

PEMFC 电堆加速老化测试及性能恢复现象分析

杨代军^{1,2}, 汪飞杰^{1,2}, 李冰^{1,2}, 马建新^{1,2}

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

摘要: 对自制 kW 级的质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 电堆在车载工况下进行了加速老化测试 (ADT)。结合极化曲线、交流阻抗谱 (EIS) 及电压-时间曲线考察了 PEMFC 的性能变化。通过扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 对试验前后的膜电极进行非现场表征对比分析, 解释 PEMFC 性能衰退的原因。结果表明: 603 h 车载工况加速老化试验后, 电堆最大功率下降 21.6%, 同时电堆在休整之后存在明显的性能恢复现象; 常相位角元件值和法拉第阻抗值在电堆休整后减小, 说明催化剂活性有所恢复, 电堆内部水热环境在冷机启动后达到较理想状态。

关键词: 质子交换膜燃料电池 (PEMFC); 车载工况; 加速老化测试 (ADT); 性能恢复

中图分类号: TM911.4

文献标志码: A

Accelerated Aging Test and Performance Recovery Analysis of PEMFC Stack

YANG Daijun^{1, 2}, WANG Feijie^{1, 2}, LI Bing^{1, 2}, MA Jianxin^{1, 2}

(1. School of Automotive Studies, Tongji University, Shanghai 201804, China; 2. Clean Energy Automotive Engineering Center, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: Accelerated degradation test (ADT) of a homemade kW-level proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) stack was conducted under drive cycle. The stack performance degradation was observed, as expected, with the help of polarization curve, electrochemical impedance spectrum (EIS) and $V-t$ curve. Scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM) were applied to characterize the fresh and post-experiment membrane electrode assemblies. The results show that after 603 h ADT, the max power output drops 21.6%. Meanwhile, the phenomenon of recoverable degradation after "rest" was preliminarily analyzed by virtue of EIS and equivalent circuit analysis. It is found that the values of constant phase angle element and faradic impedance get partly recovered, which

implies that the recovery of the activity of catalyst and the hydrothermal environment in fuel cell reach an ideal condition before next cold-start.

Key words: proton exchange membrane fuel cell (PEMFC); drive cycle; accelerated degradation test (ADT); performance recovery

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 具有比功率高、工作温度低、启动迅速和环境友好等优点, 作为便携式动力应用广泛^[1]。然而现阶段 (PEMFC) 仍处于研究阶段, 要实现商业化, 必须克服成本过高、电池寿命不佳以及氢气供应等问题。车用环境中, 燃料电池还面临各种外部因素变化引起的性能衰减。2006 年, 美国能源部 (Department of Energy, DOE) 就车用燃料电池制定了 2015 年的耐久性目标, 即 5 000 h^[2]。2011 年美国能源部提交的国会报告中^[3], 车用燃料电池寿命仅接近 2 500 h, 远未达到 2015 年目标。因此, 如何提高车用燃料电池的寿命已成为众多科研机构研究的热点问题。

车用燃料电池在实际工作过程中需要应对不同的工作路况, 如启动与停止、怠速运行、额定工况与超负荷运行等, 工况的变化对燃料电池内部催化剂、质子交换膜、气体扩散层等部件造成了物理和化学的损伤, 有些甚至是不可逆的^[4]。

国内外研究人员将各种典型工况组合成综合工况, 模拟车辆在道路上的运行, 更真实地分析工况对燃料电池的影响。Lu 等^[5]对 5 kW 电堆进行了 2 500 h 的车载工况耐久性研究, 电堆功率衰减 72.9%, 其中活化阻抗引起的损失占了 80%。陆鑫等^[6]模拟车载工况, 对一个 3 kW 电堆进行了 1 000 h 试验, 电堆性能衰退 6% 左右, 膜损伤导致的气体穿透是引起性能衰减的主要原因。Bouchra 等^[7]测试了 3 片小堆的性能, 其经历 600 h 的车载工况测试后, 平均电压

收稿日期: 2014-04-03

基金项目: 国家“八六三”高技术研究发展计划 (2012AA110501, 2013BAG15B00); “十二五”国家科技支撑计划 (2013BAG15B00)

第一作者: 杨代军 (1973—), 男, 副研究员, 工学博士, 主要研究方向为氢能和燃料电池技术。E-mail: yangdaijun@tongji.edu.cn

衰退率为 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{h}^{-1}$.

为了更加清楚地了解单一工况对 PEMFC 性能的影响,研究人员通过控制负载电流的大小模拟了启停、怠速和部分功率运行等. Tang 等^[8]在启停循环工况下向阳极侧通入一定量空气,模拟氢空界面. 在 80 个循环后阴极催化剂活性面积下降 20%,催化层厚度为开始时的 1/3,这说明启停工况加速了阴极催化层的碳载体腐蚀和催化剂降解. 长时间的启停循环^[9-11]会造成电池短时供气量不足,欧姆阻抗和质量传输阻抗增加,性能明显下降. Wu 等^[12]考察了 6 片 PEMFC 小堆怠速工作 1 200 h 后的性能变化,其单电池平均电压衰退率为 $0.166 \text{ mV} \cdot \text{h}^{-1}$,质子交换膜出现明显裂纹. 邵静玥等^[13]发现适当的过饱和增湿以及增加电堆进气压力可改善电堆的怠速性能. 而部分功率运行的研究一般通过恒负载的耐久性试验进行模拟,该类文献非常多^[14-16].

此外,利用车载工况专门考察电池内部部件的耐久性也有相关报道. Yang 等^[17]对铱-钌为阳极催化剂的 1.5 kW 电堆进行了 1 010 h 车载工况耐久性测试,功率衰退率为 1.2%. Yuan 等^[18]将四种不同型号厚度的质子交换膜组装成一个电堆,发现在 1 000 h 怠速耐久性实验后,薄的膜更容易出现氢气穿孔现象,其开路电压(OCV)低至 0.65 V. 但是前面述及的研究者们并没有对耐久性试验中出现的性能可恢复性衰退现象进行研究.

理解燃料电池在车载工况下加速老化的情况和性能可恢复性衰退现象,对于评价车用燃料电池的性能,优化系统控制策略,提升其耐久性,具有重要意义. 本文利用同济大学自定义的车载工况对 kW 级电堆进行了 603 h 的加速老化测试,结合极化曲线、交流阻抗谱(EIS)考察了 PEMFC 电堆的性能变化规律,通过非现场表征手段分析了性能衰退原因,并初步分析了电池耐久性试验中的性能可恢复性衰退现象.

1 试验

1.1 测试工况

实验室利用日本 J1015 路况自制工况,在燃料电池测试平台上模拟不同类型的车载工况,具体工况波谱见图 1. 由图 1 可见,一个完整的测试工况周期为 1 200 s,其中包括启动、停止、怠速、部分功率运行、额定功率运行和超负荷运行等状态,PEMFC 电堆根据不同工况输出不同的功率,且具有相应的电

流密度. 在电堆活化后,取最大输出功率的 80%为电堆的额定输出功率(图 1 中用 P 表示),其中开路电压运行占据总工况的 37.91%,这将加快催化剂性能下降和碳载体的腐蚀,并且负载变化较快导致电堆内部环境波动剧烈,达到加速老化的目的.

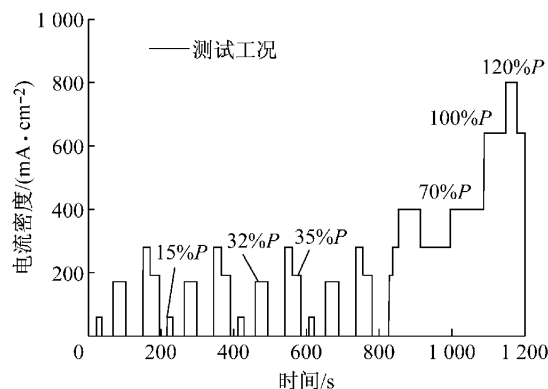


图 1 车载工况波谱图(周期为 1 200 s)

Fig.1 Drive cycle profile (period 1 200 s)

1.2 PEMFC 电堆

试验使用的 PEMFC 电堆由 15 片单电池组成. 电池采用石墨双极板,空气流场和氢气流场均为多路蛇形流场. 采用商业膜电极(MEA),其中质子交换膜为 Nafion® -XL 系列,活化面积均为 250 cm^2 ,阳极和阴极催化剂均采用 Pt/C,单片 MEA 阳极 Pt 含量为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$,阴极 Pt 含量为 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$.

1.3 PEMFC 电堆运行条件

利用商业燃料电池测试平台(G500, Greenlight)对电堆耐久性进行测试,该平台不仅可以精确地测量和控制电堆运行的参数,如进气压力、温度、流量和湿度等,还可以通过平台内置电子负载控制电堆的工作电流,模拟车载工况. 试验开始前对电堆进行 20 h 的活化,待性能稳定后考察不同运行参数下的性能,采用较好的运行条件进行车载工况加速老化试验. 电堆具体运行条件设置如表 1 所示.

表 1 电堆运行的设定条件

| 化学计量比 | | 进气压力/kPa | | 进气温度/°C | | 相对湿度/% | | 电堆运行温度/°C |
|-------|----|----------|----|---------|----|--------|-----|-----------|
| 阳极 | 阴极 | 阳极 | 阴极 | 阳极 | 阴极 | 阳极 | 阴极 | |
| 1.2 | 4 | 60 | 60 | 65 | 65 | 100 | 100 | 70 |

加速老化试验期间电堆冷机启动 17 次,平均每次连续试验 35.5 h,其中包括开机时的极化曲线和 EIS 测试,然后对电堆进行连续的车载工况运行,在电堆休整之前再次进行极化曲线和 EIS 测试. 试验一般选择在晚上对电堆进行休整,第 2 天早上冷机启动.

1.4 电化学测试和表征设备

使用日本 Kikusui-KFM2150 电化学阻抗谱测试仪进行交流阻抗测试,并将数据导入 Zsimpwin 软件进行拟合处理. PEMFC 电堆在阻抗测试时工作电流密度为 $200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,交流干扰电流密度为 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,干扰电流频率范围为 $10 \sim 100 \text{ mHz}$,其他测试条件和车载工况运行时保持一致.

将新鲜的和试验后的膜电极进行拆分,剪取小片 MEA 样品. 试验后的样品需要放入烘箱进行 1 h 烘干处理,温度为 $110 \text{ }^\circ\text{C}$. 再将试验前后的样品用液氮低温脆断,放置于美国 FEI-Sirion200 型扫描电镜 (SEM) 上分析样品表面形貌.

从 MEA 催化层刮取催化剂,放入无水乙醇中超声分散,取悬浮液固定在铜网样品架上,干燥后观察催化剂颗粒大小和分布. 采用日本电子株式会社的 JEM-2010 型透射电镜 (TEM) 显微镜在 200 kV 电压下进行催化剂颗粒大小分析.

2 试验结果和分析

2.1 电堆性能和衰退

活化结束后,加速老化试验开始前(0 h)对电堆进行极化曲线测试,如图 2 所示,其测试条件和车载工况运行条件一致. 当电流密度为 $1120 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时电堆输出功率最大,达到 2189 W . 在 603 h 耐久性试验结束后,电堆的极化曲线测试结果表明,当电流密度为 $880 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,最大输出功率为 1717 W ,电堆最大输出功率下降 21.6% . 这说明在本文采用的车载工况下,电堆发生了严重的性能衰退.

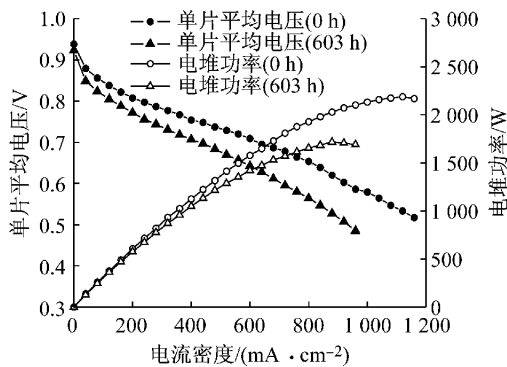


图 2 电堆在试验开始前和结束后极化曲线
Fig.2 Polarization curves of PEMFC stack before and after test

图 3 为试验不同时段电堆极化曲线图,测试时间均在休整之后. 可以发现:从 0 至 493 h ,电堆性能下降非常明显,电流密度为 $800 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,电

池平均电压从 0.654 V 降为 0.461 V ;而 493 h 和 600 h 测试的极化曲线较为接近,在电流密度为 $800 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时平均电压分别为 0.461 V 和 0.463 V ,说明电堆性能衰退进入缓和期. 运行 600 h 后休整 3 d ,重新开机待条件稳定后对其进行测试(此时累计测试时间为 603 h). 在电流密度 $800 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,电池平均电压为 0.564 V ,优于休整前测试时的性能. 这主要是因为较长时间的休整使膜和催化剂的水含量重新恢复均匀,有利于质子在 Nafion 膜和催化层中的传递,增加了活性,同时反应气在扩散层和 MEA 中的传输变得更加容易,电池性能恢复较大^[19].

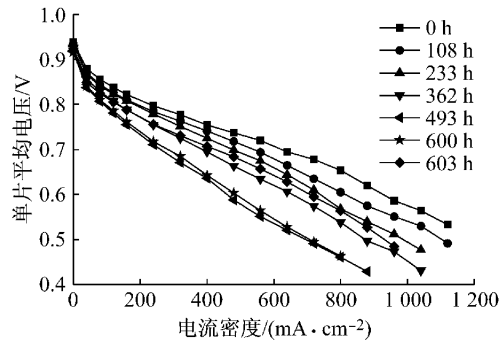


图 3 试验不同时段极化曲线
Fig.3 Polarization curves of PEMFC stack at different stages of test

图 4 为电堆在不同时刻测得的交流阻抗谱. 在整个试验中,高频阻抗稳定在 $4.9 \text{ m}\Omega$ 左右,说明电堆双极板、气体扩散层和导线等部件的体相电阻和各界面间的接触电阻基本保持不变. 随着耐久性试验的进行,电池电化学反应阻抗增加,这主要是因为催化剂活性和膜的质子传导率逐渐下降,电池动力学性能变差. 494 h 和 601 h 阻抗测试结果非常接近,这也解释了在图 3 中该时段极化曲线接近的原因. 电堆进行了 601 h 测试,休整 3 d 后(测试时间

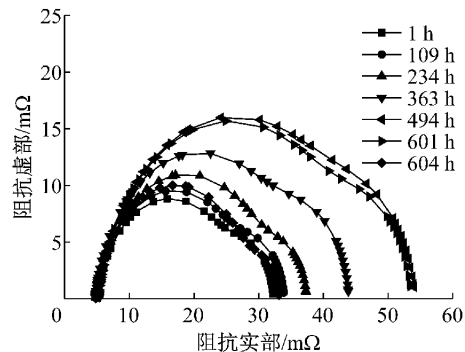


图 4 电堆在不同时刻的交流阻抗谱
Fig.4 EIS of PEMFC stack at different stages of test

604 h),发现其电化学活化阻抗非常小,这同样体现在图 3 的极化曲线中,其性能优于前几次测试结果.

2.2 非现场表征

对电堆内部试验前的 MEA 和试验后的 MEA 进行非现场表征(SEM 和 TEM),可以更加直观地了解加速老化试验对燃料电池材料尤其是催化剂的影响.

图 5 为试验前后催化层表面形貌对比,可以发现阴极和阳极都出现了许多不规则的裂缝,并且阴极的裂缝比阳极多且明显.因为电池运行过程中阴极产生的水比阳极多,质子交换膜的膨胀和收缩更

加频繁,湿热疲劳也更加严重.虽然只能观察到催化层出现裂缝,并不能观察到质子交换膜的形貌,但是催化层出现裂缝会使气体直接接触到质子交换膜(PEM),进而影响膜的机械性能.603 h 过后电池性能已经下降得非常明显,这与催化层裂缝具有一定联系^[20].

图 6 为试验前后阴极和阳极催化剂透射电镜表征对比.耐久性试验后,阳极催化剂颗粒和阴极催化剂颗粒尺寸都有不同程度的增大,并且阴极催化剂颗粒尺寸增加非常明显,其状态从原先的小颗粒紧密分布变为大颗粒团聚分散.

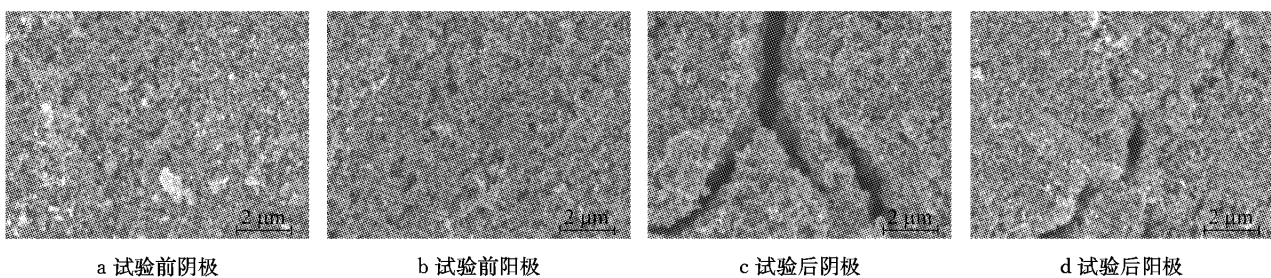


图 5 试验前后催化层表面形貌对比

Fig.5 Surface appearance comparison before and after test

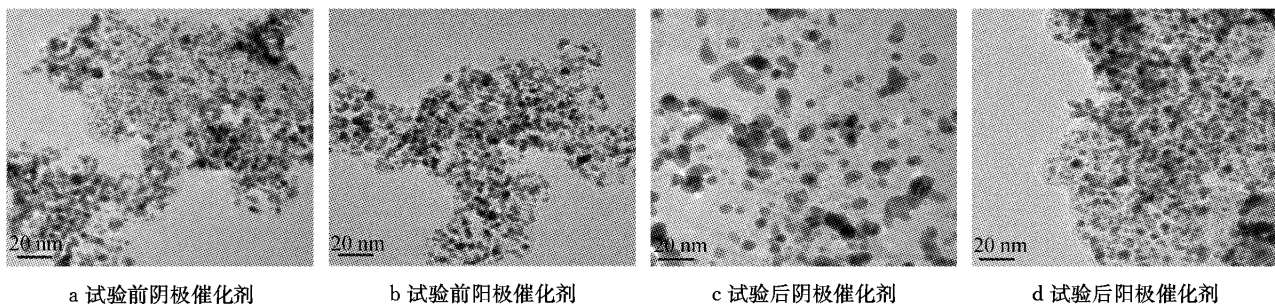


图 6 试验前后催化剂颗粒形貌对比

Fig.6 TEM image comparison before and after test

图 7 为图 6 中催化剂颗粒粒径分布.通过统计发现:试验前,阴极和阳极催化剂颗粒平均尺寸都为 3.89 nm;试验后,阴极催化剂颗粒平均尺寸增加至 6.05 nm 左右,涨幅达到 55.5%;阳极催化剂颗粒平均尺寸增加至 4.75 nm 左右,涨幅达到 22.2%.这主要是由于阴极发生氧还原反应(ORR),电势较高,而且在 OCV 和怠速运行时,高电位加速 Pt 溶解和团聚^[21];同时,在高电位下,碳载体腐蚀产生 CO 和 CO₂ 会导致 Pt 从电极上脱落或团聚^[22].所以,阴极催化剂颗粒迁移、团聚长大等现象比阳极也严重.阴极催化剂的耐久性还需进一步提高,从而可以增加电池耐久性.

2.3 电堆性能恢复现象

电堆在 400 mA · cm⁻² 和 800 mA · cm⁻² 电流

密度下的电压-时间曲线如图 8 所示.每次冷机启动时,性能较休整之前有明显的恢复情况.如在 107 h 时间点,休整之前电池单电池平均电压在 400 mA · cm⁻² 电流密度时为 0.701 V,休整之后电压变为 0.742 V;随着工况的运行,电堆电压又逐渐下降,到 144 h 时间点,电压降为 0.688 V.这说明耐久性试验中出现了性能可恢复性现象.该现象体现了电堆的寿命衰减其实是一个漫长的疲劳累积过程,电池内部膜、催化层和扩散层及其组成不断老化,性能不断下降,电池性能也不断地经历“恢复—下降—恢复”的过程,逐渐衰退,而短期休整与长期衰退密切相关.所以要解决电池耐久性的问题,就必须了解该现象,分析其对耐久性的影响,采取一定措施提高电池寿命.

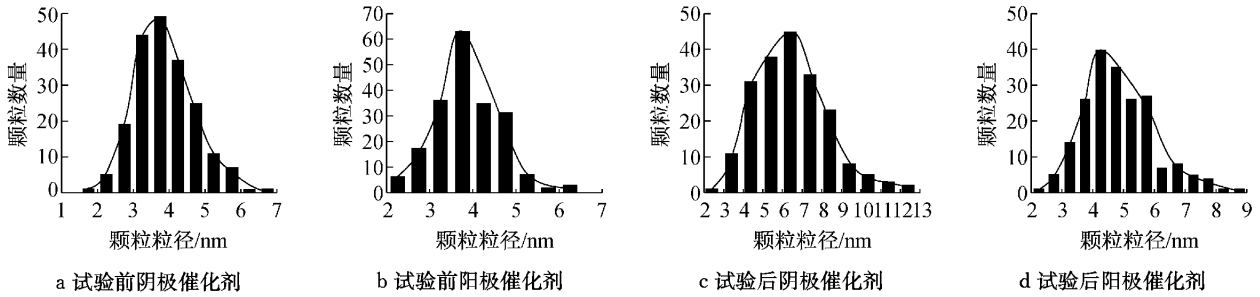


图 7 试验前后催化剂粒径分布

Fig.7 Particles size distribution of catalyst before and after test

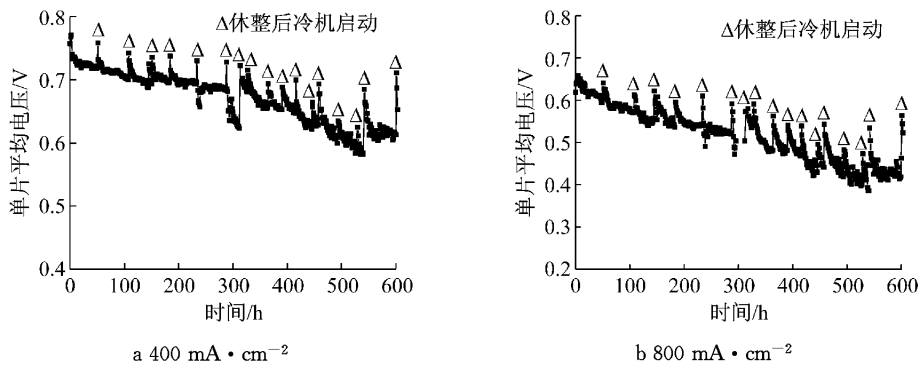


图 8 不同电流密度下单电池平均电压衰减曲线

Fig.8 Average cell voltage under different currents as a function of time

为考察电堆休整之后性能的恢复情况,对其中 3 次休整前后的阻抗数据进行了比较分析,如图 9 所示. 50,107,149 h 为休整之前测试的阻抗,51,108,150 h 为休整之后冷机启动时测试的阻抗. 可以发现,电化学反应阻抗都有不同程度的减小,电池内电荷传递相对于休整之前更加容易.

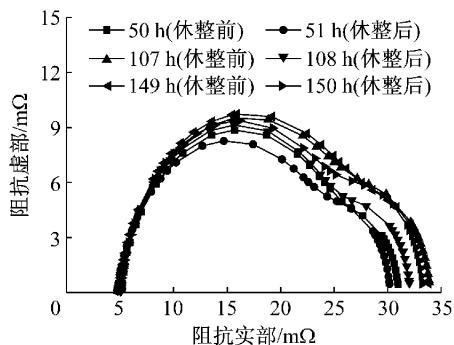


图 9 电堆休整前和休整后交流阻抗对比曲线

Fig.9 EIS of PEMFC stack before and after rest

图 10 为图 9 交流阻抗谱的等效电路模型图,其中各拟合参数值如表 2 所示. R_1 为系统的欧姆电阻,其值主要反映电荷转移至外电路的难易程度,6 次拟合值基本维持在一个稳定值. Q 为常相位角元件,当参数 n 为 1 时, Q 相当于电容 C . 由表 2 可知,

随着试验的进行, n 越来越接近 1,表明催化层表面的双电层充放电状态越来越明显. 在休整之后, Q 值比休整之前有所下降,说明催化层表面的双电层充放电电阻有所减小,催化剂性能有所恢复,加速了电化学反应,电荷更容易从催化层中分离出来. 电阻 R_2 由于阻值过大,在并联的等效电路中可忽略不计. R_3 为法拉第阻抗,反映了电化学反应的动力学特性,影响 R_3 的主要因素是电极表面的反应环境和反应气在催化层附近的活跃度,而水含量分布直接影响电堆电极表面的质子通道、电子通道和气体传输通道^[23-24]. 休整之后, R_3 都有不同程度的减小,说明此时电堆内部水热环境优于电堆休整之前. O 为有限扩散阻抗,反映燃料气在电堆中的质量传输阻抗,由于测试时电堆工作电流密度为 $200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,小电流下产生的浓差极化较小,可以忽略.

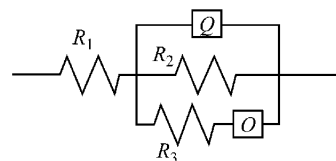


图 10 PEMFC 等效电路图

Fig.10 Equivalent circuit diagram of PEMFC

表 2 电堆等效电路图拟合参数值

Tab.2 Fitting parameter values of equivalent circuit diagram

| 测试时间 | $R_1/m\Omega$ | $Q/(\Omega^{-1} \cdot s^{-n} \cdot cm^{-2})$ | n | $R_2/m\Omega$ | $O/m\Omega$ | $R_3/m\Omega$ |
|------------|---------------|--|---------|------------------------|------------------------|---------------|
| 50 h(休整前) | 4.794 | 1.325×10^{-3} | 0.747 6 | 9.819×10^8 | 5.955×10^{-3} | 32.00 |
| 51 h(休整后) | 4.737 | 5.147×10^{-4} | 0.868 5 | 7.514×10^9 | 3.769×10^{-2} | 26.24 |
| 107 h(休整前) | 4.805 | 4.913×10^{-4} | 0.864 7 | 4.222×10^{11} | 6.602×10^{-2} | 22.56 |
| 108 h(休整后) | 5.013 | 4.255×10^{-4} | 0.892 0 | 3.758×10^{11} | 7.518×10^{-2} | 20.69 |
| 149 h(休整前) | 4.868 | 4.094×10^{-4} | 0.891 2 | 3.727×10^8 | 7.355×10^{-3} | 51.89 |
| 150 h(休整后) | 4.995 | 3.734×10^{-4} | 0.903 9 | 6.613×10^5 | 5.262×10^{-2} | 20.54 |

3 结论

(1) 经历过 603 h 车载工况加速老化试验后, 电堆最大功率下降 21.6%。

(2) 通过 SEM 和 TEM 表征方法进一步分析了 PEMFC 性能衰退的原因。结果发现, 阴极表面的裂缝比阳极多且明显, 而且阳极和阴极的催化剂颗粒尺寸都有所增大, 尤其是阴极催化剂颗粒从试验前的紧密分布变为试验后大颗粒团聚分散分布, 阴极催化剂颗粒尺寸涨幅达到 55.5%。

(3) 电堆在休整之后存在明显的性能恢复现象, 结合交流阻抗谱和等效电路发现, 常相位角元件值和法拉第阻抗值在休整后减小, 说明催化剂活性有所恢复, 水热环境在冷机启动后达到较理想状态。

参考文献:

- [1] 许思传, 韩文艳, 王桂, 等. 质子交换膜燃料电池引射器的设计及特性[J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2013, 41(1): 128. XU Sichuan, HAN Wenjia, WANG Gui, *et al.* Hydrogen-recirculating ejector for proton exchange membrane fuel cell system; design and performance [J]. Journal of Tongji University; Natural Science, 2013, 41(1): 128.
- [2] Miller M, Bazylak A. A review of polymer electrolyte membrane fuel cell stack testing [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(2): 601.
- [3] U. S. Department of Energy. Hydrogen and fuel cells program, DOE/EE-0651 [OB/EL]. [2013-12-20]. http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/program_plan2011.pdf.
- [4] Wu J F, Yuan X Z, Jonathan J M, *et al.* A review of PEM fuel cell durability; degradation mechanisms and mitigation strategies [J]. Journal of Power Sources, 2008, 184(1): 104.
- [5] Lu L G, OuYang M G, Huang H Y, *et al.* A semi-empirical voltage degradation model for a low-pressure proton exchange membrane fuel cell stack under bus city driving cycles [J]. Journal of Power Sources, 2007, 164(1): 306.
- [6] 陆鑫, 徐麟, 邬敏忠, 等. 模拟车况下的质子交换膜燃料电池耐久性研究[J]. 电源技术, 2009, 33(3): 178. LU Xin, XU Lin, WU Minzhong, *et al.* Durability analysis of a proton exchange membrane fuel cell stack under simulated automobile working conditions [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2009, 33(3): 178.
- [7] Bouchra W, Denis C, Xavier F, *et al.* Comparison between two PEM fuel cell durability tests performed at constant current and under solicitations linked to transport mission profile [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(17): 4523.
- [8] Tang H, Qi Z G, Manikandan R, *et al.* PEM fuel cell cathode carbon corrosion due to the formation of air/fuel boundary at the anode [J]. Journal of Power Sources, 2006, 158(2): 1306.
- [9] Seo D H, Lee J H, Park S S, *et al.* Investigation of MEA degradation in PEM fuel cell by on/off cyclic operation under different humid conditions [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(2): 1828.
- [10] Liang D, Shen Q, Hou M, *et al.* Study of the cell reversal process of large area proton exchange membrane fuel cells under fuel starvation [J]. Journal of Power Sources, 2009, 194(2): 847.
- [11] Giddey S, Ciacchi F T, Badwal S P S. Design, assembly and operation of polymer electrolyte membrane fuel cell stacks to 1 kW capacity [J]. Journal of Power Sources, 2004, 125(2): 155.
- [12] Wu J F, Yuan X Z, Jonathan J M, *et al.* Proton exchange membrane fuel cell degradation under close to open-circuit conditions. Part I: *in situ* diagnosis [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(2): 1171.
- [13] 邵静玥, 黄海燕, 卢兰光, 等. 车用质子交换膜燃料电池典型工况的试验研究 [J]. 汽车工程, 2007, 29(7): 566. SHAO Jingyue, HUANG Haiyan, LU Languang, *et al.* An experimental study on the performance of automotive PEMFC under typical conditions [J]. Automotive Engineering, 2007, 29(7): 566.
- [14] Cleghorn S J C, Mayfield D K, Moore D A, *et al.* A polymer electrolyte fuel cell life test: 3 years of continuous operation [J]. Journal of Power Sources, 2006, 158(1): 446.
- [15] Yoshioka S, Yoshimura A, Fukumoto H, *et al.* Development of a PEFC under low humidified conditions [J]. Journal of Power Sources, 2005, 144(1): 146.
- [16] Scholta J, Berg N, Wilde P, *et al.* Development and performance of a 10 kW PEMFC stack [J]. Journal of Power Sources, 2004, 127(1): 206.
- [17] Yang D J, Li B, Zhang H, *et al.* The application of Ir-V/C catalyst as a durable anode catalyst for a 1.5 kW exchange membrane fuel cell stacks [J]. Journal of Power Sources, 2012, 199(1): 68.
- [18] Yuan X Z, Zhang S S, Wang H J, *et al.* Degradation of a polymer exchange membrane fuel cell stack with Nafion membranes of different thicknesses. Part I. *in situ* diagnosis

- [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(2): 7594.
- [19] Schulze M, Wagner N, Kaz T, *et al.* Combined electrochemical and surface analysis investigation of degradation processes in polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(6): 2328.
- [20] Huang B T, Chatillon Y, Bonnet C, *et al.* Experimental investigation of pinhole effect on MEA/cell aging in PEMFC [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(1): 543.
- [21] Aricò A S, Stassi A, Modica E, *et al.* Performance and degradation of high temperature polymer electrolyte fuel cell catalysts[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 178(2):525.
- [22] 唐容,魏子栋,邵志刚. PEMFC用Pt/C催化剂耐久性的研究进展[J]. *电池*, 2009, 29(1):44.
- TANG Rong, WEI Zidong, SHAO Zhigang. Research progress in durability of Pt/C catalysts for PEMFC [J]. *Battery Bimonthly*, 2009, 29(1):44.
- [23] 尚德华,马斌,张广升,等. 质子交换膜燃料电池在不同放电状态下的阻抗分析[J]. *西安交通大学学报:自然科学版*, 2008, 42(5): 622.
- SHANG Dehua, MA Bin, ZHANG Guangsheng, *et al.* Analysis of impedance with different discharge current in proton exchange membrane fuel cell[J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2008, 42(5): 622.
- [24] Yuan X, Wang H, Sun J C, *et al.* AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis: a review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(17): 4365.

(上接第188页)

于高度比1.0时的值,顶部随层高增大而减小;间距比大于4.0之后,基本上是高度比越大,层脉动升力系数越大。

(4)建筑物串列时,施扰建筑的尾流对受扰建筑层脉动升力的贡献很大。施扰建筑越高,尾流整体性越好,在脉动升力功率谱中反映为频率集中,谱值大。在间距比较大时,施扰建筑高度比为0.7时遮挡效应最弱,其脉动升力功率谱的峰值和峰值频率反而没有高度比1.0和1.3时大,说明了上游施扰建筑的尾流对受扰建筑脉动升力功率谱能量贡献起很大作用,来流湍流度增大也影响到了受扰建筑的涡脱强度。

(5)几个斜列工况下结果表明,并列方向间距比对干扰规律起到了控制作用。

参考文献:

- [1] 顾明,黄鹏. 群体高层建筑风荷载干扰的研究现状及展望[J]. *同济大学学报:自然科学版*, 2003, 31(7): 762.
- GU Ming, HUANG Peng. Research history and state-of-art of interference effects of wind loads of a cluster of tall buildings[J]. *Journal of Tongji University: Natural Science*, 2003, 31(7): 762.
- [2] XIE Zhuangning, GU Ming. Mean interference effects among tall buildings[J]. *Engineering Structures*, 2004, 26(9): 1173.
- [3] XIE Zhuangning, GU Ming. Simplified formulas for evaluation of wind-induced interference effects among three tall buildings[J]. *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, 2007, 95(1): 31.
- [4] 韩宁,顾明. 两并列方形高层建筑局部风压干扰特性[J]. *同济大学学报:自然科学版*, 2011, 39(10): 1441.
- HAN Ning, GU Ming. Interference effects on wind pressure of two square tall buildings in side-by-side arrangement[J]. *Journal of Tongji University: Natural Science*, 2011, 39(10): 1441.
- [5] 韩宁,顾明. 两串列方形高层建筑局部风压干扰特性分析[J]. *土木建筑与环境工程*, 2011, 33(5): 13.
- HAN Ning, GU Ming. Characteristics of interference effects on local pressure of two square tall buildings in tandem arrangement [J]. *Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering*, 2011, 33(5): 13.
- [6] 陈素琴,顾明,黄自萍. 两并列方柱绕流相互干扰的数值研究[J]. *应用数学和力学*, 2000, 21(2): 131.
- CHEN Suqin, GU Ming, HUANG Ziping. Numerical computation of the flow around two square cylinders arranged side by side[J]. *Applied Mathematics and Mechanics*, 2000, 21(2): 131.
- [7] 吴七二. 串列方形构筑物群绕流及其干扰效应的数值模拟[D]. 上海:上海交通大学, 2011.
- WU Qier. Numerical simulation of interference effect of flow around an inline square cylinder array[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2011.
- [8] 顾明,葛福,韩宁. 方形高层建筑顺风向层风力干扰特性[J]. *同济大学学报:自然科学版*, 2014, 42(5): 665.
- GU Ming, GE Fu, HAN Ning. Characteristics of along-wind layer wind force interference effect of two square tall buildings [J]. *Journal of Tongji University: Natural Science*, 2014, 42(5): 665.
- [9] 顾明,葛福,韩宁. 方形高层建筑横风向层风力干扰特性[J]. *同济大学学报:自然科学版*, 2014, 42(8): 1147.
- GU Ming, GE Fu, HAN Ning. Characteristics of across-wind layer wind force interference effect of two square tall buildings [J]. *Journal of Tongji University: Natural Science*, 2014, 42(8): 1147.