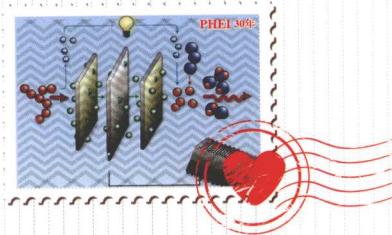




质子交换膜燃料电池建模与MATLAB仿真

PEM Fuel Cell Modeling and Simulation Using MATLAB

【美】Colleen Spiegel 著
张新丰 张智明 译
章桐 周苏 审校



电子工业出版社
PUBLISHING HOUSE OF ELECTRONICS INDUSTRY
<http://www.phei.com.cn>

TM911.48
06

• 013032373

质子交换膜燃料电池建模与 MATLAB 仿真

PEM Fuel Cell Modeling and Simulation Using MATLAB

[美] Colleen Spiegel 著

张新丰 张智明 译
章桐 周苏 审校



TM911.48

06

电子工业出版社

Publishing House of Electronics Industry

北京 • BEIJING



北航

C1640970

内 容 简 介

本书阐述了质子交换膜燃料电池建模与仿真的基本方法。首先介绍了与质子交换膜燃料电池相关的热力学和电化学基础知识，然后系统地介绍了质子交换膜燃料电池内部电荷传输、质量传输及热能传输的基本原理和守恒方程，分别针对质子交换膜、催化剂层、气体扩散层、流场板进行建模和仿真计算；然后以微型燃料电池、燃料电池电堆及辅助系统为主要内容进行建模，最后讲述模型的验证方法。本书以最经典的热力学及流体力学理论为建模依据，基础性很强；同时又以目前现有的燃料电池科学研究成果作为对比，具有一定的前瞻性。

本书可作为高等院校燃料电池专业或相关专业的本科生及研究生教材，也可作为致力于质子交换膜燃料电池设计的工程师、以质子交换膜燃料电池及燃料电池汽车为研究方向的在校研究生和教师的入门读物，还可以作为对质子交换膜燃料电池感兴趣的设计人员的参考书籍。

未经许可，不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。
版权所有，侵权必究。

PEM Fuel Cell Modeling and Simulation Using MATLAB, 1

Colleen Spiegel

ISBN:978-0-12-374259-9

Copyright ©2010 by Elsevier. All rights reserved.

Authorized Simplified Chinese translation edition published by the Proprietor.

Copyright ©2013 by Elsevier (Singapore) Pte Ltd. All rights reserved.

Published in China by Publishing House of Electronics Industry under special arrangement with Elsevier (Singapore) Pte Ltd. This edition is authorized for sale in China Mainland. Unauthorized export of this edition is a violation of Copyright Act. Violation of this Law is subject to Civil and Criminal Penalties.

本书简体中文版由 Elsevier (Singapore) Pte Ltd. 授予电子工业出版社在中国大陆发行与销售。未经许可之出口，视为违反著作权法，将受法律之制裁。

本书封底贴有 Elsevier 公司防伪标签，无标签者不得销售。

版权贸易合同登记号 图字：01-2012-7678

图书在版编目（CIP）数据

质子交换膜燃料电池建模与 MATLAB 仿真 / (美) 施皮格尔 (Spiegel,C.) 著；张新丰，张智明译. —北京：
电子工业出版社，2013.4

书名原文： PEM Fuel Cell Modeling and Simulation Using MATLAB

ISBN 978-7-121-19816-8

I . ①质… II . ①施… ②张… ③张… III. ①质子交换膜燃料电池—研究 IV. ①TM911.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2013）第 048270 号

策划编辑：陈韦凯

责任编辑：毕军志

印 刷：三河市鑫金马印装有限公司

装 订：三河市鑫金马印装有限公司

出版发行：电子工业出版社

北京市海淀区万寿路 173 信箱 邮编 100036

开 本：787×1 092 1/16 印张：21.25 字数：544 千字

印 次：2013 年 4 月第 1 次印刷

印 数：2 500 册 定价：59.00 元

凡所购买电子工业出版社图书有缺损问题，请向购买书店调换。若书店售缺，请与本社发行部联系，联系及邮购电话：(010) 88254888。

质量投诉请发邮件至 zlts@phei.com.cn，盗版侵权举报请发邮件至 dbqq@phei.com.cn。

服务热线：(010) 88258888。

译 者 序

一年前在开设研究生英语选修课程《车用燃料电池系统建模、仿真与控制基础》时，查阅了许多外文书籍，我看到这本书，就觉得非常适合刚入门的研究生使用；又因为国内介绍质子交换膜燃料电池的书籍大都以原理和结构介绍为主，专注于建模和数值分析的实在不多，故此打算把这本书翻译出来，给国内有此需要的读者提供参考。

然而自己在燃料电池这方面的知识和水平实在有限，译稿零零碎碎地翻一翻、停一停，又想如此拙劣的作品若要出版，一则让读者浪费时间；二则流为“泥沙”，必然被淘汰。因此犹豫再三，将手稿搁在案边，一搁就是一年。一天偶然读到某期《水木清华》校友月刊上载文，姚期智（计算机科学家，图灵奖获得者）以亲身经历娓娓讲述科学的研究者的气质，他以高纳德（Donald Ervin Knuth，计算机科学家，图灵奖获得者，音译应该翻译成唐纳德·克努斯）和乌尔曼（Jeff Ulman，数学家）等自己以前同事的故事来启示学生如何学习及开展研究。高纳德以毕生精力，执著地写完《编程的艺术》（*The art of programming*），他对程序的热爱和迷恋以至追求尽善尽美的事迹无疑是对专注精神的最好示范。由于不满意当时排版的粗糙和字体的拙劣，从书籍出版所需的排版软件到印刷字体，都自己从头编写。试想七卷三千多页的手稿（据说都是“蝇头小字”），单是撰写就要花费数年时间吧？我想只有那种“关在无窗的小阁楼里，一个下午搞定三四十页论文……”，“为了不受外界干扰，从1990年起就停用了电子邮件以专心撰写余下的四卷……”的专注精神才有可能完成；姚期智引用了后者两句富有哲理的话：聪明人不值钱，一毛钱可以买一打儿，重要的是能对他人有影响（Smart people are dime a dozen, what you want is impact）。如果书的题材足够好，那么写得差一点也不要紧（If it is worth writing, it is worth writing bad）。正是乌尔曼的自信和高纳德的专注鼓励我坚持下来，张智明博士的加入也加快了本书的翻译工作，他在法国期间一直从事质子交换膜燃料电池力学建模和优化方面的工作。即使此书瑕疵百出、漏洞满地，还是要尽快与读者见面，也希望读者给予批评指正。

本书以燃料电池热力学（第2章）和电化学（第3章）为基础知识，以电荷传输（第4章）、质量传输（第5章）、热传输（第6章）中的守恒方程为基本原理，分别针对质子交换膜（第7章）、气体扩散层（第8章）、催化剂层（第9章）、流场板（第10章）、微型燃料电池（第11章）、燃料电池堆（第12章）进行建模，第13章介绍燃料电池系统设计，第14章讲述模型的验证方法。

本书对模型采用的数字仿真基于MATLAB仿真的m语言实现的。由于本书介绍质子交换膜燃料电池建模的基础知识，与实际的工程模型有一定距离；又因为m语言简洁、灵活，我想这也是原著者采用它的原因。事实上，目前还有一些基于Simulink的商业化的燃料电池系统建模软件包，如Thermolib等，读者也可以参照对比，或进行系统设计仿真。

最后感谢母校清华大学和导师连小珉教授给予的教诲，他们还是时刻影响着我；感谢同济大学新能源汽车工程中心给予的工作环境，让我能专注于车用新能源技术特别是质子交换膜燃料电池的研究领域。

本书主要由张新丰和张智明翻译，由章桐教授和周苏教授负责审校；另外，丁琛、杨瑞、陈勐、周拓、马骏森、赵莹也参与了部分翻译工作。

本书在翻译过程中难免会有不足，欢迎读者批评指正或来信交流，译者联系方式如下：
zhangxinfeng@tongji.edu.cn。

张新丰
2013年2月

目 录

第 1 章 燃料电池简介.....	(1)
1.1 引言	(1)
1.2 什么是 PEM 燃料电池.....	(2)
1.3 为什么需要燃料电池.....	(3)
1.3.1 便携式电源	(4)
1.3.2 交通运输	(4)
1.3.3 固定式电站	(4)
1.4 燃料电池的发展史.....	(4)
1.5 文献中的燃料电池数学模型.....	(6)
1.6 燃料电池数学建模的基本步骤.....	(8)
本章小结	(10)
思考题	(10)
尾注	(10)
参考文献	(11)
第 2 章 燃料电池热力学.....	(12)
2.1 引言	(12)
2.2 焓	(12)
2.3 比热容	(14)
2.4 熵	(21)
2.5 化学反应中的自由能变化	(25)
2.6 燃料电池可逆电压和净输出电压	(33)
2.7 燃料电池的理论效率	(34)
本章小结	(35)
思考题	(35)
尾注	(36)
参考文献	(37)
第 3 章 燃料电池电化学.....	(38)
3.1 引言	(38)
3.2 基本的电化学动力学概念	(38)
3.3 电荷传输	(39)
3.4 电荷传输反应	(41)
3.5 电极动力学	(42)
3.5.1 反应速率因素与活化能	(42)
3.5.2 巴尔特-沃尔默方程	(44)
3.6 电压损失	(49)
3.7 内部电流和渗透电流	(56)

本章小结	(56)
思考题	(57)
尾注	(57)
参考文献	(58)
第4章 燃料电池电荷传输	(60)
4.1 引言	(60)
4.2 欧姆极化损失	(60)
4.3 金属的电子导电性	(68)
4.4 聚合物电解质的离子导电性	(68)
本章小结	(73)
思考题	(73)
尾注	(74)
参考文献	(74)
第5章 燃料电池质量传输	(75)
5.1 引言	(75)
5.2 燃料电池内部的质量守恒	(75)
5.2.1 质子交换膜燃料电池入口处流量关系	(77)
5.2.2 质子交换膜燃料电池出口处流量关系	(77)
5.2.3 液体、水蒸气流量及其余量	(78)
5.3 流道和电极之间的质量对流传输	(83)
5.4 电极中的质量扩散传输	(84)
5.5 流场中的质量对流传输	(87)
5.6 其他文献中的质量传输方程	(92)
5.6.1 菲克扩散定律	(92)
5.6.2 史蒂芬-麦克斯韦方程	(92)
5.6.3 尘气模型	(93)
本章小结	(94)
思考题	(95)
参考文献	(95)
第6章 燃料电池热传输	(97)
6.1 引言	(97)
6.2 热传输基本原理	(98)
6.3 燃料电池能量守恒	(100)
6.3.1 总体能量守恒过程	(100)
6.3.2 燃料电池电堆的能量守恒	(101)
6.3.3 燃料电池系统的能量守恒	(102)
6.3.4 节点网络	(105)
6.3.5 平面中的瞬态传热 ^[6]	(105)
6.3.6 单电池层间的能量守恒	(109)

6.4 燃料电池的热管理	(120)
6.4.1 空气冷却	(120)
6.4.2 边缘冷却	(123)
本章小结	(123)
思考题	(124)
尾注	(124)
参考文献	(125)
第7章 质子交换膜建模	(127)
7.1 引言	(127)
7.2 质子交换膜的物理描述	(128)
7.3 不同种类的模型	(129)
7.3.1 微观和物理模型	(130)
7.3.2 扩散模型	(130)
7.3.3 稀薄溶液理论	(131)
7.3.4 浓缩溶液理论	(131)
7.3.5 膜的水含量	(132)
7.3.6 液压模型	(132)
7.3.7 联合模型	(133)
7.4 质子交换膜建模案例	(133)
7.4.1 质量和组分守恒	(134)
7.4.2 动量方程	(136)
7.4.3 能量守恒方程	(136)
7.4.4 离子传输方程	(137)
7.4.5 界面的水活性	(137)
7.4.6 膜内水活性	(137)
本章小结	(145)
思考题	(145)
尾注	(146)
参考文献	(146)
第8章 气体扩散层建模	(149)
8.1 引言	(149)
8.2 气体扩散层的物理描述	(150)
8.3 多孔介质建模基础	(151)
8.3.1 孔结构	(151)
8.3.2 流体特性	(151)
8.3.3 毛细管作用	(151)
8.3.4 渗透率	(152)
8.4 多孔介质传输模型	(153)
8.4.1 多孔介质中的自由分子流动	(153)
8.4.2 多孔介质中的黏性流动	(154)

8.4.3 多孔介质的连续扩散.....	(156)
8.4.4 二元混合物联合传输机理.....	(156)
8.5 模型种类	(158)
8.5.1 导电性	(159)
8.5.2 蒸发与冷凝	(159)
8.5.3 气相传输	(160)
8.5.4 液态水处理	(161)
8.5.5 严格两相流动模型.....	(161)
8.6 气体扩散层建模案例	(162)
8.6.1 无液态支配方程.....	(164)
8.6.2 无液态, 无对流, 常流量	(166)
本章总结	(180)
思考题	(181)
尾注	(181)
参考文献	(181)
第 9 章 催化剂层建模.....	(184)
9.1 引言	(184)
9.2 催化剂层的物理描述	(185)
9.3 通用方程	(186)
9.4 模型类型	(187)
9.4.1 界面模型	(188)
9.4.2 微结构和单孔模型.....	(189)
9.4.3 多孔电极模型.....	(190)
9.4.4 聚合物模型	(191)
9.5 催化剂层热传递	(192)
本章小结	(199)
思考题	(199)
尾注	(199)
参考文献	(200)
第 10 章 流场板建模.....	(203)
10.1 引言	(203)
10.2 流场板材料	(204)
10.3 流场设计	(205)
10.4 流道的截面形状	(207)
10.5 流道中的压降	(207)
10.6 板流道和气体之间的热传递	(213)
本章小结	(222)
思考题	(223)
尾注	(223)
参考文献	(224)

第 11 章 微型燃料电池建模	(226)
11.1 引言	(226)
11.2 文献中的微型 PEM 燃料电池	(227)
11.2.1 电极	(228)
11.2.2 双极板	(228)
11.2.3 堆的设计和结构	(230)
11.3 微流体力学	(232)
11.3.1 纳维-斯托克斯方程	(232)
11.3.2 不可压缩流	(233)
11.3.3 欧拉方程	(233)
11.3.4 斯托克方程	(234)
11.3.5 边界条件和初始条件	(234)
11.3.6 泊肃叶流	(236)
11.3.7 带滑移的泊肃叶流	(236)
11.4 流速和压力	(237)
11.5 气泡和颗粒	(237)
11.6 毛细管效应	(238)
11.7 单相和两相压降	(238)
11.8 微通道内的速度	(240)
本章小结	(248)
思考题	(248)
尾注	(249)
参考文献	(251)
第 12 章 燃料电池堆建模	(254)
12.1 引言	(254)
12.2 燃料电池堆的尺寸设计	(254)
12.3 单电池数量	(255)
12.4 堆结构	(256)
12.5 燃料和氧化剂的分配	(257)
12.6 电堆预紧	(261)
12.6.1 螺栓预紧	(261)
12.6.2 气体扩散层获得最佳预紧时电堆上所需的压力	(263)
12.6.3 预紧层的螺栓刚度	(264)
12.6.4 拧紧扭矩的计算	(266)
12.6.5 总预紧力相关扭矩	(266)
本章小结	(271)
思考题	(271)
尾注	(272)
参考文献	(272)

第 13 章 燃料电池系统设计	(276)
13.1 引言	(276)
13.2 燃料子系统	(277)
13.2.1 加湿子系统	(277)
13.2.2 风机和鼓风机	(279)
13.2.3 压缩机	(282)
13.2.4 涡轮机	(286)
13.2.5 泵	(288)
本章小结	(293)
思考题	(293)
尾注	(294)
参考文献	(294)
第 14 章 模型验证	(296)
14.1 引言	(296)
14.2 残差	(296)
14.2.1 测量过程的漂移	(296)
14.2.2 独立随机误差	(297)
14.3 随机误差的正态分布	(301)
14.4 模型中的丢失项	(304)
14.5 模型中的非必要项	(305)
本章总结	(307)
思考题	(307)
尾注	(307)
参考文献	(308)
附录 A	(309)
附录 B	(310)
附录 C	(311)
附录 D	(312)
附录 E	(313)
附录 F	(314)
附录 G	(324)
附录 H	(325)
附录 I	(327)
附录 J	(328)

第1章 燃料电池简介

1.1 引言

在过去的几十年中，以煤炭、石油为主的石化燃料作为工业部门的主要能源来源被大量使用，这导致了许多负面后果，例如，严重的环境污染，自然资源大量开采，拥有丰富资源的国家对资源的政治控制和垄断，等等。因此我们急切渴望一种高效节能，具有低污染、低排放，并具有无限燃料供应的新的能源来源。近二十年间，人们对燃料电池研究的兴趣和投入一直在增加，燃料电池作为一种能量转换装置具有很高的转换效率，将成为未来理想的电能来源。燃料电池目前越来越接近商业化，而且有能力在节能和环保的前提下满足全球的电能需求。

质子交换膜（Proton Exchange Membrane, PEM）燃料电池是燃料电池中最常见的类型，一般使用氢气作为燃料。质子交换膜燃料电池还有许多其他的燃料选择，其范围从氢、乙醇到生物质衍生材料等都有涉及。这些燃料既可以直接送入燃料电池，也可以送入重整器中提取纯氢，再送入燃料电池中。

一般认为，可以作为能源使用的石化燃料储量有限，按目前的消费速度，仅能再供应几十年的时间。但是，要在一夜之间改变我们的能源供应体系，比如基础设施和能源设备，几乎是不可能的，其代价也是很昂贵的。现在我们可以采取一些措施来确保在必要时有新的燃料供应基础设施以使用。这种改变只能逐步开始，而且必须由国家政府和大型企业来主导执行。如果使用燃料电池，那么石化燃料可以不必直接燃烧，而是作为一种“过渡”燃料来提供氢气。在使用燃料电池的能源供给系统和基础设施的情况下，氢气资源便可从一些更洁净的能源中获得，如生物能、核能和太阳能中。本章按以下主题引入燃料电池的基本知识，并介绍燃料电池建模的基本方法。

- 什么是 PEM 燃料电池？
- 为什么需要燃料电池？
- 燃料电池的发展史。
- 文献中的燃料电池数学模型。
- 燃料电池数学建模的基本步骤。

为了更好地帮助读者深入了解燃料电池与应对全球能源需求的相关性，本章首先从这些入门的燃料电池主题来开始讲述。

1.2 什么是 PEM 燃料电池

质子交换膜燃料电池由一个带负电荷的电极（阳极），一个带正电荷的电极（阴极）和一个电解质膜组成。氢气在阳极被氧化的同时氧气在阴极被还原。质子通过质子交换膜从阳极传送到阴极，同时电子在外部电路被送至阴极。

在自然界中，分子不能保持在离子状态，因此它们立即与其他分子重组以便返回至中性状态。在以聚四氟乙烯为基底、由全氟磺酸型固体分子组成的聚合物膜中，氢质子可以一直保持在离子状态，在分子间运动；电子同时被吸引至导电材料中，必要时运动到负载，最后到达阴极；在阴极，氧气与氢离子和电子发生反应生成水并产生热量。阳极和阴极中都含有一种催化剂，能加快化学反应过程，整个电化学反应过程如图 1-1 所示。

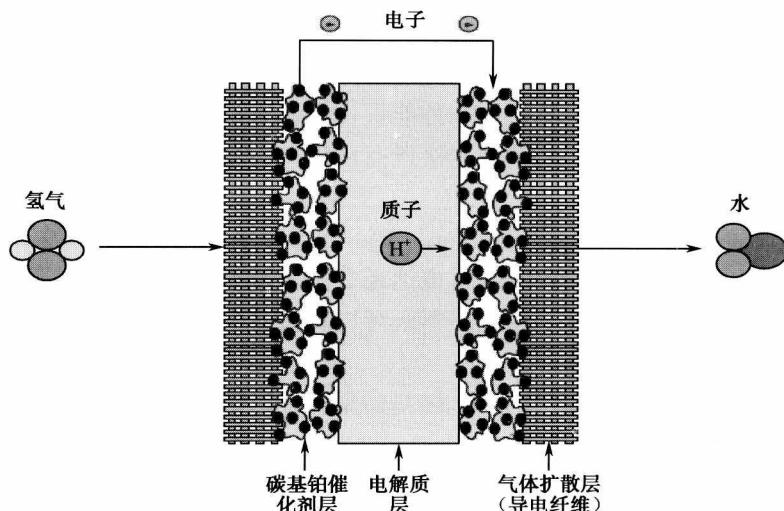
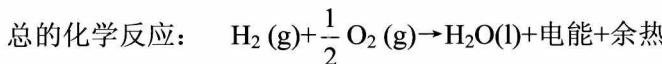
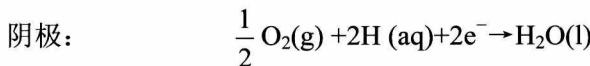


图 1-1 PEM 燃料电池单体构成

一个典型的 PEM 燃料电池（质子交换膜燃料电池）有如下反应：



反应物通过扩散或者对流移动至发生电化学反应的表面；燃料电池产生的水和余热必须要不停地移除掉，否则会阻碍反应进行或者导致温度升高等许多严重的问题。

基本的 PEM 燃料电池堆由质子交换膜、催化剂及气体扩散层、流场板、垫圈和端板组成，如表 1-1 所示。实际的燃料电池往往运用各种工序将质子交换膜、气体扩散层和催化剂层如同三明治一样叠合组装在一起，一般被称为膜电极组件（Membrane Electrode Assembly, MEA）。一个由许多单电池组成的电堆就是将许多膜电极组件夹在双极流场板和一组端板之间的。

表 1-1 PEM 燃料电池基本组件

组 件	描 述	常 见 类 型
质子交换膜	使氢质子从阳极运动到阴极	全氟磺酸型质子交换膜 (Nafion 112,115,117)
催化剂层	将燃料分解成电子和质子。质子在阴极和氧化剂结合形成水。电子运动至负载	铂/碳催化剂
气体扩散层	收集电子时允许氧化剂/燃料穿过多孔层	碳布或东丽纸等
流场板	使燃料和催化剂分布在气体扩散层	石墨, 不锈钢
垫片	防止燃料泄漏, 并有助于均匀分布压力	硅, 聚四氟乙烯
终板	固定电堆各层	不锈钢, 石墨, 聚乙烯, 聚氯乙烯

质子交换膜燃料电池系统有如下优势:

- 可以拥有很高的能量转换效率;
- 有多种燃料来源和多种提供燃料的方法;
- 设计可扩展性很高, 可设计成不同的电压等级和电流等级;
- 几乎不产生污染物;
- 系统中无可移动部件, 维护成本低;
- 不需要充电, 当燃料提供时立刻产生电能。

然而, 燃料电池系统有如下普遍不足:

- 由于对于特定属性材料的需求, 目前燃料电池很昂贵。需要寻找低成本替代品, 这包括对于铂和高氟化离子交换树脂材料的需求;
- 燃料重整技术代价高, 重整设备重量大, 需要耗费能量;
- 如果氢气中有另外的杂质一同输入燃料电池, 可能会造成催化剂降解和电解质腐化变质, 电池的性能会随时间推移逐渐降低, 这就是所谓的电极污染和催化剂中毒。

1.3 为什么需要燃料电池

现代社会的能源主要依赖于石化燃料, 但石化燃料也有不足之处: ①石化燃料燃烧会产生大量的污染物; ②石化燃料的供应有限; ③石油和天然气等资源的分配不均导致全球地域间的冲突。

燃料电池可以给任何装置提供电力, 如房子和汽车, 甚至蜂窝电话。燃料电池对于那些功率较小的应用特别有优势, 例如, 便携式移动设备的功率往往是有有限的, 使用燃料电池可以不断地给设备充电, 延迟设备的工作时间。

表 1-2 将一组能提供相近能量的燃料电池和其他蓄电池在质量、能量和体积方面做了对比。如表 1-2 所示, 燃料电池系统可以提供同等级别的能量输出, 却有更小的体积和质量, 因此这对于便携式电源系统来说十分有优势。燃料电池的未来市场包括便携式电源、交通运输和固定式电站等方面(基本可以涉及每个工业部门和市场)。每个市场对燃料电池需求的原因各有不同, 下面会详细描述。

表 1-2 普通燃料电池和其他供能设备比较

电池种类	质量(磅)	能量(W·h)	体积(L)
燃料电池	9.5	2190	4.0
锌-空气电池	18.5	2620	9.0
其他电池种类	24.0	2200	9.5

1.3.1 便携式电源

燃料电池的未来市场之一就是便携式电源市场。有大量的便携设备可能会使用燃料电池来供电，以延长其使用时间。这些设备包括笔记本电脑、手机、录像机、iPod 播放器等。只要有足够的燃料，燃料电池就可以不断地给设备供电。目前在电子领域的趋势是设备整合，而限制这些设备使用的主要因素是电量需求。因此，在更长时间里提供更多能源的电力设备会极大地促进多功能电子设备的创新。在军事装备中，同样也需要这样的高功率、长时间运转的电力设备来支持士兵的电子装备。事实上，我们可以很容易制造出功率大、质量轻的燃料电池，其具有低噪声、低热辐射等特点，在军事应用方面或将成为首选。

1.3.2 交通运输

随着石化燃料将变得越来越稀缺，石油的价格将不可避免地上涨，使用燃料电池同样会使得交通运输受益匪浅。汽车尾气的排放法规对于控制环境污染越来越严厉，一部分国家还通过法律更进一步减少排放，并且每年会销售一定数量的零排放汽车。燃料电池汽车在小型车中允许使用新能源，而且比其他燃料驱动的汽车更节省燃料。

1.3.3 固定式电站

大型固定式燃料电池可以产生足够的电力来为一个家庭或者公司提供电能。这些燃料电池还可以提供足够的电力，反馈回电网。这种类型的燃料电池对于民用变电站和电网无法覆盖的住宅来说非常有优势。燃料电池发电机也比其他发电机更可靠、效率更高，因此采用燃料电池系统作为应急电源要更加省钱。

1.4 燃料电池的发展史

威廉·格罗夫于 1839 年发明了第一个燃料电池^[1]。然而，燃料电池在 19 世纪和 20 世纪大部分期间并未有太多研究进展。直到 20 世纪 60 年代，美国宇航局又开始对燃料电池进行了大量的探索研究，并应用于空间技术中；在过去的十年间，燃料电池技术被广泛地研究和开发，并最终接近商业化。图 1-2 给出了燃料电池的发展概要。

1800年	威廉·尼克尔森和安东尼·卡莱尔提出了电解水的基本方法。
1836年	威廉·格罗夫于1836年展示燃料电池概念模型。
1889年	蒙德和朗格尔，莱特和汤普森，凯莱特和高拉尔多等研究小组各自独立地开展了许多关于燃料电池的研究。
1893年	奥斯特瓦尔德阐明了燃料电池各个组件的作用。
1896年	雅克布构造了一个碳电池。
1900年以前	鲍尔及他的学生对高温燃料电池展开了实验研究。
1960年	格拉波和尼德拉赫在通用电气公司开发了质子交换膜燃料电池。
1990年—至今	全世界展开对各种类型的燃料电池的研究。

图 1-2 燃料电池发展史

1800 年首次由威廉·尼克尔森和安东尼·卡莱尔提出了运用电使水分解为氢气和氧气（电解）的过程^[2]。威廉·格罗夫于 1839 年展示的燃料电池概念模型，就是运用上述理论来“重新合成水”，他通过将分离的两个氢气和氧气铂电极浸泡在稀硫酸电解液中，使两电极形成串联电路来实现了这个想法。这种燃料气体电池，也称“格罗夫电池”，能够产生约 12A 的电流和 1.8V 的电压^[3]。除此之外还有其他许多为燃料电池的发明做出贡献的人。

- 弗里德里希·威廉·奥斯特瓦尔德（1853—1932 年），物理化学奠基人之一，提出了大部分关于燃料电池如何运作的理论和思想。在 1893 年，奥斯特瓦尔德用实验方法证明了许多燃料电池组件的作用^[4]。
- 路德维希·蒙德（1839—1909 年），著名化学家，花费了一生大部分时间来发展烧碱生产和镍的精炼工艺。1889 年，蒙德和他的助手卡尔·兰格采用煤气作为燃料进行了无数次的燃料电池实验。他们采用薄的穿孔铂电极，但在电解质上遇到重重困难。他们成功获取到每平方英尺（电极面积）6A 的电流，电压为 0.73V^[5]。
- 查尔斯·阿尔德·莱特（1844—1894 年）和 C. 汤姆逊大约在同一时间开发出了类似的燃料电池，但是他们在防止腔室之间气体泄漏方面遇到了很大的困难，另外还有其他一些原因，导致电池电压始终无法达到 1V。他们甚至声称，如果有更多的资金资助，他们能够创造出性能更好、更稳定的电池，并能应用到许多场合^[6]。
- 路易斯·保罗·凯莱特（1832—1913 年）和路易斯·约瑟夫·高拉尔多（法国）取得了类似的成果，但由于需要“贵金属”，他们认为这种燃料电池实际上不切合实际。在此期间公众媒体对燃料电池也缺乏信心，许多报刊发表文章宣称由于煤炭价格十

分便宜，即使开发一个新的更高效的系统（指燃料电池系统），还是不会大幅度降低电力价格的^[7]。

- 威廉·雅克（1855—1932 年）于 1896 年制造出了一个“碳电池”，空气被注入一种碱性电解质，并与碳电极反应。他认为这种系统已经获得了 82% 的效率，但实际上只获得了 8% 的效率^[8]。
- 瑞士科学家埃米尔·鲍尔（1873—1944 年）和他的几个学生在 20 世纪初，对不同类型的燃料电池进行了多次试验。实验设备包括高温设备以及一个使用陶瓷和金属氧化物作为固体电解质的单元^[9]。
- 托马斯·格拉布和里昂那多·尼德拉赫于 20 世纪 60 年代初，在通用电气公司发明了质子交换膜燃料电池技术。通用电气公司同时为美国海军船舶局的电子部和美国陆军通信部队开发出一种小型的燃料电池。这种燃料电池通过混合水和氢化锂生成的氢气作为燃料。它结构紧凑，但以铂为催化剂，价格昂贵。

美国航空航天局（National Aeronautics and Space Administration, NASA）最初研究 PEM 燃料电池技术是在美国早期太空工程的双子座计划中。前一个水星计划任务中使用了蓄电池，但是阿波罗计划需要一个能够持续更长时间的电源。不幸的是，第一个开发的 PEM 燃料电池就多次遇到电池内部污染和交换膜氧气泄漏等问题。通用电气公司对该 PEM 燃料电池做了重新设计，新电池在双子座卫星飞行期间运行可靠。遗憾的是阿波罗计划和太空穿梭船的设计师们最终还是选择了碱性燃料电池。

20 世纪 70 年代，通用电气公司继续致力于 PEM 燃料电池的研究，并研究出利用质子交换膜实现电解水的技术，美国海军制氧工厂也应运而生。英国皇家海军在 20 世纪 80 年代初期将 PEM 燃料电池应用于其潜艇舰队。在过去的十年中，PEM 燃料电池已经被交通运输行业、固定电站和便携式电源的商业公司们广泛研究。

在 20 世纪的研究和技术发展的基础上，全球科学家正在共同努力攻克质子交换膜燃料电池的技术堡垒，PEM 燃料电池在太空工程中已经被应用了超过 40 年，其商业化应用也即将到来。

1.5 文献中的燃料电池数学模型

燃料电池模型对于燃料电池开发者来说是很有帮助的，因为它可以帮助改进燃料电池的设计，使得能够设计出成本更低、性能更好、效率更高的燃料电池。模型必须可靠而准确，能迅速解释燃料电池出现的问题，并提供解决方案。一个好的模型能够在多种工作条件下准确预测燃料电池的性能，即便是一般的燃料电池模型也应该具有较大的预测能力。在燃料电池模型中，包括一些重要参数：单电池、燃料和氧化剂的温度，燃料或氧化剂的压力，电池电势以及各种反应物的质量比等。一些在数学建模中必须获得的参数如图 1-3 所示。