性质,因此在实验内容方面需要改进.

#### 4 在教学中的改进

理论分析可以得到燃料电池的极化特性曲线近似拟合公式为

$$V = E - \frac{RT}{2\alpha F} \ln \left( \frac{i}{i_0} \right) - ir - mc^{n_i}, \quad (8)$$

该式中的 4 项分别对应极化曲线的 4 个部分.根据式(8)探究实验结果的成因,并给出改进方案.

通过对比图 4 和图 2 发现,在图 4 中开路电压和电化学极化区与图 2 无显著差异.但与图 2 相比,图 4 中欧姆极化区电压随电流的增长下降过快.据此假设实验时对应式(8)第 3 项中  $r$  较大,导致浓差极化区起点的电流较大、电压较小,现象较难观测.

从能量守恒的角度出发,当实验系统中作为系统能量输入的电解电流越大,其能量输出(即燃料电池的短路电流)越大,浓差极化区起点对应的电流也越大.因此可以适当减小电解电流,分别作出不同电解电流下的燃料电池极化特性曲线.

测出当电解电流取 180 mA 和 100 mA 时燃料电池的输出并作出极化特性曲线,与电解电流为 300 mA 的数据进行对比,结果如图 5 所示.

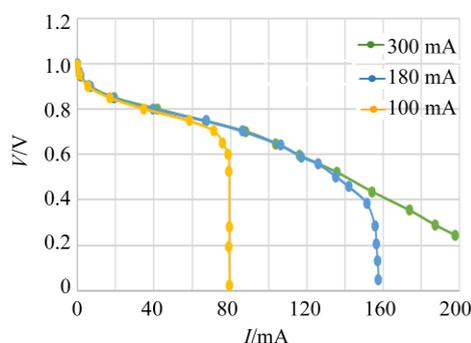


图 5 不同电解电流下燃料电池的极化特性曲线

从图 5 可以看出随着电解电流减小,曲线的形状逐渐接近理论情况,当电解电流为 100 mA 时现象最明显.电解电流为 180 mA 和 100 mA 对应的曲线在开路电压、电化学极化区和欧姆极化区与电解电流为 300 mA 对应的曲线重合.在欧姆极化区中 3 条曲线斜率相等,验证了上文  $r$  过大导致曲线偏差的假设.教学中改进方案:

1) 将实验分为基础实验和研究性实验内容.

a. 基础实验:电解电流取较小值,让学生学习电化学极化、欧姆极化和浓差极化等知识.

b. 研究性实验:测量大电解电流下的极化特性曲线,研究实验曲线偏离理论曲线的原因.学生自主完成实验,培养基本科研能力.

2) 避免长时间使用燃料电池,在实验结束后及时关闭,并在燃料电池的寿命结束时及时更换.

改进方案 1) 可以使学生更好地理解燃料电池

池极化特性曲线,并更直观地理解曲线的拟合公式。但要注意,实验过程中负载阻值较低(即电流较大)时,负载变化引起的输出电压变化更大,等待其恢复稳定需要较长时间,在学时有限的情况下不宜重复做太多组实验,需合理设计实验内容。此外,从图 5 可知随着电解电流的减小,浓差极化区对应的电流也随之减小,当电解电流的值小于某特定值时,将很难观测到燃料电池的输出,因此学生在预习中设计实验时还要注意选择合适的电解电流。

对于方案 2),经过 2.3 的探讨,得知  $r$  的大小主要来自电极的阻值和电解质中离子流动的电阻阻值,因此需要优化实验设备,选择电阻小的燃料电池材料。

## 5 结束语

燃料电池为现代物理研究中的新型能源,具有广泛的应用前景和实用价值。本文开展了燃料电池极化特性曲线的理论分析和实验验证的研究,并提出了在实际实验教学中可采取的改进方案。在实际教学中进行梯度化的实验内容,有助于拔尖创新人才的培养。

## 参考文献:

[1] Tahsini A M. Proton exchange membrane fuel cells: Geometric scaling and similarity conditions

[J]. Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 2020,38(4):880-886.

[2] Chuang P Y A, Rahman M A, Mojica F, et al. The interactive effect of heat and mass transport on water condensation in the gas diffusion layer of a proton exchange membrane fuel cell [J]. Journal of Power Sources, 2020,480:229121.

[3] 詹姆斯·拉米尼,安德鲁·迪克斯. 燃料电池系统——原理·设计·应用(原书第 2 版)[M]. 朱红,衣宝廉,译. 北京:科学出版社,2006:38-48.

[4] 何祖杨,陈秋兴,张文涛,等. 质子交换膜燃料电池的研究进展[J]. 广州航海学院学报,2019,27(3):62-65.

[5] 叶倩文. 固体氧化物燃料电池的故障预测[D]. 成都:电子科技大学,2017.

[6] 荣新,李智,张朝晖. 高校物理实验教学的比较研究[J]. 物理实验,2020,40(11):22-26.

[7] 翟双,周苏,孙澎涛. 质子交换膜燃料电池仿真方法及若干现象研究[M]. 上海:同济大学出版社,2018:3-12.

[8] 张雪霞,蒋宇,孙腾飞,等. 质子交换膜燃料电池水淹和膜干故障诊断研究综述[J]. 西南交通大学学报,2020,55(4):828-838.

[9] 张选高,王晓晨. PEM 燃料电池稳定运行的工作条件分析[J]. 船电技术,2019,39(11):43-47.

[10] 白世杰,刘永峰,裴普成,等. 阳极压力降对质子交换膜燃料电池性能的影响[J]. 电源技术,2019,43(5):801-804.

# Analysis of the polarization characteristic curve of fuel cell and its improvement in teaching

LIU An-ping, YANG Dong-xia, ZHANG Xuan-mei,  
HAN Zhong, GUO Li-jie, XU Qiao-ying

(National Demonstration Center For Experimental Physics Education,  
Chongqing University, Chongqing 401331, China)

**Abstract:** Proton exchange membrane fuel cell is a promising clean energy. The working principle and classical polarization characteristic curves of proton exchange membrane fuel cell were introduced in this paper. The cause of non-ideal polarization characteristic curve in experimental teaching was analyzed, and the improvement plan in practical teaching was put forward. This study could help students understand the working mechanism of fuel cell and understand the cutting-edge technology in the direction of energy.

**Key words:** proton exchange membrane fuel cells; polarization characteristics curve; experimental teaching design

[责任编辑:任德香]