



中国热管理网

WWW.REGUANLI.COM

分类号_____

学号 D201377247

学校代码 10487

密级_____

华中科技大学 博士学位论文

基于强化传质的燃料电池流场优化及水热管理
研究

学位申请人： 沈俊

学科专业： 工程热物理

指导教师： 刘志春 教授

答辩日期： 2018年9月17日

**A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the
Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy in Engineering**

**Study on Optimal Design of Flow Field and Water-Heat
Management of PEMFC
——Based on Mass Transfer Enhancement**

Ph.D. Candidate: Shen Jun
Major: Engineering Thermophysics
Supervisor: Prof. Liu Zhichun

**Huazhong University of Science and Technology
Wuhan, 430074, P.R.China
September, 2018**

独创性声明

本人声明所提交的学位论文是我个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，除文中已经标明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：沈俊

日期：2018年 9月 19日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，即：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和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权华中科技大学可以将本学位论文的全部或部分内 容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

本论文属于 保 密，在 _____ 年解密后适用本授权书。
 不保密。

(请在以上方框内打“√”)

学位论文作者签名：沈俊

日期：2018年 9月 19日

指导教师签名：[Signature]

日期：2018年 9月 19日

**本文得到国家 863 项目和国家自然科学基金资助
(No. 2012AA1106016 和 No.51376069)**

摘要

质子交换膜燃料电池（Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC）是一种高效能量转化装置，将储存在氢氧燃料中的化学能直接转化为电能。燃料电池不但具有质量轻、能量密度高、噪音低、无机械部件磨损等优点，而且具有环境友好、零排放、低红外辐射等优势，已成为一种可靠的动力源，广泛应用于民用和军事领域。燃料电池的水、热、气管理对于电池的性能具有十分重要的影响，因而优化电池设计，强化电池内反应气体的质量传输，提高电池的气场、热量以及水分管理水平，是质子交换膜燃料电池发展的关键。论文围绕质子交换膜燃料电池，研究并分析电池中水、热、气场管理水平与其性能之间的关系，发展了燃料电池的水/热/气强化理论和方法，并进行了数值模拟和实验验证。

通过提高电池的气场管理水平，强化反应气体质量传输可以提高电池性能。本文采用数值模拟和实验方法，研究燃料电池流道加凸台对电池性能的影响。结果表明，数值模拟与实验结果相吻合，流道中加凸台可以强化流道内气体质量传输；矩形凸台优于半圆形凸台；凸台数量越多，电池性能提升越明显，且阴极侧加凸台对电池性能影响尤为显著。通过对反应气体对流传质中速度矢量和浓度梯度之间的夹角分析表明，流道中增加凸台能有效减小此夹角。结合场协同原理，证明在凸台的扰流作用下，增强了速度矢量与浓度梯度之间的协同，强化了气体的对流传质作用，并提出采用有效传质系数来衡量电池的传质能力。

电池的热管理是制约电池发展的又一重要因素。通过建立三维燃料电池模型，研究单电池工作温度 353 K 时，不同冷却水雷诺 Re 数，不同电流密度，不同相对湿度下的温度分布特性，并采用热阻网络法分析验证电池内部温度分布特性。结果显示，相对湿度对电池的性能和温度分布有较大影响；电池中最高温度位于阴极扩散层与催化层界面；且受冷却水温度控制，气体出口温度不会出现剧增，均在合理的范围内。但电流密度 2 A cm^{-2} ，相对加湿度 100% 时，电池内会出现局部温度过高，需通过降低冷却水入口温度来使电池维持在合理工作温度范围内。同时，结合实验研究，分析反应过程中水-水蒸气相变对电池堆热平衡的影响。相变热量对电堆热平衡的影响不可

以忽略。电池加热过程中，通过提高冷却水流量来提高对流换热热量；电池冷却过程中，电池的热平衡系数可达到 1.0。但在高电流密度下，电池膜电极与冷却水之间存在较大的温差，需要高导热系数的双极板来提升电池温度的均一性。

燃料电池反应过程中水-水蒸气相变使热管理和水管理相互耦合、相互制约。第四章考察不同流道模型，流道内液态水的运动特性。开口系统中，阴极流道中液态水随尾气一起吹离电池堆。模拟结果表明，入口空气流速越大，液滴移除的速度越快。对于不同的表面润湿性，疏水性流道更有利于系统的排水。而闭口系统中，渐变疏水角表面，可以使液滴在不依靠外力的作用下，依靠初始动能和表面能克服粘滞力做功自发地脱离流道。相对于传统流道，变接触角疏水流道中液态水的移除时间大大缩短，由 17.79 ms 和 11.33 ms 减少至 9.84 ms，液滴移除时间最高可减少 44.7%。考虑液滴运动过程中发生相变，液态水在亲水流道中运动较快，但会减小扩散层有效扩散面积。同时，通过三维瞬态模型，采用用户自定义边界条件，模拟电池阴极脉冲吹扫过程。结果发现脉冲吹扫能有效减少流道入口区域水分的积聚，对提升电池性能有积极作用；电池电压和阴极流道内的水分分布对脉冲吹扫即时响应，其他区域的响应则有延迟。

将强化流道质量传输与优化流道水传输性能相结合，本文设计了三维流道结构，研究三维流道的气体流动特性，水传输特性，以及三维流道电池的运行特性。结果表明，三维流道可以有效实现“水、气分离”，气体流道内的水分可以部分通过流道间隙排出到电池外。三维流道结构强化了流道内反应气体的质量传输，电池性能有大幅度的提升。此外，不同的流道末端倾角对电池性能影响不大，但是较大的末端倾角会导致流道较大的压降；三维流道结构还会造成反应气体的浪费，尾气需循环使用。

电池传质或水管理不佳时，会导致“水淹”或电池“饥饿”，从而引起电池电压的异常，加快碳腐蚀速率，造成电池电化学性能降低。通过模拟计算电池的电位，研究电池处于不同运行工况时，电池的固相电势，膜相电势变化，分析电池腐蚀程度，为抑制碳腐蚀提供指导意义。并且基于热力学角度，根据碳腐蚀反应的化学平衡常数，考察不同操作条件对电池碳腐蚀速率的影响。计算结果表明，降低工作温度、提高系统压力、减小过量系数以及降低反应气体相对湿度能有效减缓电池的碳腐蚀反应速率。

本文采用数值模拟与和实验相结合，基于强化传质，深入研究了燃料电池流场优

华中科技大学博士学位论文

化以及水热管理，结果对电池流场结构设计和系统优化有一定的指导意义。

关键词：质子交换膜燃料电池，强化传质，温度分布，热平衡，水传输，脉冲吹扫，三维流道，碳腐蚀

ABSTRACT

Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) is a high efficient device, which directly transfers chemical energy stored in the fuel into electric energy. With the advantages not only including light weight, high energy density, no moving parts wear and low noise, but also including zero emission, environment friendly and low infrared radiation, PEMFC has been considered as a reliable source of power, widely used in civilian and military fields. Water, thermal and gas managements seriously affect the performance of fuel cell, thus structural optimization, enhancement of mass transfer, and improvement of the management level of gas, water and heat are the key issues for the development of fuel cells. The dissertation focuses on the relationship between the management level of water, heat and gas and its performance in the proton exchange membrane fuel cell, and develops the enhancement theory and method of the water/heat/gas in the fuel cell, and carries out numerical simulation and experimental verification.

Improvement of the management level of gas and enhancement of mass transfer of the reactants could improve the performance of the fuel cell. In this dissertation, the effect of adding blockages in the flow channel was studied both by numerical simulation and experiment. Numerical results were successfully validated by the experimental data, confirming the performance improvement that occurred with blockages in the flow channel, particularly in the shape of rectangle and at the cathode side. The results also indicated that closer arrangement of the blockages corresponded to better performance. The analysis of the angle between the velocity vector and the concentration gradient in the convective mass transfer of the reactants showed that, the addition of the blockages in the flow channel could effectively reduce the angle. Combined with the field synergy principle, it was proved that the synergy between the velocity vector and the concentration gradient could be enhanced under the turbulence of the blockages, and effective mass transfer coefficient was proposed to measure the mass transfer capability of the fuel cell.

Thermal management was another important issue limiting the development of the fuel cell. A three-dimensional model with coolant channels was developed to investigate the temperature distribution of PEMFCs under the impacts of different operating conditions, including Reynolds numbers of the coolant water, current densities, and relative humidity levels of reactants at operating temperature of 353 K. And a novel thermal resistance model was proposed to validate the rules governing temperature distribution in fuel cells. Numerical simulation results revealed that relative humidity had a significant effect either on cell performance or on temperature distribution, and the temperature of the interface between the catalyst layer (CL) and gas diffusion layer (GDL) in the cathode was the highest of any part in the fuel cell. Limited by the temperature of the coolant water, small rise of reactant temperature would have little influence on the overall temperature distribution. However, the local temperature was too high at current density of 2 A cm^{-2} with fully humidification, and the temperature should be kept in a reasonable range by lowering the coolant inlet temperature. Meanwhile, the phase change and its effect on the heat balance in a PEMFC stack was investigated both theoretically and experimentally. The effect of the phase change on heat balance must be accounted for to yield reliable results. During the heating process, convective heat transferred by the coolant water could be enhanced by elevating the flow rate of the coolant. During the cooling process, the thermal balance coefficient can reach 1.0. However, because of the large temperature difference between the MEA and the coolant water at high operating current density, a bipolar plate with high heat conductivity coefficient was required to improve temperature uniformity in the stack.

Water and heat managements were inseparable in the fuel cell due to the gas-liquid phase transition process during the operation. There were three simplified configurations proposed to investigate the water transport characteristics in a PEMFC flow channel. In open system, liquid water in the cathode could be blown away with the exhaust gas. Simulation results showed that, higher inlet flow velocity accelerated water drainage. And

华中科技大学博士学位论文

hydrophobic surface was considered to be a preferable design for water removal. In closed system, water droplet could flow out of the flow channel without external force, just under an appropriate initial velocity with varied and decreasing surface contact angle of hydrophobic surface. Compared with the conventional flow fields, the removal time of water droplet in hydrophobic channel with variable contact angle could be greatly shortened by up to 44.7%, which was reduced from 17.79 ms and 11.33 ms to 9.84 ms. Considering the phase transition during the movement, the liquid water moved faster in the hydrophilic channel with decreasing effective diffusion area. Meanwhile, a 3D transient model, with user-defined boundary, has been proposed to study the effect of gas purging. Gas purging could effectively reduce the accumulation of water in the inlet region of flow channel, and it was positive on performance improvement. And the output voltage and the water distribution in the cathode channel responded immediately to the gas purging, while the water distribution in other regions was delayed.

Combined with the enhancement of mass transfer and the optimization of water transport performance in the flow channel, a new optimized 3D flow field was proposed to investigate gas flow characteristics, water transport characteristics, and operation characteristics. The new type of flow field could effectively separate liquid water from gas flow, that the water could be partially removed through the flow gap. And the 3D flow field could enhance the mass transfer in the flow channel, and improve the performance of fuel cell. In addition, the inclination of the channel had little effect on the performance, while a larger inclination would result in a larger pressure drop. However, 3D flow field caused considerable waste of the reactants, and the exhaust gas recycling was very necessary.

Voltage abnormality of the fuel cell may occur, with flooding or starvation in the channel due to the poor water management and mass transfer, which could accelerate the rate of carbon corrosion and cause the performance degradation of the fuel cell. A mathematical model was established to study the potential characteristic of the solid phase potential and the membrane phase potential under different operating conditions, the extent

of corrosion was qualitatively investigated and guidance for inhibiting carbon corrosion was provided. Based on thermodynamics, the effect of different operating conditions on the carbon corrosion rate of was investigated according to chemical equilibrium constant. It was found that, the rate of carbon corrosion could be slowed down by reducing the operating temperature, increasing the system pressure, reducing the stoichiometry and lowering the relative humidity of the reactants.

The optimization of flow field and the managements of water and heat of fuel cell were investigated both theoretically and experimentally in this dissertation, based on mass transfer enhancement. The results had some guidance on the structure design and system optimization of fuel cells.

Keywords: proton exchange membrane fuel cell, mass transfer enhancement, temperature distribution, heat balance, water transport, gas purging, 3D flow field, carbon corrosion

目录

摘 要	I
ABSTRACT	IV
主要符号及缩写说明	X
1 绪论	1
1.1 课题背景	1
1.2 国内外研究现状	4
1.3 文献综述	6
1.4 本文研究内容	15
2 氢空燃料电池强化传质研究	17
2.1 引言	17
2.2 理论分析	17
2.3 模型验证	19
2.4 单直流道加凸台模拟研究	22
2.5 单蛇形流道加凸台实验和模拟研究	29
2.6 本章小结	40
3 燃料电池温度分布和热平衡研究	42
3.1 引言	42
3.2 高电流密度下燃料电池温度分布	42
3.3 燃料电池热平衡研究	57
3.4 本章小结	69
4 燃料电池液态水传输特性研究	70
4.1 引言	70
4.2 流道中水传输特性	70

华中科技大学博士学位论文

4.3 动态排水	91
4.4 本章小结	97
5 三维流道燃料电池两相流动及性能研究	98
5.1 引言	98
5.2 三维流道结构	99
5.3 三维流道流动特性研究	101
5.4 三维单流道电池运行特性	110
5.5 三维流道电池性能研究	113
5.6 本章小结	121
6 催化层载体碳腐蚀机理研究	123
6.1 引言	123
6.2 燃料电池碳反应过程	124
6.3 碳腐蚀模拟研究	128
6.4 碳反应速率分析	134
6.5 本章小结	140
7 总结和展望	141
7.1 全文总结	141
7.2 主要创新点	142
7.3 研究展望	143
致谢	144
参考文献	146
附录一 作者在攻读博士期间发表的论文	163
附录二 作者在攻读博士期间参加的会议	165
附录三 作者在攻读博士期间参与的科研项目	166

主要符号及缩写说明

英语缩写	英语全称	中文名称
AIP	Air Independent Propulsion	不依赖空气推进
CHP	Combined Heat and Power	热电联供
CL	Catalyst Layer	催化层
FC	Fuel Cell	燃料电池
GDL	Gas Diffusion Layer	气体扩散层
MEA	Membrane Electrode Assembly	膜电极组件
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell	质子交换膜燃料电池
PTFE	Polytetrafluoroethylene	聚四氟乙烯

字母及希腊符号

A	比表面积	R_{an}	阳极电流密度
c_p	定压比热	R_{cat}	阴极电流密度
c_r	凝结常数	R_{ohm}	电阻
c	浓度	Re	雷诺数
D	扩散系数	RH	相对湿度
d_m	膜厚度	r	半径
E	活化能	r_w	凝结/蒸发率
e	有效传质系数	S	源项
F	法拉第常数	s	相含量
G	吉布斯自由能	T	温度
H	焓值	t	时刻
I	电流	V	电压
i	电流密度	\vec{v}	速度
K	渗透率	α	电荷传输系数

华中科技大学博士学位论文

$K\Theta$	反应平衡常数	β	化学能转化为热能比率
k	导热系数	γ	传质协同角
k^{eff}	有效导热系数	γ_{an}	阳极浓度指数
L	气化潜热	γ_{ca}	阴极浓度指数
M	摩尔质量	μ	动力粘度
\dot{n}	内部生成率	ε	孔隙率
n	数量	ϕ	电势
Nu	努塞尔数	η	过电位
P	压力	σ	表面张力系数
Q	热量	ρ	密度
R	气体常数	λ	过量系数

下角标

an	阳极	in	入口
cat	阴极	out	出口
rea	反应	sat	饱和态
coolant	冷却水	excess	过剩
en	环境		
add	加入		

1 绪论

1.1 课题背景

1.1.1 氢能的利用

能源，既关乎国家的可持续发展，又与人们生产生活息息相关，已成为当下最受关注的话题之一。能源研究，可以从两个角度进行，一是从能源的自身角度出发，发现和利用新能源，使能源、生态、经济相互促进，良性循环发展；另一方面，从技术革新角度，节能减排，提高能源利用率，减少环境污染。

中国地大物博、资源丰富，但由于人口众多，人均资源占有量却远远低于世界平均水平^[1]。同时，我国正处于经济结构转型期，能源消耗结构仍以常规化石能源为主。化石能源的消耗一方面面临着能源储量减少，但需求量却日益增多的矛盾；另一方面，化石能源也带来了一系列环境问题，CO₂、SO₂、烟尘粉尘的排放，已让“雾霾”笼罩着中国。此外，使用传统化石能源，需经过化学能转化为热能，再由热能转化为机械能两个能量转换过程，效率较低。因此，发现和利用新能源对我国能源结构实现多元化配置，从而解决我国的能源需求问题具有重大意义^[2]。

氢能是重要的新能源，具有来源广泛，清洁无污染、储运方便、利用率高等特点，被誉为 21 世纪最具发展前景的二次能源^[3]。以燃料电池为核心的氢能应用，其利用过程如图 1-1 所示：水在一次能源的作用下形成能源载体氢气，氢气通过燃料电池为手段，进行发电并且应用于能源消费的各个部门。由于燃料来源中不含碳元素，在应用的末端产物也只有水，同时水又开始进行下一轮的循环。整个过程，将低品位的一次能源收集利用产生高品位的二次能源，综合且高效地利用能源，达到节能环保的功效。制定目标明确的氢能技术路线图，并将开发氢能列入国家长期能源战略目标中，使我国早日走入“氢能时代”^[4]。

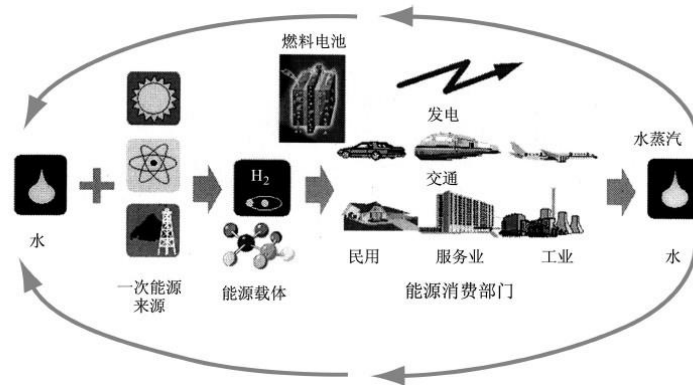


图 1-1 氢能的应用^[2]

燃料电池按照工作温度，可分为高温、中温和低温三种类型。高温燃料电池包括固体氧化物燃料电池和熔融碳酸盐燃料电池，可用于中大型 CHP（Combined Heat and Power）系统中；中温电池包括磷酸燃料电池和碱性燃料电池；低温电池则包括直接甲醇燃料电池和质子交换膜燃料电池，适用于汽车和便携式电子设备等。

其中，质子交换膜燃料电池工作温度范围为 30~100℃，反应工质采用 H₂ 和 O₂。燃料电池直接将化学能转化为电能，中间不经过热机装置，能量转化率高^[5]。其优势主要表现在^[6-9]：1) 高效率，燃料电池的效率在 50% 以上，最佳工况时可达 60%；2) 高功率密度；3) 低噪音，由于没有机械部件摩擦，碰撞；4) 低红外辐射；5) 燃料适用范围广，凡能转化为 H₂ 的燃料均能用于电池系统。

1.1.2 质子交换膜燃料电池反应原理

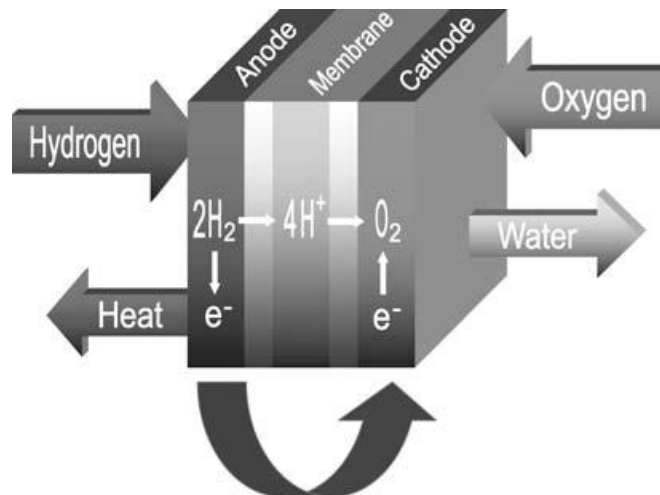
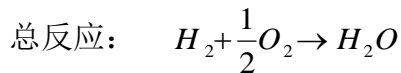
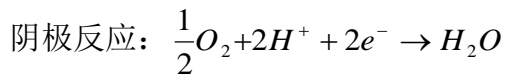
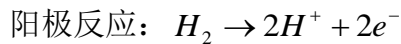


图 1-2 燃料电池基本反应原理^[11]

质子交换膜燃料电池的基本反应原理^[10]：阳极，氢气通过扩散层扩散至催化层，在催化层内被催化剂吸附催化分解为质子和电子，质子通过质子交换膜达到阴极，电子通过外电路达到阴极；阴极，空气或氧气通过扩散层达到催化层，在催化剂的作用下在催化层表面与质子、电子发生化合反应，产生水和热。其反应原理图如 1-2 所示。反应式为：



反应后总的产物只有水和热量，充分说明质子交换膜燃料电池的环境友好性。如今，雾霾侵袭我国大部分城市，危害人民生命安全，环境友好型能源的发展尤为重要。

1.1.3 质子交换膜燃料电池结构

质子交换膜燃料电池的基本组成，包括流场板，膜电极以及集流装置、密封装置和锁紧装置等，如图 1-3 所示。

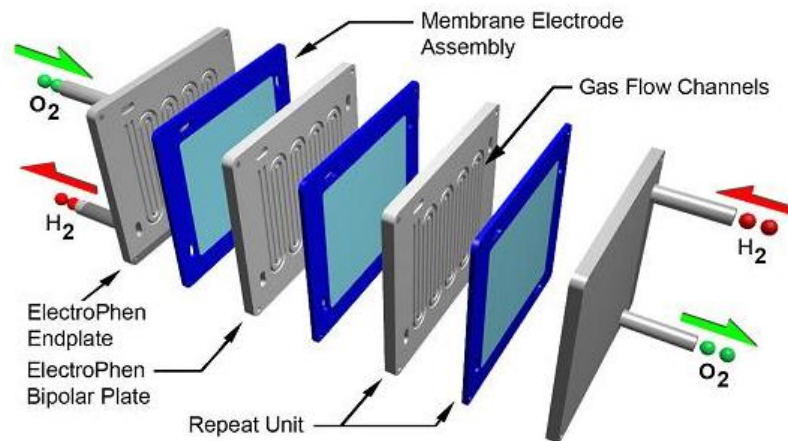


图 1-3 燃料电池结构示意图¹

流场板，起到分配反应气体的作用，同时也是生成的液态水排出电池的通道，常采用高电导率的石墨板或金属板制成。石墨流场板便于机械加工，耐腐蚀好，具有极

¹ www.futureenergies.com

好的化学稳定性，但体积大、硬度脆，运输和运行过程易损坏；金属流场板的延展性较好，机械强度大，但金属易被腐蚀。流场板的加工形式决定气体在电池内部的分布，常见的流场有平行流场，蛇形流场，交指型流场。平行流场结构简单，但由于其内部压降较小，不能有效地将燃料电池产生的液态水及时排除，性能最差。而蛇形流场和交指型流场具有较高的水管理性能，但流场的压降也会增大^[12]。

膜电极组件（Membrane Electrode Assembly, MEA）包括质子交换膜，阴阳极催化层和气体扩散层。质子交换膜，在电池反应中起到传输质子和水分子的作用，同时隔绝氢气和氧气，防止反应气体在阴阳极流道中互串而产生安全隐患。质子交换膜需具备极佳的化学耐受性、良好的机械延展性、吸水性以及良好的质子传导能力，常用的是杜邦公司的 Nafion 膜。催化层，常采用担载型铂催化剂，即将 Pt 粒子高度分散在碳粉表面，常用的碳粉为 XC72。催化剂需具有高的比表面积，与反应物充分接触，提高催化效率。催化层的制备有两种方法，一种方法是将碳载催化剂固定在气体扩散层的碳纸或碳布上；另一种方法是将催化剂固定在电解质膜上，形成膜电极集合体。气体扩散层，在燃料电池中起到气体扩散、传输水分等作用，并为电池的催化层提供支撑，常采用碳纸基材经聚四氟乙烯（PTFE）疏水处理，并在其表面刷涂微孔层制备而成。

集流装置是在电池工作过程中，收集电子，向外部负载输出电功的装置。密封装置和锁紧装置等则是电池在组装过程中，防止气体泄漏，同时对电池施加预紧力，以降低电池接触内阻。

1.2 国内外研究现状

1.2.1 质子交换膜燃料电池发展

最早的燃料电池由 William Grove 发明，将电解水装置中的电源换成电流表，电流表指针有偏转，产生了微小电流^[13]。电解过程发生逆转，氢气和氧气重新化合，从而产生电流。1889 年，Mond 和 Langer^[14]第一次组装燃料电池，开始使用 Pt 为催化剂。之后，燃料电池结构不断改进。直到 20 世纪 60 年代，燃料电池开始进入实用性

华中科技大学博士学位论文

开发阶段。由美国航空航天局和通用电气公司联合开发研制出飞船用燃料电池系统，为阿波罗号登月做出了巨大贡献。目前燃料电池的应用正受到世界各国的高度重视，广泛应用于民用、军事等方面，包括汽车发动机、移动电站以及潜艇动力系统等。

在军事领域，PEMFC 可应用于潜艇和无人侦察机等领域。目前，燃料电池在潜艇上应用非常成功。德国 212A 型潜艇是全世界第一种采用燃料电池-柴电动力系统的 AIP (Air Independent Propulsion) 潜艇^[15]。该潜艇采用的混合推进装置，由柴油发电机、燃料电池系统和推进电机组成，如图 1-4 所示。其中 FC/AIP (Fuel Cell) 系统输出稳定，适用于水下巡航，柴电动力系统响应迅速，动力强大，适用于潜艇高速航行。燃料电池具有高效率、低污染、低噪声以及低红外辐射等优势，能够满足潜艇对隐蔽性和续航能力的需求。

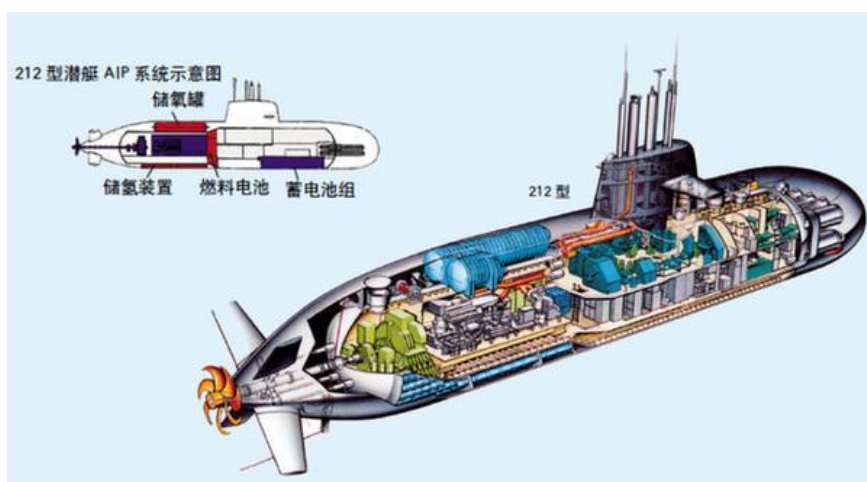


图 1-4 德国 U212 潜艇 AIP 系统示意图^[15]

在民用领域，燃料电池汽车技术成为汽车界战略产品开发的重点。北美、欧洲、日韩等燃料电池相关技术发展迅速，基本的性能开发已完成。2008 年，本田新型燃料电池汽车“FCXClarity”开始投放市场^[16]。2014 年，丰田推出氢燃料电池汽车“Mirai”，译作“未来”，如图 1-5 所示。之后，现代、通用、奔驰及上海汽车等公司也相继发布量产氢燃料电池汽车。目前，中国燃料电池技术还处于试验验证阶段，我国国家发改委、国家能源局将“氢能与燃料电池技术创新”列入重点任务之一，且我国燃料电池公共汽车商业化示范项目已于 2003 年启动。除了应用于汽车行业，燃料电池也已应用于通信行业。武汉理工新能源有限公司、武汉理工大学、移动通信集团湖北公司联合美国 Relion 公司于 2009 年 11 月，在武汉市安装了我国第一台商业化通讯基站燃料

电池备用电源。此外，国家政府加大新能源汽车的扶持力度，对我国燃料电池的进一步研究和发展提供有利条件。



图 1-5 丰田“Mirai”氢燃料电池汽车^[17]

1.2.2 质子交换膜燃料电池研究现状

燃料电池运行过程中，氢气和氧气化合将化学能直接转换为电能，此过程的副产物为水和热量。由于燃料电池通常工作在 $60-80^{\circ}\text{C}$ 的工况下，产物水主要呈液态。在高电流密度下，电化学反应产生的大量产物水若不能及时地从电池内排出，将会阻碍反应气体的传输，使燃料电池的性能恶化。同时，高温会导致膜材料变性，为维持燃料电池工作温度的稳定和运行安全，需要对燃料电池产生的热量进行移除。水、热管理对燃料电池的性能和寿命至关重要。水管理，即维持电池内的水平衡^[18]，移除过余水分保证气体传输的同时，维持电解质膜的水化；热管理，即对电池内热量的生成与传递、温度场分布和冷却方式等进行研究。此外，燃料电池的传质特性，包括反应气体的质量传输和电池内水分的传输，也是维持燃料电池高性能的重要方面。

1.3 文献综述

燃料电池的传质、热管理、水管理是燃料电池发展的关键问题，这些因素相互影响、相互制约。燃料电池反应气体的质量传输将直接影响电池的性能，电池性能决定电池的电化学产热量，与电池的热平衡、温度分布密不可分；而燃料电池水分的质量传输，影响电池性能的同时影响电池的水管理，且反应过程中水-水蒸气相变

则使水管理和热管理相互耦合。碳腐蚀则发生在传质或是水管理不佳时，分析碳腐蚀程度，考察电池碳腐蚀速率可为抑制碳腐蚀提供指导意义。上述影响因素不会单独存在，往往会相互耦合，对电池的性能与寿命产生影响。电池良好的传质性能，均衡的温度分布以及良好的水管理将会使电池高效、稳定运行，相应地，电池寿命也将延长。

1.3.1 燃料电池强化传质研究

图 1-6 为典型燃料电池的极化曲线。电池运行过程中，电压降的主要原因是活化极化、欧姆极化和浓差极化。减少不可逆损失，维持电池高效运行是燃料电池发展的关键^[19-24]。活化极化，是由于发生在电极表面的反应迟延导致其电位偏离平衡电位的现象，与电极材料和电流密度相关。欧姆极化，是克服电子通过电极、各种连接部件的阻力以及离子通过电解质的阻力而引起的电压降，与电池各部件材料物性和电流密度有关。浓差极化，由于电极表面反应物的浓度发生变化引起的。活化极化和欧姆极化与电池物性及初始条件相关，浓差极化与电池结构和反应过程相关。伴随着反应的进行，反应物浓度和生成物浓度发生变化，若无法向电极表面提供足够的反应物将会导致浓差极化，需要通过强化反应气体以及生成物水的质量传输来改善。反应气体和液态水在电池内的传输过程，可以通过优化流场结构，对电池各组件材料或结构进行改进来实现强化。

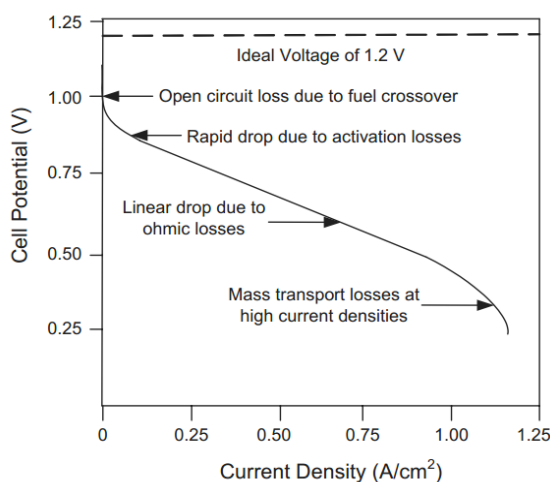


图 1-6 典型低温、常压燃料电池的电压变化曲线图^[25]

流场结构直接影响电池的性能^[26]。Shimpalee 等^[27]研究 200 cm² 的蛇形流场布置不同长度、不同数量的流道对组分传输和电池性能的影响。流道长度短且数量多的流场，温度分布、水分分布、以及电流分布更加均匀。也有研究表明，流道与岸的高宽度比能够获得更好的排水性能^[28]，但较大的岸宽有利于热量的排出。Hu 等^[29]采用三维稳态模型研究传统流场和交指型流场的流动特性和传质特性。结果发现，交指型流场能有效强化电池内的对流传质，从而使电池性能较优。Gamburzev 和 Appleby^[30]采用新型质子交换膜以及高活性的催化剂提升电池性能。于景荣等^[31]采用不同厚度的 Nafion 膜与低铂载量气体扩散电极组装 PEMFC，采用单电池评价装置测试电压-电流密度极化曲线方法，研究 Nafion 膜厚度对电池性能和内阻影响，得到减小 PEMFC 的膜厚度有利于提高电池的工作性能。Gerteisen 等^[32]对燃料电池扩散层进行激光开孔处理，用实验证实开孔后的扩散层减少了水分的积聚，增强了反应气体的传输，提高了电池性能，改善由于相对湿度、饱和度以及温度不均一性造成的性能低下。Zhou 等^[33]采用数值模拟方法研究扩散层的压缩比以及表面润湿性、界面接触电阻、催化层厚度和空气的相对湿度对电池性能的综合影响。刘福利和辛明道^[34]针对直流道 PEMFC 阳极，通过建立二维稳态的数学模型研究流道和电极内的流动和传质特性，得到增大进口速度，增加进口氢气质量分数、降低催化层厚度有利于氢气的质量传递。刘璿等^[35]采用透明电池可视化方法研究了在地面常重力环境中，质子交换膜燃料电池流道淹没现象，得到滞留在阴极侧流道的水量多于阳极侧，发生在阴极侧的淹没区域大于阳极侧。并且通过提高反应物流量能够强化气体传质，且提高阴极侧反应物流量更为有效。

除上述优化方法外，流道中加入扰流元件^[36-40]也是提升电池性能的有效手段。Ghanbarian 和 Kermani^[41]通过数值模拟方法研究平行流场中布置三种不同截面形状的凸台对电池性能的影响，结果梯形凸台性能提升最为明显。Perng 等^[23, 42]继而研究得到梯形凸台最高效率提升比例和最优尺寸。Tiss 等^[43]采用二维燃料电池模型研究加凸台电池的质量传输特性。结果表明凸台整体布置的倾斜角对电池性能，尤其在减少浓差损失方面影响显著。Kuo 等^[44-46]用数值模拟方法评估新型波浪型流道对燃料电池对流换热和速度特性的影响，基于场协同原理分析了新型流道对电池换热的强化，且新型流道气体流速的提高增强了反应气体在扩散层的扩散，有利于催化层的催化反应，

并且温度分布的均匀性也有所提高。Heidary 等^[47]通过实验研究平行流场中不同凸台阵列方式的性能比较,结果表明凸台交错排布的电池具有更好的稳定性。

大量研究证实流道中加凸台可以提升电池性能,但并没有相关物理量用来衡量和指导电池的优化设计。此外,场协同原理很少用于燃料电池研究中。场协同原理是由过增元院士提出的^[48],场协同原理表明,对流换热中速度场与温度场的协同能够强化传热。清华大学陈群和过增元进一步将场协同原理拓展到了传质过程^[49],认为速度矢量与浓度梯度的协同,可以强化对流传质。传质场协同理论,可用于各种常用传质过程的场协同分析、优劣判断及相应的改进方法,在质子交换膜燃料电池的强化传质中具有很大的应用价值,为燃料电池结构优化提供有效预判。

1.3.2 质子交换膜燃料电池热管理

燃料电池能量转化过程中,约50%的能量将以热量的形式释放出来^[50],电池的热管理已成为制约电池商业化发展的一个重要因素^[51]。燃料电池的冷却方式按冷却介质分空冷法和水冷法两种^[52]。其中,空冷法包括阴极空气冷却法、反应空气与冷却空气分离法,分别适用于小于100 W和100 W~1 kW的小型电池系统^[53, 54]。空气冷却虽然构造简单,但不能保证每片电池的温度的均匀性。实际应用中,电堆多采用水冷散热方式^[55-57]。因其较空冷电堆有更小体积,结构更紧凑,且由于水的比热容较大,其换热效果更加明显。

温度分布是热管理的最直观表现,国内外学者对燃料电池内的温度分布做了很多研究。Hakenjos 等^[58, 59]采用热成像仪对单电池进行可视化研究,指出水淹区域温度比未水淹区域温度高。Guo 等^[60]采用热成像技术测量平行流道电池阳极侧温度,结果中间流道的温度高于其他区域温度,且电池最高温度出现在中间流道的中心。Zhang 等^[61, 62]采用同步测量法研究电池电流分布和温度分布之间的关联。随着电压的下降,电流密度的升高,电池温度的斜率有所增加。此外,电池阴极催化层和极板之间存在显著温差。Wang 等^[63]通过红外成像技术测量不加湿条件下,电池膜电极的温度分布。实验结果显示电池下游温度高于上游温度,且随着电流密度的增大,膜电极温度提升的同时温度分布的均匀性将变差。Pei 等^[64, 65]通过实验分别研究了氢空燃料电池和氢

华中科技大学博士学位论文

氧燃料电池温度分布特性，实验将热电偶置于电堆指定单电池的阴极 GDL 与流场板之间。结果表明，电池内生成热量主要由冷却水带走，单电池最高温度及温差均呈现中间高两边低“上凸曲线”分布，氢空燃料电池的温度分布更加平稳。

除实验研究外，也有很多学者采用数值模拟方法研究电池内温度分布特性^[66-69]。Shimpalee 和 Dutta^[66]基于 Dutta^[70]模型，添加三维能量方程以及水的相变模型，预测三维稳态多组分燃料电池的温度分布。结果得到，阴阳极极板壁面采用绝热边界条件的电池温度高于边界条件为定温壁面的电池。Cao 等^[68]采用三维、非等温模型模拟研究扩散层与岸的接触热阻，流道岸宽比以及不同的传热系数对扩散层各向异性电池的影响。模拟结果证实接触热阻对电池温度分布和性能的影响不可忽略，且流道与岸的宽度比对电池的传热、传质过程均有显著影响。Shan 和 Choe^[71]采用 Matlab/Simulink 和 C 语言建立动态电堆模型，分析电堆启动过程的温度分布。结果表明，单片电池的阴阳极温度分布是不对称的，这将导致电堆温度分布也呈不对称性。电池温度受阴极入口相对湿度影响，同时它也影响着电池的输出电压和电解质膜中的水含量。

此外，电池内由于水的相变对电池热量分布的影响也受到关注^[72-80]。Zong 等^[73]提出水热管理模型用来模拟电池内质量和能量的传输，得到阴阳极的相对湿度是影响电池性能的重要因素，且直接关系到电池内相变水量和热平衡。结合电动力学模型，Afshari 等^[74, 75]提出二维、两相、非等温模型研究质子交换膜燃料电池的热传递现象和相变效应。他们发现，相变将影响电池入口处的最高温度，且两相模型的电池整体温度高于单相模型，电池内的温度分布严重影响电池内两相水的传输。Dalasm^[76]等采用三维两相非等温模型模拟研究电池阴极界面相变传质速率的空间分布，发现高温以及低饱和度区域蒸发速率大，低温以及高饱和度区域冷凝速率大。此外，增大入口反应气体相对湿度或降低操作温度，可以提高冷凝相变速率；而降低入口相对湿度或增大入口流量，可以提高蒸发相变速率。

对电池温度分布的研究，气体的出口温度往往没有进行监测和研究。由于气体的比热小，较少的热量就会带来剧烈的温升，较高温度的出口气体也将对电池造成损坏。研究电池各界面温度和气体出口温度，对电池内部的热传递特性研究十分必要。而对电池内相变的研究主要集中在其对温度的影响，或是影响相变的因素上，很少文章提

到相变对电池热平衡的具体影响。考虑相变对电池热平衡的影响，可以真实反映电池运行中的加热过程和冷却过程。

1.3.3 质子交换膜燃料电池水管理

1.3.3.1 燃料电池加湿研究

电池运行过程中，为增强质子交换膜的质子传导率，提高电池的性能，常需对进气进行加湿处理^[81-86]。质子交换膜磺酸侧链团簇结构的亲水部分可以吸附大量的水，水化良好的电解质可以使氢离子移动。水化良好的区域，电解质材料的电导率达到 0.1 S/cm ^[5]。当含水量降低时，电导率会随之呈线性下降。经比较发现，不经加湿的电池性能比加湿反应气体的电池低 40% 左右^[87]。常用的加湿方法可分为外加湿和内加湿，外加湿是指气体通过加湿器加湿后进入电堆，从而润湿质子交换膜，其加湿过程主要在电池外部完成^[81-83]；内加湿则是指通过构造新型的自加湿质子交换膜或流场结构，利用电化学反应生成的水实现质子交换膜的加湿，其加湿过程主要在电池内完成^[84-86]。

Jung 等^[82]分析比较了各种加湿方式。自增湿精度比较难于控制且适用系统范围有限，其优势是不需要消耗额外功率。外部加湿能精确控制入口气体相对湿度，也能根据系统需要调节加湿量，但是需要增加额外加湿系统的投入和消耗额外功率。结合各种加湿方式的优缺点，作者提出一种新型的加湿器，使用喷射装置和热混合装置为电池系统加湿。喷射装置使液态水气化，热混合装置利用出口高温冷却剂热回收使加湿更充分。

Casalegno 等^[88]采用转轮热回收装置对燃料电池系统进行热湿回收。高温高湿的尾气通过转轮时，热量和水蒸气被吸附，水蒸气和热量通过转轮的转动到达待处理空气侧，并加热加湿气体。该装置需外加电机驱动转轮，但耗能较小，且相比于膜加湿的阻力^[89-91]小，耐用性强，使用寿命长。

Lu 等^[92]提出新型有加湿区的燃料电池设计。此设计的原理是利用阴极高湿尾气来加湿入口干燥气体。涂正凯等^[93]通过研究常压下，5 kW 燃料电池在工作温度 95°C 时的性能，得到新型复合膜材料可适用于较高温、相对湿度较低的燃料电池。新型复

合膜是由聚四氟乙烯加上磺化侧链组成，侧链的亲水性可以减弱燃料电池堆对加湿系统的依赖，从而缩小燃料电池的系统尺寸并减小了系统的投入。Liu 等^[94]研制出新型自加湿质子交换膜，能够在较干燥的工况下运行，电池电压和电流密度较常规 Nafion 膜燃料电池均有所提高。新型自加湿交换膜是多层复合膜，并在膜制作工艺中添加 Pt。这种新型膜继承了 Nafion/PTFE 膜优势^[95, 96]，具有较强的机械强度和稳定性，同时也克服了 Nafion/PTFE 膜渗透率较大的劣势，渗透到交换膜中的氢气和氧气在催化剂的作用下化合生成了水。

1.3.3.2 燃料电池水传输研究

燃料电池的水管理，也是影响燃料电池性能的关键因素。电池水含量低会造成质子交换膜电导率下降，电池性能低下；水分过多则造成水淹，影响反应气体的传输，严重时会造成电池反向，产生不可逆损坏。研究电池内部的水传输特性，是电池良好水管理的基础^[97-105]。燃料电池质子交换膜中水分传输模型有：扩散模型^[106]、对流模型^[107]、尘一流模型^[108]和统计力学模型^[109]。Ge 等^[110]通过实验和理论分析稳态时不同水分活度膜中的水传输流量，得到相关吸附系数、解吸附系数和扩散系数。结果表明，水分的解吸附系数与吸附系数相差一个数量级，即饱和加湿的膜的失水速度远大于膜吸附水分速度。这种现象说明了膜吸水和失水的不平衡性。Majsztrik 等^[111]研究发现，水分在膜两侧界面的传输阻力远远大于膜内的传输阻力，且水分在质子交换膜内的吸附量与膜的厚度不满足 Fick 扩散定律。

除质子交换膜中的水传输，流道是电池内水分移除到外界的唯一通道，已有大量文献对流道内水传输机理，流道内气态水与液态水的分布特性、流道布局对水分布的影响等进行了研究^[112-119]。Zhu 等^[120]采用三维瞬态模型研究液态水从扩散层开孔处进入流道内的运动特性。液滴的运动受扩散表面润湿性，空气流速以及液态水注入速度的影响。Qin 等^[121]采用 VOF (volume of fluid) 模型研究流道近入口中心处布置亲水板对电池排水的影响，同时考虑亲水板不同的表面接触角，不同尺寸的影响。由于亲水板的表面接触角小于膜电极表面，大于流道底面，液滴接触到亲水板就会自发从 MEA 表面脱离，这种优化结构能促进水分的移除。He 等^[122]建立二维两相模型，研究

交指型流场的气体和水分传输对电池性能的影响。结果发现交指型流场中水分的移除主要依靠水分的传输和蒸发,并且该流场有利于反应气体的传输和排水,电池性能显著提升。Le 等^[123]使用 VOF 界面追踪法建立一个三维、非稳态、多组分、多相的燃料电池模型,用来模拟分析燃料电池反应过程中流动、传热、组分传输、电化学反应以及电流密度的分布。模拟得到,初始阶段,液滴在流道内自由移动,紧接着液滴在壁面附着力和空气剪切力的作用下沿着流动方向发生变形。进入回流区后,变形的液滴在气流拖曳作用下会逐渐破裂并进入流道中心。一旦流道中心液滴聚集浓度过高,流道就会发生堵塞。通过模拟液滴出现位置和出现时间,可以作为流道优化、电池性能优化的参考。

除电池自主排水外,被动排水——动态排水也是电池排水的有效途径。动态排水是通过排气装置突然打开时所产生的瞬间压力,将过剩的水分排出电池^[124-128]。Lin 和 Chen^[127]通过实验研究阳极闭口的燃料电池脉冲排放策略。结果得到最优脉冲持续时间约为 0.2 s,脉冲排放气体量约为阳极反应气体的 1/4 时效率最高,且脉冲持续时间随着脉冲周期的增加而延长。蒋祖威^[129]采用局部电流分布、局部电势分布测试脉冲排气 PEMFC 的阳极局部特性。结果表明,由于水和氮气在阳极流道内的积累,阳极出口区域的局部电流发生衰减,随着反应的进行,电池衰减区域由阳极出口向进口处发展。陈奔等^[130]研究了阳极闭口燃料电池采用脉冲排放,电池性能的衰减特性和恢复特性。实验结果表明,脉冲排气过程将造成阳极侧氢气分压下降和质子交换膜失水。其中,质子交换膜的失水是电池性能衰减的主要原因。此外,脉冲结束后,电池性能的恢复主要依赖于水分的扩散,且性能恢复时间随着电流密度的增大,阴极相对湿度的增加,以及操作温度的升高而缩短,而随着脉冲持续时间的增加和阳极压力的增大而延长。Choi 等^[131]研究潜艇用阴极闭口燃料电池的脉冲排放特性。实验结果表明,电池采用闭口模式较开口模式的输出功率高,但需定期通过气体吹扫方式将电池内冷凝水移除。此外,阴极出口应用脉冲效应可以有效减小电池电压衰减率,降低吹扫频率,将两次吹扫间隔周期延长至 3 倍,这样可以有效提高了闭口系统氧气的利用率。

目前,对于燃料电池的动态排水主要通过实验研究。实验研究的关键在于实验方案的设计,以及实验结果的观察和分析。实验的优势在于可以直观观察动态排水对电

池内水分分布的影响，或是间接通过催化层、质子交换膜的腐蚀情况来推测脉冲排放特性。而采用数值模拟研究电池动态排水特性，对实验结果进行预判，可以用来优化脉冲排水方案。

1.3.3.3 燃料电池碳腐蚀研究

电池反应过程中，反应气体的加湿处理，以及电池电化学反应迅速产生的大量热和高焓值水蒸汽，使膜电极长时间处在高温（相对于环境温度）高湿环境下。由于碳氧化的平衡电动势仅为0.207 V，碳的氧化腐蚀不可避免。此外，整个寿命周期内，频繁的启停过程使电池内产生反向电流，电极碳腐蚀更为严重。研究碳腐蚀影响因素，降低电池碳腐蚀几率，减慢腐蚀速率，是碳腐蚀研究的关键。

国内外学者基于碳腐蚀机理，采用不同测量方式，从电池耐久性角度出发，研究发现影响碳腐蚀的因素包括操作温度、相对湿度、催化剂、电池电压等多个方面^[132-142]。Linse 等^[133]通过实验测量 H₂/N₂ 和 Air/Air 模式下尾气中 CO₂ 浓度，研究催化剂 Pt 对电池碳腐蚀的影响。Ishigami 等^[134]通过使用对 CO₂ 敏感染料实时监测电池启动和停机过程中碳腐蚀过程的 CO₂ 产生量。Kim 等^[143]研究在启停过程中，PEMFC 阴极入口相对湿度对电池腐蚀的影响。启停运行 1500 次后，阴极入口气体相对湿度越大，电池阴极碳腐蚀越严重；此外，通过对尾气收集，分析和处理，得到不同相对湿度下 CO₂ 的量化分析。Oh 等^[144]通过实验对比研究，低温饱加湿的电池和高温不加湿的电池碳腐蚀情况。结果表明，高温加快电化学反应速率，碳腐蚀较低温电池严重。此外，碳腐蚀与电池内水含量密切相关，良好的水管理是电池避免碳腐蚀的重要途径。Takeuchi 和 Fuller^[145]通过实验和数值模拟，研究正常运行时电池的碳腐蚀规律。尽管正常运行时碳腐蚀不如电池启停过程中腐蚀严重，但是长期运行也会使电池发生较大的损坏。电池电压、氧还原活性、相对湿度以及温度等因素均对碳腐蚀速率产生影响。Shen 等^[146]和 Liang 等^[147]通过测量不同方案的启停过程，阴阳极以及质子交换膜进出口电势，得到较优的启停过程。启动过程中，先通入氮气，再通入氢气；停机过程中，卸载负载的方案可以有效避免电池氢氧界面的形成，从而减小碳腐蚀。

目前碳腐蚀研究主要集中在对碳腐蚀量的测量，对催化剂载体材料的改性和运行

方案的改进，忽略了碳水电化学反应的动力学机制，即碳腐蚀速率的研究。研究碳水电化学反应的速率变化规律，可以用来预测电池的性能衰减，针对性降低或者抑制碳水反应几率，大幅提高燃料电池的使用寿命。

1.4 本文研究内容

电池运行过程中，水、热、气管理是燃料电池发展的关键问题。本文通过数值模拟和实验的方法，研究电池内温度分布、水分传输以及气体分布特性，以及其与电池性能之间的关系。具体内容如下：

本文第二章，燃料电池强化传质研究。通过在单流道和单电池中布置凸台，结合场协同原理，通过计算反应气体对流传质中速度场和浓度梯度之间的夹角，研究凸台在传质过程中的协同作用，以及对电池性能的影响。单流道电池模型，考察不同截面形状的凸台以及不同的凸台布置密度对电池性能的影响。单电池模型，采用实验与模拟相结合的方法，研究不同电极侧加凸台和不同凸台间距对电池性能的影响。

本文第三章，探究燃料电池的内部界面温度分布特性以及电池内热平衡分析。通过数值模拟，得到不同电流密度，不同冷却水雷诺数以及不同相对湿度下电池内部各界面的温度以及电池出口温度的分布规律，采用热阻网络法进行分析验证。同时，结合实验，研究反应过程中电池进出口温度、压力变化，以及反应过程中的产热量和热量的移除，考虑水-水蒸气相变对电池堆热平衡的影响。

本文第四章，研究电池的水管理。通过建立不同的流道模型，模拟电池流道中水传输工况，研究不同的扩散层表面润湿性，不同流道结构，以及液滴形态，大小对排水的影响。闭口氢氧电池系统中，流道中气流微弱，通过改进流道表面特性，使液滴在流道内实现“自脱离”。并通过模拟电池脉冲吹扫过程，研究动态排水时，电池性能以及电池内水分分布特性。

本文第五章，将强化流道质量传输与实现流道自排水相结合，提出新型三维流道结构，研究三维流道燃料电池的水传输性能和电性能。同时，结合场协同原理，从协同角和有效传质系数角度，研究三维流道的优势。

华中科技大学博士学位论文

本文第六章,采用一维数学模型,从电势角度定性研究在电池水管理不佳发生“水淹”时或燃料供应不足时造成的电池电压异常,分析电池腐蚀程度,为抑制碳腐蚀提供指导意义。同时,基于热力学角度,根据碳腐蚀反应的反应平衡常数,考察不同操作条件对电池碳腐蚀速率的影响。

本文第七章,对全文的工作进行总结,并对进一步的工作进行展望。

2 氢空燃料电池强化传质研究

2.1 引言

电池运行过程中，活化极化、欧姆极化和浓差极化是造成电压降的主要原因。活化极化和欧姆极化与电池物性及初始条件相关，浓差极化与电池结构和反应过程相关。浓差极化，可以通过强化反应气体以及生成物水的质量传输来改善。燃料电池的强化传质，按照传质的类型分：扩散传质强化和对流传质强化；按照传质的主体分：强化反应气体的质量传输、强化水分子的质量传输和强化离子的数量传输。

目前，研究发现提高反应气体流速和流道中加入扰流物是燃料电池强化传质的有效途径。但是，电池性能的优化主要通过极化曲线来验证，没有相关的准则来评判燃料电池流道设计的优越性，特别是针对全场的复杂流道。本章通过实验和模拟对比，研究单流道以及单电池加凸台的运行特性。同时结合场协同原理，通过计算反应气体对流传质中速度场和浓度梯度之间的夹角，研究凸台在传质过程中的作用，以及对电池性能的影响，分析凸台强化传质的机理。

2.2 理论分析

质量传输特性对于燃料电池至关重要^[148-150]，电池的性能与反应气体的质量流量和浓度等参数有关^[151, 152]。目前，并没有单一参数用来衡量电池流道设计的优越性。尤其针对复杂流道设计，提出相关准则可以作为电池预设计的参考^[153]。类比于强化传热理论^[49]，强化传质理论可以用来指导电池的优化设计。鉴于插入物已经广泛用于流体的强化换热过程中^[154-160]，类似地，在电池流道中布置凸台，研究反应气体的质量传输与传质协同角的关系。本章通过模拟验证协同角与质量传输之间的协同作用，提出有效传质系数作为 PEMFC 的优化准则。

2.2.1 传质协同角

二维、稳态、常物性的扩散传质微分方程^[161]:

$$D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}\right) + \dot{n} = 0 \quad (2-1)$$

式中, D 、 c 和 \dot{n} 分别为扩散系数、浓度和内部生成率。

二维、稳态、常物性、无内部生成率的对流传质微分方程:

$$u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}\right) \quad (2-2)$$

由于浓度沿流动方向的变化远小于浓度沿垂直于主流方向的变化, 即 $\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \ll \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}$,

上式可简化为

$$u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \quad (2-3)$$

按照流体沿平板流动的边界层理论, 浓度边界层的对流传质质量与贴壁层的扩散传质质量相等, 即

$$\int_0^\delta [\vec{V} \cdot \nabla c] dy = \cos \gamma \int_0^\delta [|\vec{V}| \cdot |\nabla c|] dy = -D \left. \frac{\partial c}{\partial y} \right|_0^\delta \quad (2-4)$$

式中, δ 为边界层厚度。从上式可以看出, 对流传质的强弱取决于流速的大小、浓度梯度以及两者之间的夹角。模拟中采用理想不可压缩气体, 定义速度 \vec{V} 和浓度梯度 ∇c 之间的夹角为传质协同角 γ , 其表达式如下

$$\cos \gamma = \frac{\vec{V} \cdot \nabla c}{|\vec{V}| \cdot |\nabla c|} \quad (2-5)$$

2.2.2 有效传质系数

为了评价不同流道结构下的传质性能, 我们定义 e 为有效传质系数。燃料电池反应中, 有效传质系数指的是参与电化学反应的反应气体质量传输, 可以直观反映气体输运能力, 即反应气体在质子交换膜法向的速度分量与反应气体浓度梯度的乘积。

$$e = \left| v \frac{\partial c}{\partial y} \right| \quad (2-6)$$

2.3 模型验证

2.3.1 数学模型

质子交换膜燃料电池模拟计算的数学模型，主要包括质量、动量、能量守恒模型，组分扩散模型，电化学反应模型，多孔介质中的流动与传质模型，液态水的形成、传输模型等。其基本模型如下：

质量守恒方程

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho)}{\partial t} + \nabla(\varepsilon\rho\bar{u}) = S_m \quad (2-7)$$

其中， ε 为孔隙率， S_m 为质量源项，不同的计算区域孔隙率和质量源项不同。在流道区域中， $\varepsilon = 1$ ；在扩散层和催化层中 $\varepsilon < 1$ 。在阳极和阴极流道及扩散层中， $S_m = 0$ ；

在阳极和阴极催化层中， S_m 分别为：

$$S_{ma} = -\frac{M_{H_2}}{2F} R_{an}, \quad S_{mc} = \frac{M_{H_2O}}{2F} R_{cat} - \frac{M_{O_2}}{4F} R_{cat}$$

动量守恒方程

对于牛顿流体而言，考虑剪切力和正应力，其动量方程为：

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho\bar{u})}{\partial t} + \nabla(\varepsilon\rho\bar{u}\bar{u}) = -\varepsilon\nabla p + \nabla(\varepsilon\mu\nabla\bar{u}) + S_u \quad (2-8)$$

其中， p 、 μ 、 S_u 分别为压力、粘度、动量源项。在多孔区域， K 为渗透率， S_u 可表示为：

$$S_u = -\frac{\mu}{K} \bar{u} \quad (2-9)$$

能量守恒方程

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho c_p T)}{\partial t} + \nabla(\varepsilon\rho c_p \bar{u} T) = \nabla \cdot (k^{eff} \nabla T) + S_Q \quad (2-10)$$

华中科技大学博士学位论文

其中, c_p 、 k^{eff} 、 T 分别为定压比热容、有效热导率、温度, S_Q 为能量源项。

$$S_Q = \beta S_{H_2O} h_{rea} + R_{an,cat} \eta_{an,cat} + I^2 R_{ohm} + h_L r_w \quad (2-11)$$

式中, h_{rea} 为电化学反应焓变, β 为化学能转化为热能的比率, S_{H_2O} 为气态水的生成速率, $\beta S_{H_2O} h_{rea}$ 为电化学反应热; $R_{an,cat}$ 分别为阳极和阴极交换电流密度, $\eta_{an,cat}$ 为阳极和阴极过电位, $R_{an,cat} \eta_{an,cat}$ 为活化极化产生的热量; R_{ohm} 为电阻, $I^2 R_{ohm}$ 为欧姆热; h_L 为水的汽化潜热, r_w 为凝结率(或蒸发率), $h_L r_w$ 为相变热。

组分扩散方程

$$\frac{\partial(\varepsilon c_k)}{\partial t} + \nabla(\varepsilon \bar{u} c_k) = \nabla \cdot (D_k^{eff} \nabla c_k) + S_k \quad (2-12)$$

其中, c_k 、 D_k^{eff} 和 S_k 分别表示组分浓度、组分有效扩散系数和组分源项; 下标 k 为组分代码。组分源项在流道和扩散层中为 0, 在催化层中氢气、氧气和水的组分源相分别为:

$$S_{H_2} = -\frac{1}{2F} R_{an}, \quad S_{O_2} = -\frac{1}{4F} R_{cat}, \quad S_{H_2O} = \frac{1}{2F} R_{cat}$$

电流守恒方程

$$\nabla(\sigma_s \nabla \phi_s) + R_s = 0 \quad (2-13)$$

$$\nabla(\sigma_m \nabla \phi_m) + R_m = 0 \quad (2-14)$$

其中, σ 为电导率, ϕ 为电势, R_s 和 R_m 分别为电子电流源项和质子电流源项。在阳极, $R_s = -R_{an}$, $R_m = +R_{an}$; 在阴极, $R_s = +R_{cat}$, $R_m = -R_{cat}$ 。

$$R_{an} = R_{an}^{ref} \left(\frac{C_{H_2}}{C_{H_2}^{ref}} \right)^{\gamma_{an}} \left[\exp\left(\frac{\alpha_{an,an} F \eta_{an}}{RT} \right) - \exp\left(-\frac{\alpha_{cat,an} F \eta_{cat}}{RT} \right) \right] \quad (2-15)$$

$$R_{cat} = R_{cat}^{ref} \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{ref}} \right)^{\gamma_{cat}} \left[\exp\left(-\frac{\alpha_{cat,cat} F \eta_{cat}}{RT} \right) - \exp\left(\frac{\alpha_{an,cat} F \eta_{cat}}{RT} \right) \right] \quad (2-16)$$

其中, R_{an}^{ref} 和 R_{cat}^{ref} 为阳极和阴极参考交换电流密度, α 为电荷传输系数, η 为过电位。

气体扩散模型

忽略对流加速和扩散，多孔介质层流流动模型退化为 Darcy 定律：

$$\nabla p = -\frac{\mu}{K} \vec{u} \quad (2-17)$$

扩散方程为：

$$q_y^k = -D_k \frac{\partial c_k}{\partial y} \quad (2-18)$$

其中， D_k 为组分 k 在多孔介质中的扩散系数， q_y^k 为组分 k 在 y 方向的扩散通量。

水分传输方程

发生相变及相变后液态水的传输方程为：

$$\frac{\partial(\varepsilon \rho_1 s)}{\partial t} + \nabla(s \rho_1 \vec{u}_1) = r_w \quad (2-19)$$

$$r_w = c_r \max[(1-s) \frac{P_{wv} - P_{sat}}{RT} M_{H_2O}, -s \rho_1] \quad (2-20)$$

式中， c_r 为凝结常数， s 为当地的相饱和度， ρ_1 为液态水的密度。

2.3.2 模型验证

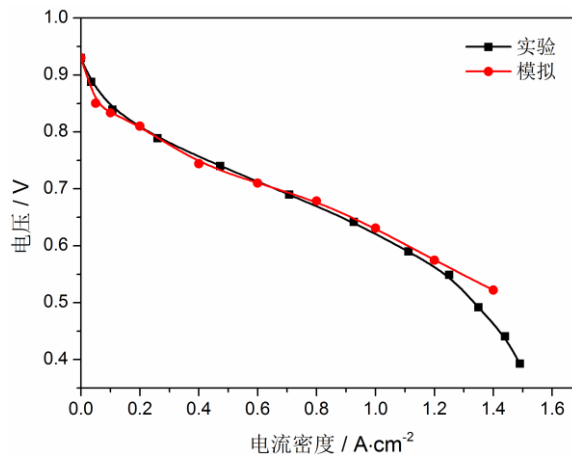


图 2-1 模拟结果与实验数据^[162]对比

模拟计算使用商用计算流体软件 ANSYS FLUENT 14.5，采用基于压力的求解器，压力速度耦合采用 SIMPLE 算法求解。图 2-1 为模型验证，模拟计算时几何模型、物性参数、边界条件按照文献^[162]中实验条件设置，将模拟结果与实验结果进行比较。模

拟验证时,电池运行工况按照实验条件设置,工作温度设定为 80°C ,阴阳极背压 3 atm ,相对湿度 100% 。从图中可以看出,电流密度低于 1.2 A cm^{-2} 时,模拟结果与实验结果基本吻合;而电流密度高于 1.2 A cm^{-2} 时,模拟结果与实验有较大的差别。这种电池极化曲线在低电流密度时吻合较好,高电流密度时差别显著的特性在文献^[163]中也得到验证,尽管文献^[163]中采用的实验数据和数值模拟模型均与本文不同。实际运行过程中,随着电流密度的升高,电化学反应产生的水量增加,且电池内积聚的水量也随着反应的进行逐渐增多,这样将导致电池内发生“水淹”现象,电池性能急剧下降。计算过程中,电池内水的分布特性是由水的饱和度和水含量描述,但电池内水的具体存在形式在模拟中不确定,“水淹”等现象对电池造成的影响如反应气体传输受阻不能准确描述,从而电池性能的下降趋势较实验平缓。电流密度 1.35 A cm^{-2} 时,电池电压的实验和模拟数值分别为 0.492 V 和 0.536 V ,模拟结果相对实验结果的误差为 7.7% ,而电流密度小于 1.3 A cm^{-2} 时,模拟结果相对实验结果的误差均小于 5% 。尽管高电流密度下,模拟结果相对实验结果的误差较大,但整体看来模拟计算采用的模型具有可靠性。

2.4 单直流道加凸台模拟研究

2.4.1 光滑流道和加凸台流道模型

电池运行过程中,系统的质量传输为扩散传质和对流传质之和。流道中加凸台,一方面可以加大流道中气体流速,强化对流传质;同时增加流动扰动,加大了电化学反应方向的速度分量,强化扩散传质。凸台截面形状考虑矩形和半圆形,具体电池结构和流道结构如图 2-2 所示。矩形凸台,截面尺寸为 0.4 mm (高) $\times 0.4\text{ mm}$ (长);半圆形凸台,截面半径为 0.4 mm ,两种类型凸台宽度与流道宽度一致,均为 0.8 mm 。根据凸台数量逐渐增加的原则,有以下四种布置方案,具体见表 2-1。Case 1、Case 3 和 Case 4 凸台等间距布置,间距分别为 10 mm 、 2.5 mm 和 1 mm 。Case 2 考虑出口段反应气体的消耗,凸台在流道中采用前疏后密的方式布置,靠近出口处两凸台中心间距 2.5 mm ,前面间距依次按 1.2 倍等比例增加。

表 2-1 凸台布置方案

	凸台间距 (mm)	是否等间距
方案一	10	是
方案二	2.5	否
方案三	2.5	是
方案四	1	是

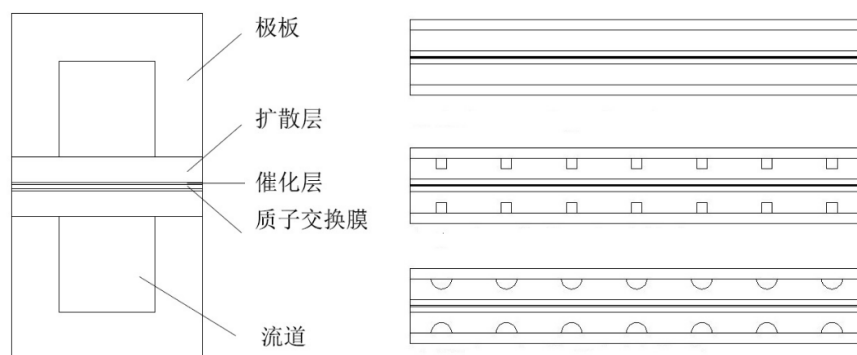


图 2-2 电池结构和流道加凸台示意图

2.4.2 网格划分

采用 Gambit2.4.6 对燃料电池单直流道模型进行网格划分。由于结构规则，整个模型采用六面体结构化网格，且有三种不同尺寸的网格划分方案。方案 1 网格数量为 196000，方案 2 的网格数量为 490000，方案 3 为 687500。以方案 2 为基准，方案 2 具体网格划分方案如表 2-2 所示。方案 1 在方案 2 的基础上减少长度方向即流动方向的网格数量，网格长度尺寸由 0.1 mm 增加至 0.25 mm；方案 3 则是在方案 2 基础上减小网格宽度和高度尺寸，其中网格宽度尺寸由 0.1 mm 减小至 0.08 mm，集流板和流道的网格高度尺寸由 0.1 mm 减小至 0.08 mm，电池其他部分的高度方向网格数量保持不变。

网格独立性的结果如表 2-3 所示。从表中可以看出电流密度为 1.4 A cm^{-2} ，方案 1 与方案 2 电流密度的相对误差为 0.5%，而方案 3 与方案 2 的电压值几乎相同。这就说明模型采用规则的六面体网格，网格数量大于 196000 时，计算结果几乎与网格数

量无关。针对单直流道内布置矩形凸台模型，选取合适的网格尺寸，加凸台模型和单直流道模型网格数量可保持不变。综合考虑矩形凸台尺寸、计算时间以及计算精度，本节计算采用方案 2。单直流道内布置半圆形凸台模型，采用相同的全局网格尺寸，不同方案的半圆形凸台流道模型网格数量也维持在 490000 上下，分别为 482896、479248、484880 和 485424。模拟边界条件及物性参数分别如表 2-4 和表 2-5 所示。

表 2-2 单流道电池模型几何尺寸和网格划分

	长度 (mm) / 网格	宽度 (mm) / 网格	高度 (mm) / 网格
集流板	62.5/625	1.6/16	1.2/12
流道	62.5/625	0.8/8	0.8/8
气体扩散层	62.5/625	1.6/16	0.21/5
催化层	62.5/625	1.6/16	0.012/5
质子交换膜	62.5/625	1.6/16	0.036/5

表 2-3 网格数量对模拟结果的影响

	网格数	电压 V	相对误差 %
方案 1	196000	0.5670	0.5
方案 2	490000	0.5696	-
方案 3	687500	0.5698	<0.01

表 2-4 单流道质子交换膜燃料电池边界条件

参数	数值	参数	数值
操作压力 (Pa)	101325	空气过量系数	2.5
出口背压 (Pa)	0	氢气过量系数	1.5
工作温度 (°C)	65	空气/氢气相对湿度	100%
空气/氢气进口温度 (°C)	65	开路电压 (V)	0.95

表 2-5 单流道质子交换膜燃料电池主要物性参数

参数	数值	参数	数值
氢气扩散系数 (m ² /s)	1.1×10^{-4}	集流板有效电导率[1/(Ω·m)]	83000
氧气扩散系数 (m ² /s)	3.2×10^{-5}	扩散层孔隙率	0.5
水蒸气扩散系数 (m ² /s)	7.35×10^{-5}	扩散层粘性阻力系数 (1/m ²)	1×10^{12}
其他组分扩散系数 (m ² /s)	1.1×10^{-5}	扩散层有效电导率[1/(Ω·m)]	5000
阳极交换电流密度 (A/m ³)	2×10^9	催化层孔隙率	0.5
阴极交换电流密度 (A/m ³)	1×10^5	催化层比表面积	2×10^5
阳极浓度指数	0.5	催化层有效电导率[1/(Ω·m)]	1000
阴极浓度指数	1	膜摩尔质量 (kg/kmol)	1100
孔隙中水的饱和指数	2	膜质子传导系数	1
阳极交换系数	0.5	膜质子传导指数	1
阴极交换系数	1.5	接触电阻 (Ω·m ²)	2×10^{-6}

2.4.3 结果分析

2.4.3.1 不同凸台布置方案下电池性能

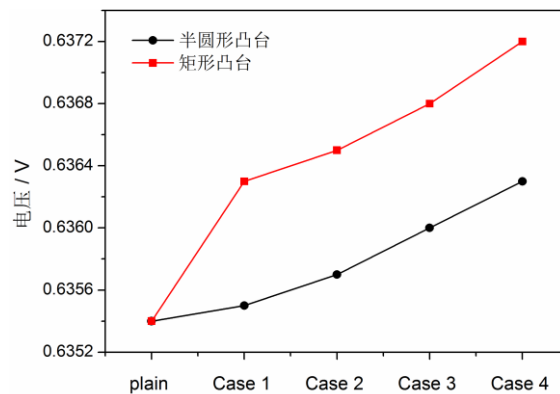


图 2-3 不同凸台布置方案下电池性能

图 2-3 为电流密度为 1 A cm⁻²，流道中布置不同间距的矩形和半圆形凸台时，燃料电池的性能比较，其中 plain 代表的是传统直流道燃料电池。在流道中加入凸台后，

燃料电池的性能均较传统电池有所提高，并且随着凸台布置加密，电池性能提升越显著。此外，与半圆形凸台相比，通道中加入矩形凸台对电池性能的提升效果更好。

2.4.3.2 不同凸台布置方案下速度场分布

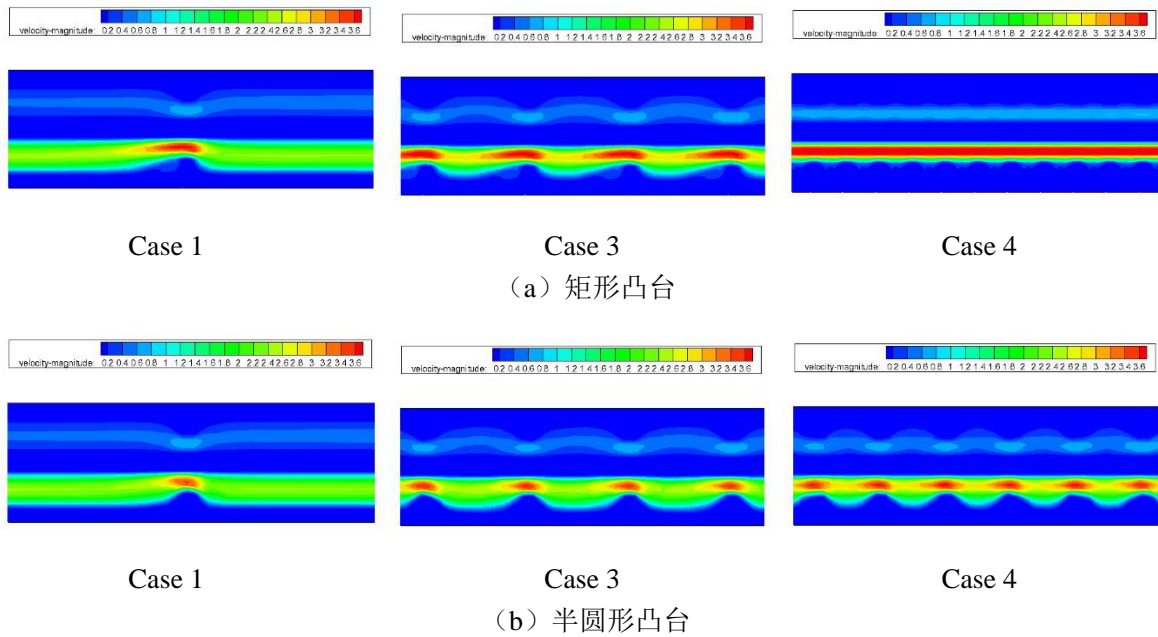


图 2-4 不同方案下速度场云图

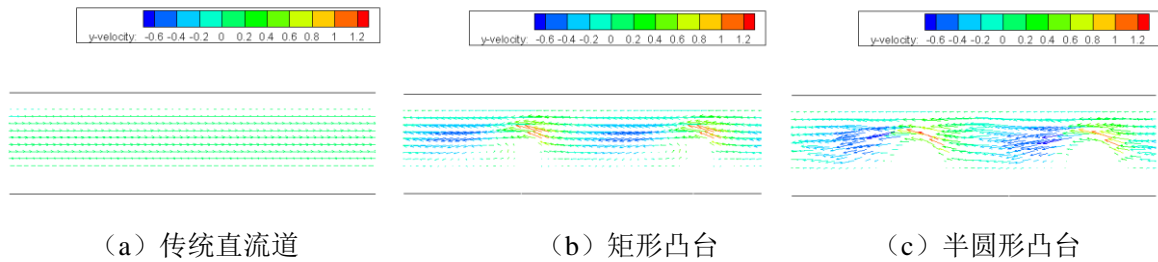


图 2-5 电池阴极速度矢量图

图 2-4 为电流密度为 1 A cm^{-2} 时，Case 1、Case 3 和 Case 4 的电池速度场云图。在流道中添加凸台后，通道截面积变小，流速有所增加，这将有利于电池的排水。与光滑流道相比，加凸台后的流道中，垂直指向扩散层内部的速度分量即 Y 方向速度增加，这样更加有利于反应气在扩散层的扩散，如图 2-5 所示。尤为重要是，反应气在流经凸台时，通道截面积先减小后增大，这将使流道中反应气体的浓度在垂直于流道方向上分布更加均匀，从而减小由于靠近扩散层处反应气的消耗而带来的浓差损失。

此外，从速度云图可以看出矩形凸台对气流的扰动更为剧烈，凸台处的速度提升更为显著，而从速度矢量图可以看出气体流过半圆形凸台后的回流区域较大，这也验证了矩形凸台较半圆形凸台对电池性能的提升更为有效。

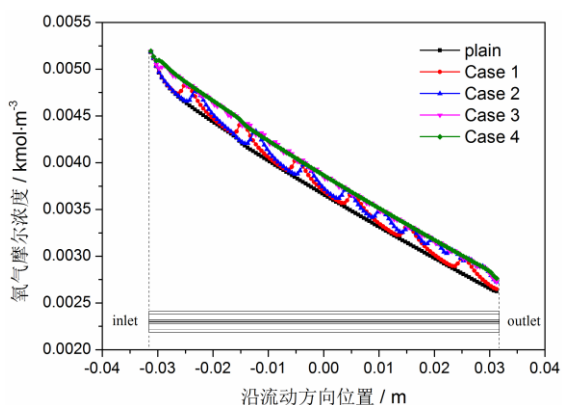


图 2-6 流道与扩散层界面氧气摩尔浓度

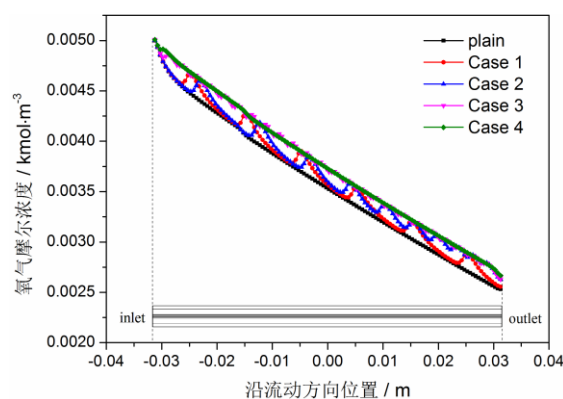


图 2-7 扩散层与催化层界面氧气摩尔浓度

图 2-6 和图 2-7 分别为流道中加矩形凸台时，阴极流道与扩散层交界面以及扩散层与催化层交界面中心的氧气摩尔浓度图。可以看出，对于光滑流道，沿着流动方向，氧气摩尔浓度随着反应的消耗从入口至出口呈线性下降；而对于加矩形凸台的流道，在每个凸台处氧气的摩尔浓度都有所提高，凸台布置越密，流道中氧气摩尔浓度增加的区域就越多，扩散至电池内部的氧气就越多，最终使电池内氧气摩尔浓度整体提高，从而电池性能得到提高。

2.4.3.3 不同凸台布置方案下阴极流道的压降

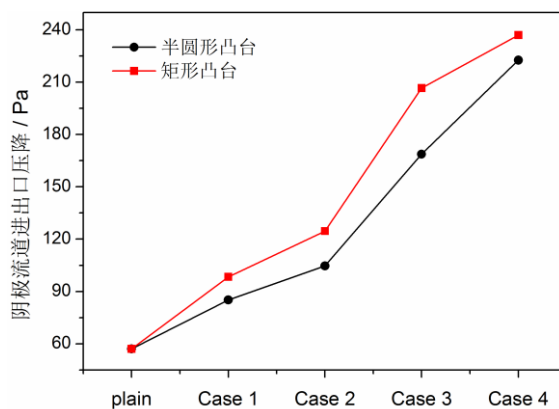


图 2-8 不同凸台布置方案下电池阴极压降

图 2-8 为流道中布置不同间距的矩形和半圆形凸台时，燃料电池阴极流道的进出口压降。凸台布置越密，阴极流道压降越大；且矩形凸台的流道压降高于半圆形凸台的流道。这是由于气体流过矩形凸台时，会在凸台周围形成横向涡，从而使气体流过时的形状阻力较大。而在流道内流量不变的情况下，流道内的压降直接影响风机的功耗，压降越大，风机的寄生功率越大。

2.4.3.4 不同凸台布置方案下协同角

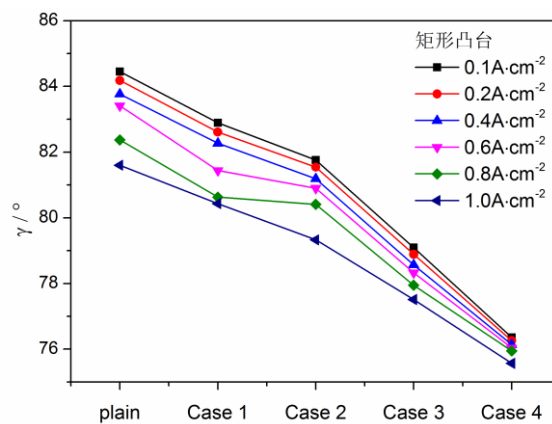


图 2-9 不同方案流道平均协同角

燃料电池反应过程中，由于反应气体在催化剂 Pt 的催化作用下发生电化学反应，反应速率极快，因此电池的性能主要受反应气体传输能力的限制。反应气体通过流道向扩散层、催化层的质量传输将直接影响电池电化学反应程度，从而影响电池的输出性能。燃料电池的场协同原则是指，燃料电池反应气体的速度场和浓度梯度协同的程度。它们的协同程度越好，电化学反应越充分，电池效率越高。图 2-9 为流道中布置不同间距的矩形凸台时，燃料电池阴极流道速度场和浓度梯度之间的平均夹角。流道中布置凸台，阴极流道的平均夹角减小，这是由于在凸台的扰流作用下，处于层流的反应气体速度场发生变化，反应气体向电池内部的质量传输得到强化。凸台布置越密，扰流作用范围越大，协同角越小，这与电池性能的变化规律也相吻合。而相同流道结构下，电流密度越大，流道平均协同角也越小，这是大电流密度下，电池内反应气体电化学反应量增大的缘故。

2.5 单蛇形流道加凸台实验和模拟研究

2.5.1 实验系统

本实验采用的是阴、阳极板均为单蛇形流道的单电池，活化面积 25 cm^2 ，且阴、阳极极板根据需要分别进行不同方式的组装和测试。膜电极 MEA 采用 Nafion 膜，催化层的 Pt/C 催化剂中 Pt 载量为 0.4 mg cm^{-2} 。单电池性能采用加拿大 Greenlight 公司的 FCATS G50 燃料电池测试系统测试，如图 2-10 所示，该测试平台可对阴阳极反应气体流量、温度、相对湿度、气体增湿露点温度等进行精确控制，并实时记录各反应参数。单电池的几何参数如表 2-6 所示。

表 2-6 质子交换膜燃料电池几何参数

参数	数值
流道深度 (m)	1×10^{-3}
流道宽度 (m)	1×10^{-3}
岸宽 (m)	0.75×10^{-3}
气体扩散层厚度 (m)	2.5×10^{-4}
催化层厚度 (m)	1.2×10^{-5}
质子交换膜厚度 (m)	1.2×10^{-5}



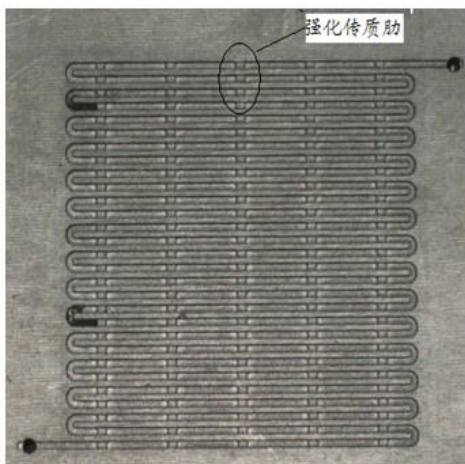
图 2-10 G50 电堆测试平台

2.5.2 实验方案

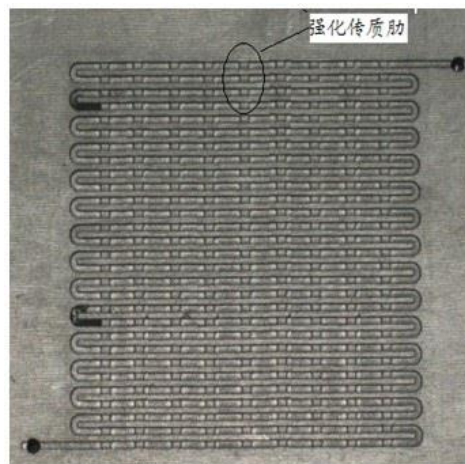
考察加凸台对电池影响时，以电池运行温度为 65°C ，入口压力为 1.5 atm ，阳极过量系数 1.5 ，阴极过量系数 2.5 ，相对湿度 100% 为基础，研究不同电流密度下电池的运行特性。除操作压力外，具体运行工况与单直流道电池一致，见表 2-5。实验中采用了三种不同结构的流场板，常规单蛇形流道，流道凸台间距为 5 mm ，以及凸台间距为 10 mm ，流场板的实物图如图 2-11 所示。三种流场板按照不同方式进行组装和测试，具体组装结构见表 2-7。



(a) 常规单蛇形流道极板



(b) 凸台间距 10 mm



(c) 凸台间距 5 mm

图 2-11 不同凸台布置方式的流场板

表 2-7 单电池凸台布置方案

	阳极	间距	阴极极	间距
	是否加凸台	mm	是否加凸台	mm
常规直流道	/	/	/	/
方案一	是	10	/	/
方案二	/	/	是	10
方案三	是	5	是	10
方案四	是	10	是	5

2.5.3 计算模型

数值模拟通过建立三维稳态模型研究流道中加凸台对电池的影响。为同实验数据吻合，单电池模型的活化面积为 50 mm×50 mm，模型的整体几何尺寸为 52 mm (长)×52 mm (宽)×4.536 mm (高)，凸台尺寸为 1.2 mm (长)×1 mm (宽)×0.3 mm (高)。常规单蛇形流场几何模型如图 2-12 所示。

整个模型采用六面体结构化网格，有三种不同尺寸的网格划分方案。方案 1 网格数量为 2812160，方案 2 的网格数量为 3515200，方案 3 为 4867200。网格独立性的结果如表 2-8 所示。从表中可以看出电池电压为 0.55 V，方案 1 与方案 2 电流密度的相对误差为 6.59%，而方案 3 与方案 2 的相对误差仅为 2.98%，小于 5%。这就说明网格数达到 3515200 时，计算结果几乎与网格数量无关。综合考虑计算时间和计算精度，本节计算采用方案 2，具体网格划分如表 2-9 所示。

表 2-8 网格数量对模拟结果的影响

	网格数	电流密度	相对误差
		A/cm ²	%
方案 1	2812160	0.9715	6.59
方案 2	3515200	1.04	-
方案 3	4867200	1.009	2.98

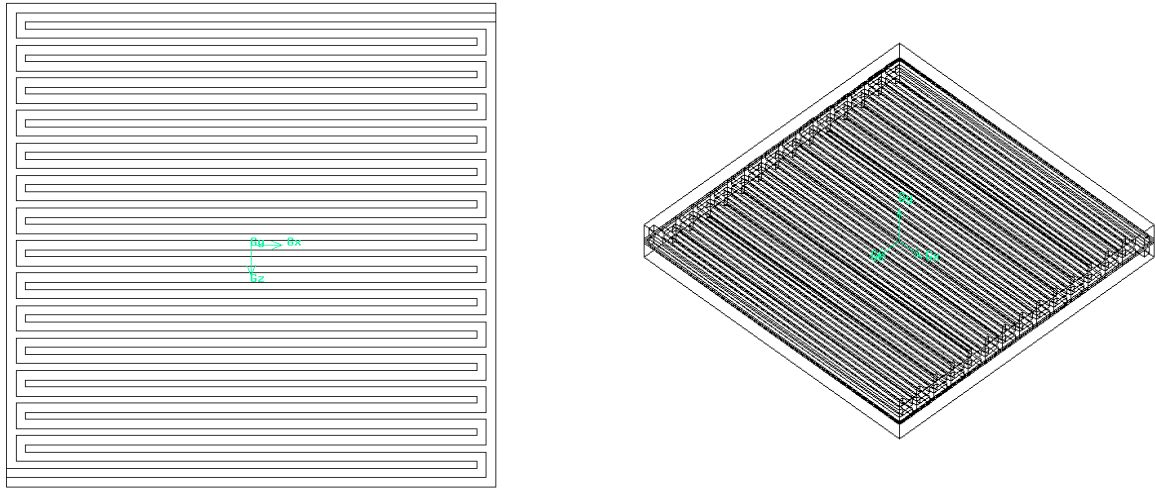


图 2-12 常规单蛇形流场几何模型

表 2-9 模型几何尺寸和网格划分

	长度 (mm) / 网格	宽度 (mm) / 网格	高度 (mm) / 网格
集流板	52/260	52/208	2/20
流道	50/250	1/4	1/10
气体扩散层	52/260	52/208	0.25/5
催化层	52/260	52/208	0.012/5
质子交换膜	52/260	52/208	0.012/5

2.5.4 结果与讨论

2.5.4.1 不同方案电池性能比较

图 2-13 (a) 为实验得到的极化曲线。与常规直流道相比, 无论哪种形式, 加凸台的流道对电池性能都有一定提升。随着电流密度的增大, 电池性能的提升更为显著。电流密度为 1.6 A cm^{-2} 时, 电池性能的提升最大达到 0.16 V 。比较 Case2 和 Case1, 可以发现阴极加凸台对电池性能的提升更为有效。这是由于氢空燃料电池, 氧气的体积浓度仅占入口空气的 $1/5$, 氧气的传输不足更容易制约电池的电化学反应。此外, 由于氢气的扩散系数远高于氧气, 同样流道结构下的氧气流动阻力远高于氢气。因此,

强化阴极侧氧气的传质对于提升电池性能效果更为明显。相应地，阴极侧凸台加密较阳极侧凸台加密，相同电流密度下的电池输出电压更高。

低电流密度下，不同结构的电池输出功率变化不太明显；随着电流密度增大，加凸台结构的单电池输出功率有明显提升，尤其在电流密度高于 1 A cm^{-2} 时。对于常规直流道，电池的输出功率随着电流密度的增加先增大后减小，电流密度 1.3 A cm^{-2} 时达到最大。加凸台后，电池的输出功率变化的拐点开始向更大的电流密度移动。阳极加凸台时，电池最优输出功率对应的电流密度增加至 1.4 A cm^{-2} 。阳极侧凸台加密时，电池最优输出功率对应的电流密度为 1.5 A cm^{-2} ；而阴极侧加密凸台时，电池的输出功率随着电流密度的增加而单调增大，对应的拐点电流密度高于实验时的最高电流密度 1.6 A cm^{-2} 。这说明加凸台可以提高电池最佳工作电流密度，扩大电池工作范围。

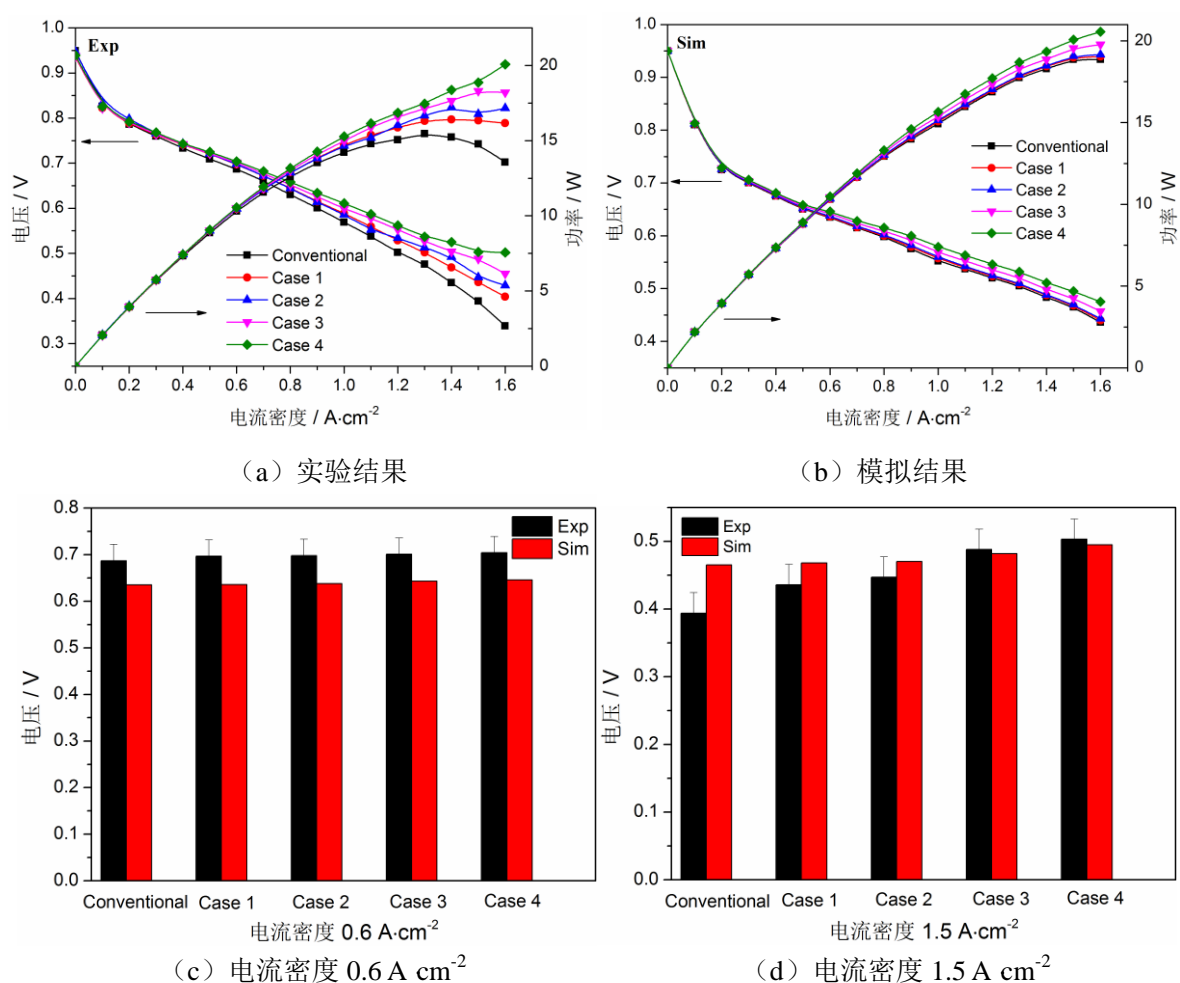


图 2-13 不同流道结构的电池性能

与实验得到的极化曲线形状略有不同，数值模拟得到的不同结构单电池的极化曲线更接近典型极化曲线的中间部分，几乎呈线性变化。从图 2-13 (b) 数值模拟结果看，不同结构的单电池性能差距不大。这是由于模拟过程中液态水在电池中存在的形式不确定，仅以水含量和水的饱和度来表示。水含量和水的饱和度不能真实反映电池内水的分布，尤其是高电流密度下，反应产物水量增加更容易造成“水堵”。而实验结果可以真实反映电池运行特性，电池运行过程中的性能衰减以及“水堵”等均能使电池性能有明显下降。尽管电池性能差距很小，但是不同方案的模拟结果变化趋势与实验结果保持一致，即加凸台对电池性能有所提升，常规直流道性能最差，阴极凸台加密电池性能最优。图 2-13 (c) 和图 2-13 (d) 分别为电流密度 0.6 A cm^{-2} 和 1.5 A cm^{-2} 时，电池实验结果和模拟结果的比较。从常规流道到 Case4，实验和模拟结果均有所提升，且电流密度 1.5 A cm^{-2} 时，实验结果的提升更为显著。

2.5.4.2 不同方案电池截面流速和浓度分布

图2-14为电流密度 1.2 A cm^{-2} 时，电池中心流道截面的速度分布云图。无论是阴极还是阳极，分别比较常规不加凸台、阴/阳极加凸台、阴/阳极凸台加密三种方案的速度分布。从图上看，加凸台流场较常规流场，凸台区域附近的气体流速有显著提高，尤其在扩散层附近；且凸台越密，靠近扩散层区域的高流速区域范围越广，这将有利于反应气体的质量传输。

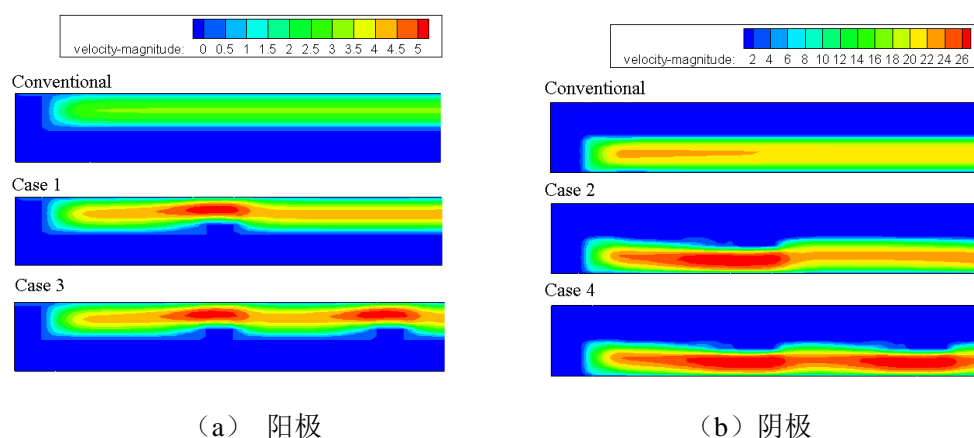


图 2-14 速度分布云图

华中科技大学博士学位论文

图 2-15 为流道与扩散层界面反应物摩尔浓度沿 X 轴方向的变化曲线。对于常规单蛇流道，由于氢气的扩散系数大于氧气的扩散系数，氢气的摩尔浓度约为氧气的摩尔浓度的 5 倍。加凸台后，阴阳极反应物的浓度均有较大幅度的提高。从图 2-15 (a) 可以看出，对于不同的加凸台方案，氢气浓度的提升幅度基本保持一致。阳极凸台加密的 Case3，氢气浓度稍稍高于其他方案。仅在空气侧加凸台的 Case2，氢气浓度的提升，是由于阴极加凸台对电池性能提升显著，电池反应将消耗更多的氢气，界面处的氢气浓度随之增大。此外，在整体较大幅度提升的基础上，凸台处的波动比较平缓。

从图 2-15 (b) 可以看出，阴极侧为常规流道的 Case1，氧气浓度变化规律与常规流道几乎重合，不受阳极侧加凸台的影响。而阴极侧加凸台的 Case2 和 Case3，氧气的浓度在凸台位置均有所提升，由于这两个方案的凸台密度一致，Case2 和 Case3 的曲线几乎重合。阴极侧凸台加密的 Case4，氧气的浓度为所有方案中最高，但氧气的浓度在凸台位置的提升并不明显。总的来说，氧气摩尔浓度的变化没有氢气侧显著。这是由于氧气体积分数小，且氧气的扩散系数远小于氢气扩散系数，阴极的不可逆损失较大，对整个电池的影响也较大。

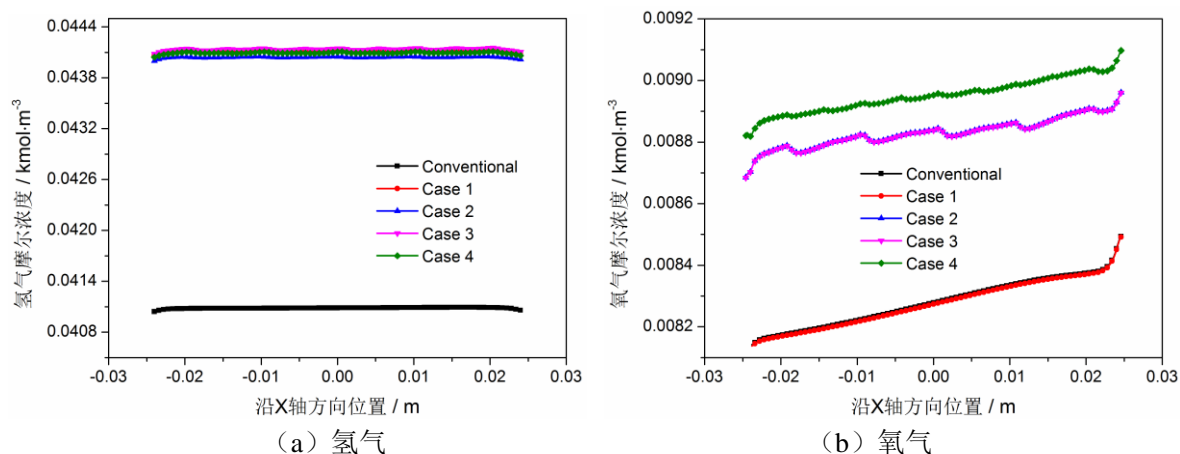
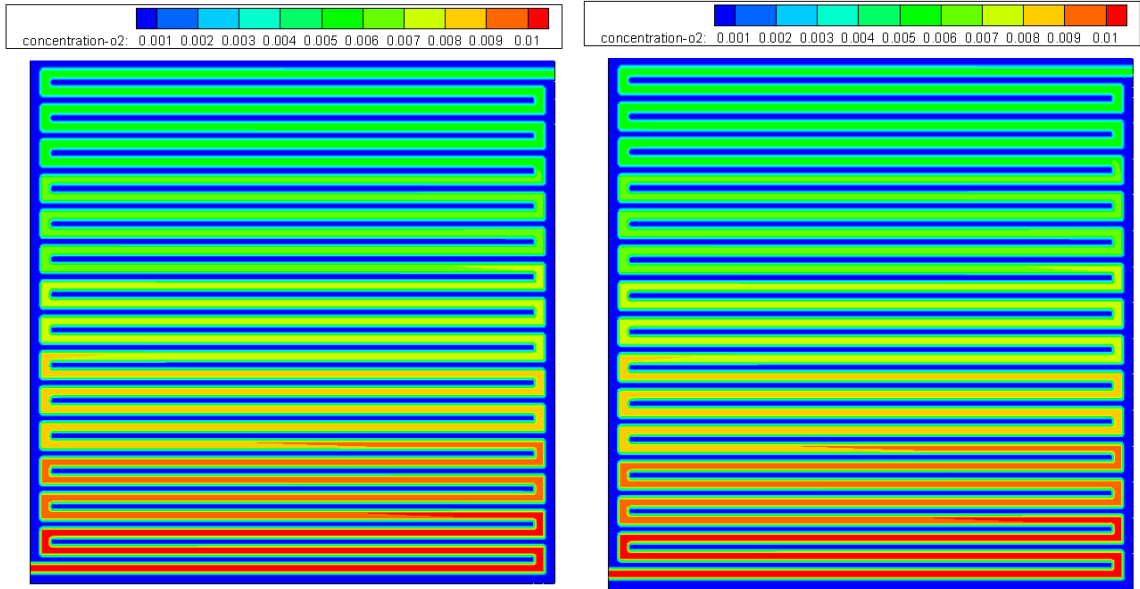


图 2-15 流道与扩散层界面反应物摩尔浓度

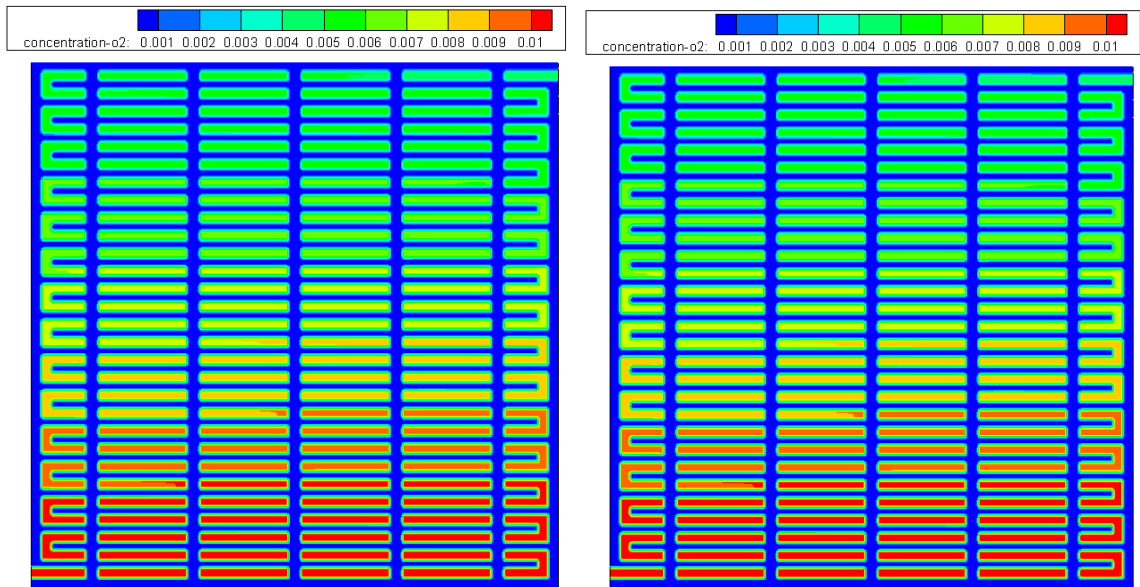
图 2-16 为五种不同结构阴极流道截面氧气摩尔浓度的分布云图。随着反应的进行，反应气体的消耗，氧气的摩尔浓度从入口到出口逐渐减小。通过对比可以得出，阴极凸台加密的 Case4 平均氧气摩尔浓度最高，其次是 Case2 和 Case3，常规直流道和 Case1 的平均摩尔浓度最低；且 Case4 入口高浓度区域范围明显大于常规直流道。流道中氧

气浓度的提升，有利于反应气体扩散至扩散层和催化层，从而使电池性能得到提升。



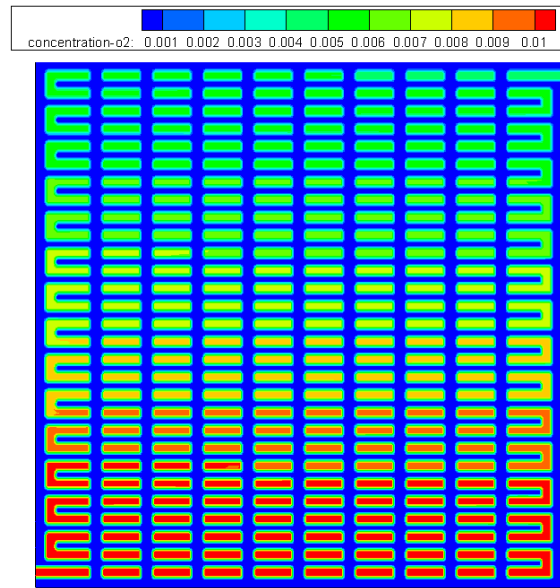
(a) 常规流道

(b) Case 1



(c) Case 2

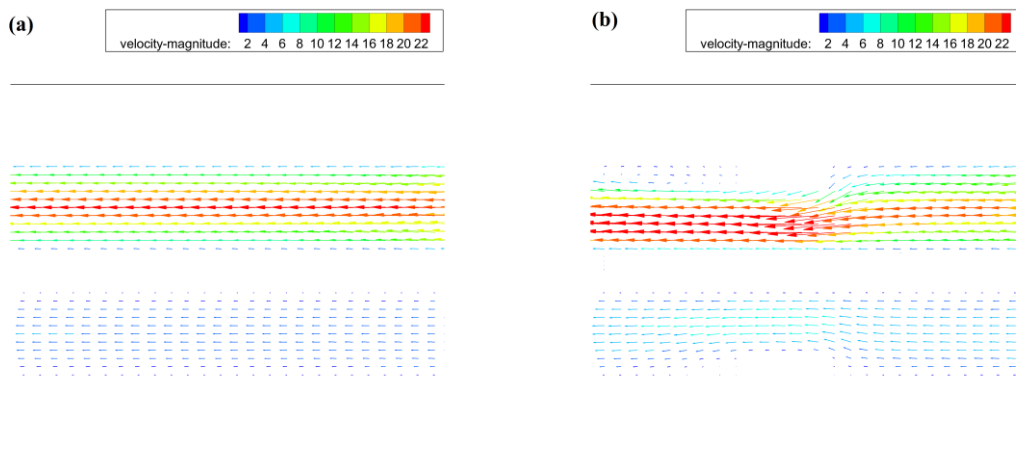
(d) Case 3



(e) Case 4

图 2-16 流道截面氧气摩尔浓度分布 (单位: kmol m^{-3})

图 2-17 为常规流道和 Case3 中心流道截面的速度矢量分布。常规流道中,流体的流速几乎沿水平方向,垂直方向的分量较小,且速度呈中心高,边缘低分布,扩散层表面反应气体的低流速也不利于气体的传输。而 Case3 中,气体的流速得到明显提升,尤其是垂直方向的分速度。根据式 (2-6),电化学反应方向上的速度提升可以有效提升电池内部的质量传输。此外,Case3 的高流速区域在阴极和阳极都有扩展。



(a) 常规流道

(b) Case 3

图 2-17 电池内速度矢量图

2.5.4.3 不同方案电池压降

图 2-18 为不同结构单电池的阴极进出口压降变化曲线。从图中可以看出，无论实验结果还是模拟结果，常规直流道，进出口压降为五种结构中最小；而阳极加凸台，阴极凸台加密的流道，进出口压降最大。对于相同的阴极流道结构，阴极不加凸台的常规直流道和阳极加凸台的 Case1，阴极加凸台的 Case2 和 Case3，阴极压降变化规律一致。这是由于阴极结构相同，不同的阳极结构对阴极流道的压降变化影响不大。此外，实验过程中，阴极流道的压降变化较模拟过程大，这是由于实验中进气总管处有较大的压力损失。实验得到阴极凸台加密结构的压降约为 45 kPa，而模拟结果的阴极压降约为 38 kPa。

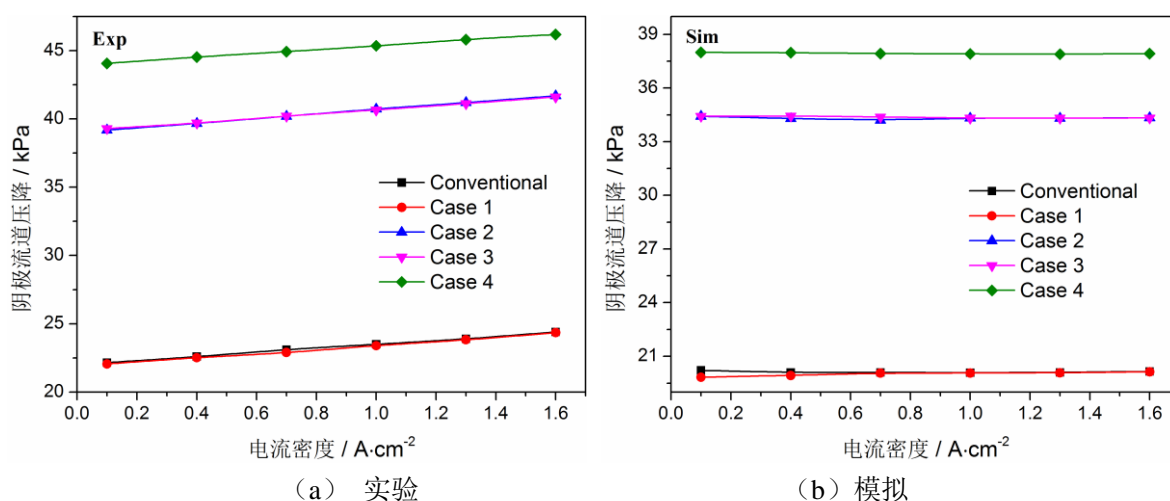


图 2-18 不同结构单电池的阴极压降

加凸台提升电池性能的同时导致流道的压降增大，电池性能的提升和功耗需综合考虑。用变量 J 来表示电池的付出收益比，即流道功耗和电池功率的比值：

$$J = \frac{\Delta P u A_{ch}}{VI} \quad (2-21)$$

其中， ΔP 为阴极压降， u 为阴极的入口流速， A_{ch} 为流道的截面积。当变量 J 取值最小时，电池的综合性能最好。图 2-19 为实验时不同结构电池的付出收益比。从图上可以看出，低电流密度下，电流密度 0.2~0.4 A cm⁻²，加凸台方案的 J 值均小于常规直流道。这是因为电流密度较小时，尽管电池输出电压较大，但电池整体输出功率较小，电池效率较低。通过布置凸台有效提升了电池的输出效率， J 值有所下降。电流密度

持续增大，电池性能提升的同时，由于气体消耗增大导致的压降增大，加凸台方案的变量 J 逐渐增大。而直流道由于电流密度变化引起的压降变化较加凸台方案平缓，由增大电流密度带来的性能提升较为显著， J 值逐渐降低。电池的付出收益比，与电池的性能、性能变化、压降以及压降变化均有关，需针对具体结构进行分析。

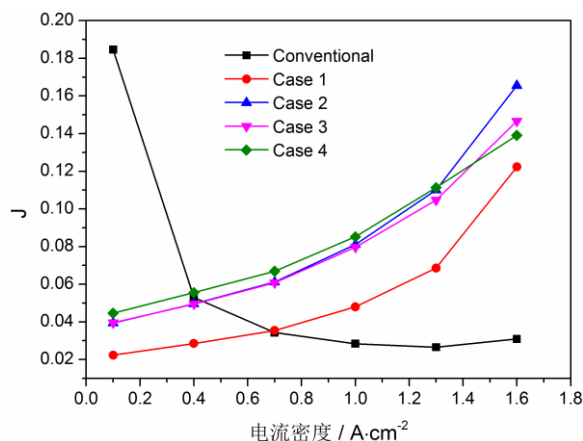


图 2-19 不同结构单电池的付出收益比

2.5.4.4 不同方案电池协同角和有效传质系数

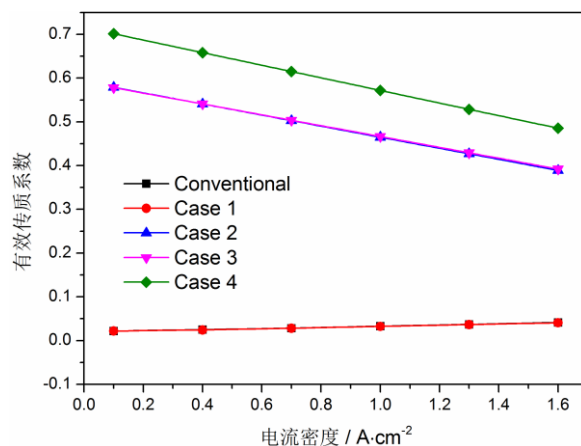


图 2-20 阴极有效传质系数

图 2-20 为不同结构单电池的阴极有效传质系数变化曲线，其变化规律与阴极压降曲线保持一致。有效传质系数表征反应物的输运情况，流道结构改进强化反应气体质量传输的同时，流道的阻力也随之增大。阴极加密凸台的方案具有最大的阴极有效传质系数，这是由于紧凑的凸台布置，对反应气体的扰动更加剧烈，气体的扩散传质增

强，这与 Case4 具有最优的输出性能相吻合。Case3 和 Case2 具有相同的阴极极板结构，无论阳极加凸台与否，这两种方案的阴极有效传质系数曲线几乎重合，并且小于 Case4 的有效传质系数。这也说明阳极的质量传输对阴极的质量传输影响不大，阴极的反应物输运能力主要取决于阴极自身的结构。Case1 和常规直流道的阴极传质系数数值接近 0，这是由于阴极不加凸台时，阴极反应气体 Y 方向速度分量很小。综上，加凸台使电池的有效传质系数增大，从而使电池的输出性能有所提升。

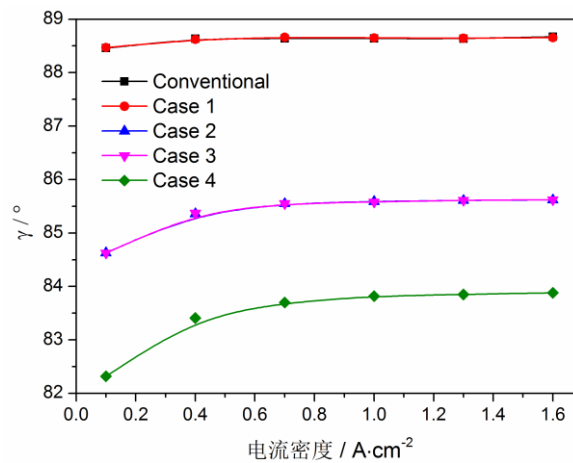


图 2-21 阴极平均协同角

图 2-21 为不同流道结构阴极流道速度场和浓度梯度之间的平均夹角。与阴极压降变化一致，相同的阴极结构有着相同的协同角变化规律。五种不同流道结构中，阴极凸台加密的 Case4 协同角最小，阴极加凸台的 Case2 和 Case3 次之，阴极不加凸台的 Case1 和常规直流道最大，这说明流道中增加凸台能有效减小流道速度场和浓度梯度之间的平均夹角。结合场协同理论，速度场和浓度梯度协同的程度越好，电池效率越高，验证了最小夹角的 Case4 性能最优。而相同阴极流道结构，Case3 较 Case2 略优，Case1 较常规直流道略优，这是阳极加凸台有利于电池性能提升的缘故。

2.6 本章小结

本章采用数值模拟方法研究单流道加凸台对电池性能的影响，包括凸台形状和凸台密度。并结合实验和模拟，对五种不同极板结构的单电池进行研究，主要结论如下：

(1) 加凸台可以有效强化反应气体质量传输，是电池性能提升的一种有效方法；矩形凸台较半圆形凸台，性能提升更为显著；

(2) 阴极流道加凸台比阳极流道加凸台对电池的性能影响更大。这是由于阳极反应气体氢气的扩散系数大于氧气，且实际操作过程中，为提高氢气利用率，阳极往往采用闭口形式有利于氢气扩散至扩散层；

(3) 加凸台将导致流道的压降增大，凸台越密，流道压降越大，电池结构优化时需考虑付出收益比；同时，加凸台可以提高电池最佳工作电流密度，扩大电池的工作范围；

(4) 无论是单流道还是单电池，阴极反应气体速度与浓度梯度之间的协同角可以准确反应燃料电池的传质能力，并与燃料电池性能的变化规律吻合；

(5) 有效传质系数可以用来衡量电池的传质能力，作为电池结构优化的标准。

3 燃料电池温度分布和热平衡研究

3.1 引言

燃料电池运行过程中,约有 50%的能量将以热量的形式散失。燃料电池的热管理,即对电池内热量的生成与传递、温度场分布和冷却方式进行研究。为维持电池高效运行,电池反应产生的热量需及时地移除到电池系统外,尤其在高电流密度下。燃料电池的传输特性,包括热量传输,反应气体传输,水传输,电荷传输等,极易受电池热量分布的影响。电池的温度分布特性是燃料电池热管理最直观的表现,研究电池的温度分布以指导电池设计,从而提高电池性能。

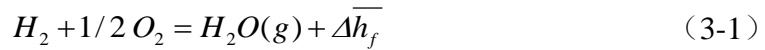
目前,对燃料电池的温度分布已经做了大量研究。Zhang等^[61,62]采用同步测量法研究电池的温度分布,发现电池阴极催化层和极板之间存在显著温差。Pei等^[64]通过实验研究电堆温度分布特性,得到单电池的最高温度出现在底部出口处,电堆温度整体呈“抛物线”分布。我们也已研究燃料电池的散热特性^[164],得到燃料电池释放的热量 90%以上由冷却水带走。但是,反应气体的对流换热,反应过程中的相变热一般都被忽略,没有进行分析和研究。

由于气体的比热较小,较少的热量就会带来剧烈的温升,较高温度的出口气体也将对电池造成损坏。加之,随着燃料电池工作温度和工作电流的升高,以车用燃料电池为例,丰田车用燃料电池的温度高达 105℃,而通用汽车的工作电流密度达到 1.5 A cm⁻²^[165],高温高电流密度下的电池热管理尤为重要。本章通过模拟计算,研究高电流密度下各界面温度和气体出口温度分布,采用热阻网络法分析并验证了电池内部热量传递和温度分布特性。同时,结合实验研究,量化分析反应过程中水-水蒸气相变,研究相变热量对电池堆热平衡以及电池温度的影响,指导电池冷却系统设计。

3.2 高电流密度下燃料电池温度分布

3.2.1 理论分析

电池电化学反应过程:



氢氧化合反应是一个放热反应。其中, $\Delta \bar{h}_f$ 是摩尔生成焓的变化。标准状态下 (25°C, 1 atm), 氢气完全燃烧产生水蒸气的摩尔生成焓为 242 kJ mol⁻¹, 且气态水凝结潜热接近 42 kJ mol⁻¹。水分在电池中以气相还是液相存在, 主要取决于系统温度、压力以及气体中水含量。由于电化学反应时间的数量级是 10⁻⁶ s, 大量反应热在极短时间内释放, 反应产生的水将以水蒸气的形式存在, 因此电池理论产热速率 Q_g 的表达式如下:

$$Q_g = nI(1.25 - V_c) \quad (3-2)$$

其中, n 是单电池片数, V_c 是电池堆的平均电压, I 为工作电流, 1.25 V 是以低热值计算的理想电压, 即燃料所有能量都转化为电能。

电池系统热量的移除:

$$Q_d = Q_{\text{rea}} + Q_{\text{coolant}} + Q_{\text{en}} + Q_{\text{hg, water}} \quad (3-3)$$

其中, Q_{rea} 为反应气体带走的热量, 包括阳极气体带走的热量 $Q_{\text{rea,a}}$ 和阴极气体带走的热量 $Q_{\text{rea,c}}$ 。 Q_{coolant} 和 Q_{en} 分别为冷却水带走的热量和电池与环境交换的热量。由于质子交换膜燃料电池的工作温度较低 (低于 100°C), 且工作环境稳定, 风速较小, 电池与周围环境之间的对流换热和辐射换热可以忽略。此外, $Q_{\text{hg, water}}$ 为水的相变引起的热量变化。

冷却水带走的热量表示为:

$$Q_{\text{coolant}} = C_{l, \text{water}} \dot{m}_{\text{water}} (T_{\text{water, out}} - T_{\text{water, in}}) \quad (3-4)$$

其中, $C_{l, \text{water}}$ 为冷却水的比热容, \dot{m}_{water} 为冷却水的质量流量, $T_{\text{water, in}}$ 和 $T_{\text{water, out}}$ 分别为冷却水进出口温度。

电池内的热量产生和热量移除满足能量守恒定律。水蒸气的相变热对电池热平衡

的影响将在下节讨论，本节主要研究电化学生产热量和冷却水移除热量对电池热平衡和温度分布的影响。

3.2.2 计算模型

计算采用的数学模型同第二章中 2.3.1 所示相同，但第二章数学模型中不包括冷却水的流动与传热过程。冷却水为层流，不可压缩牛顿流体，流动状态为稳态，其控制方程如下：

质量守恒方程：

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0 \quad (3-5)$$

动量守恒方程：

$$\rho(\vec{u} \cdot \nabla \vec{u}) = -\nabla p + \nabla(\mu \nabla \vec{u}) \quad (3-6)$$

能量守恒方程：

$$\rho c_p (\vec{u} \cdot \nabla T) = \nabla \cdot (k \nabla T) \quad (3-7)$$

其中， ρ 、 c_p 、 k 、 T 分别为冷却水的密度、定压比热容、导热系数和温度。

3.2.2.1 几何模型

质子交换膜燃料电池几何模型如图 3-1 所示，由集流板，流道，扩散层，催化层，质子交换膜以及冷却水流道组成。模型几何参数见表 3-1，模拟操作条件以及电池主要组成材料物性见表 3-2 和表 3-3。

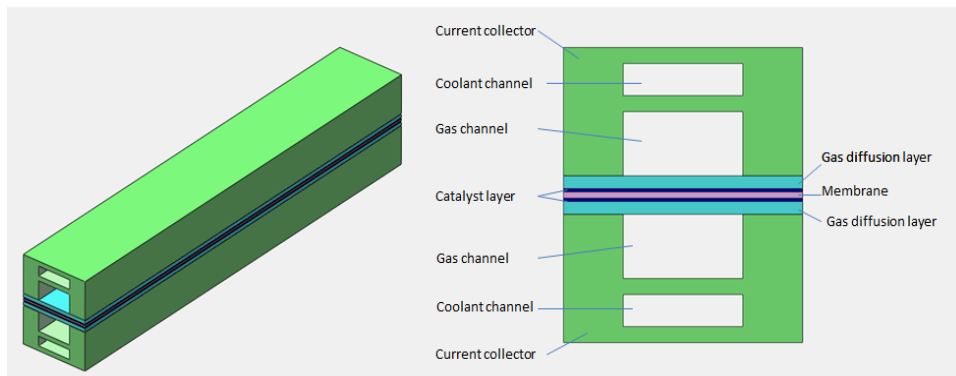


图 3-1 燃料电池模型

华中科技大学博士学位论文

表 3-1 燃料电池模型几何参数

	厚度 / mm	宽度 / mm	长度 / mm
集流板	2	4	25
气体流道	1	2	25
冷却水流道	0.5	2	25
扩散层	0.2	4	25
催化层	0.01	4	25
质子交换膜	0.025	4	25

表 3-2 操作条件

参数	数值	参数	数值
操作压力 (Pa)	101325	阳极过量系数	1.5
背压 (Pa)	0	阴极过量系数	1.5
运行温度 (K)	353	阳极 H ₂ 质量分数	0.112
气体进口温度 (K)	353	阴极 O ₂ /H ₂ O 质量分数	0.151/0.354
冷却水进口温度 (K)	353	开路电压 (V)	1.066

表 3-3 材料物性

	密度	定压比热	热导率	电导率
	kg/m ³	J/(kg·K)	W/(m·K)	1/(Ω·m)
集流板	1880	691	85.5	83000
扩散层	440	710	1.7	5000
催化层	2010	710	8	1000
质子交换膜	1980	2000	2	1×10 ⁻¹⁶

3.2.2.2 网格划分

采用 Gambit2.4.6 对燃料电池单直流道模型进行网格划分。由于结构规则，整个模型采用六面体结构化网格，且有三种不同尺寸的网格划分方案。方案 1 网格数量为

260000，方案 2 的网格数量为 650000，方案 3 为 900000。方案 2 和方案 3 的网格是在方案 1 的基础上，对电池的多孔区域进行加密，包括气体扩散层，催化层以及质子交换膜区域。

网格独立性的结果如表 3-4 所示。从表中可以看出电池电压为 0.45 V 时，方案 1 与方案 2 电流密度的相对误差为 8.88%，而方案 3 与方案 2 的相对误差仅为 2.57%。这就说明网格数达到 650000 时，计算结果几乎与网格数量无关。综合考虑计算时间和计算精度，本节计算采用方案 2 的网格划分方式。

表 3-4 网格数量对模拟结果的影响

	网格数	电流密度 A cm ⁻²	相对误差 %
方案 1	260000	1.4199	8.88
方案 2	650000	1.5582	-
方案 3	900000	1.5983	2.57

3.2.2.3 模型假设

模拟计算时，做出以下假设：

- (1) 反应气为理想不可压缩气体，电池在稳定条件下运行；
- (2) 流道内的气体流动为层流流动；
- (3) 气体扩散层、催化层和质子交换膜均为各向同性，且膜不允许气体通过；
- (4) 集流板的壁面设置为绝热边界。

模拟计算使用商用计算流体软件 ANSYS FLUENT 14.5，采用基于压力的求解器，压力速度耦合采用 SIMPLE 算法求解。本研究中，主要考察冷却水流量、反应气体进口相对湿度等在高电流密度下对电池内温度分布的影响，为高电流密度下电池的高效运行提供理论参考。冷却水流量的用雷诺数 Re 来表征，其定义为 $Re = \frac{\rho u d}{\mu}$ 。

3.2.3 结果与讨论

3.2.3.1 模型验证

模型验证结果同第二章 2.3.2 模型验证部分。

3.2.3.2 模拟结果

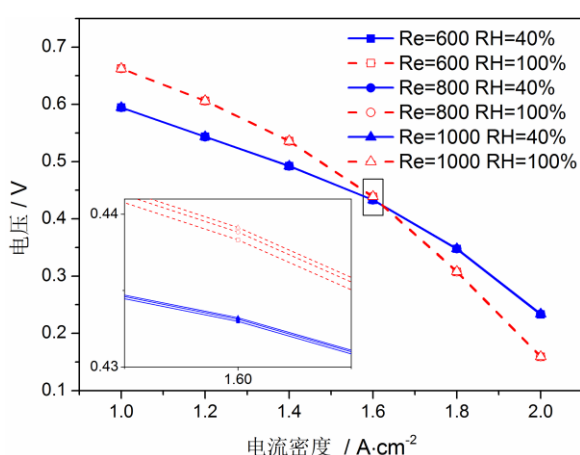


图 3-2 燃料电池运行曲线

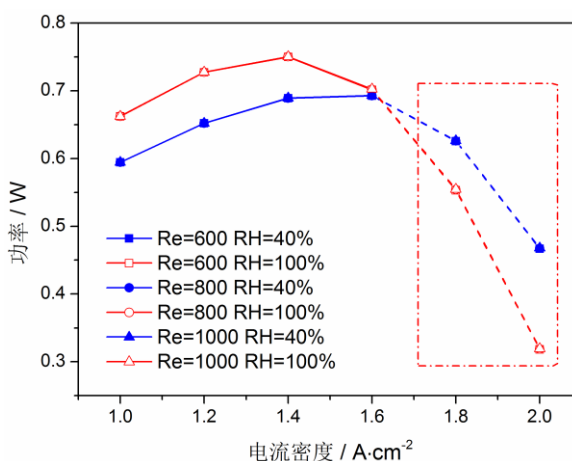


图 3-3 燃料电池功率曲线

图 3-2 为不同相对湿度时，电池的运行曲线。电流密度从 1.0 A cm^{-2} 增加至 2.0 A cm^{-2} 时，电池性能有较大幅度的下降。从图中可以看出， Re 数分别为 600、800 和 1000 时，电池的性能曲线几乎重合，这说明冷却水的流量已经满足移除电池热量的需要；从局部放大图可以看出， Re 数为 1000 时的性能略优。而不同反应气体加湿度时，电池性能差别较为显著。电流密度小于 1.6 A cm^{-2} 时，完全加湿的电池性能高于部分加湿的电池；而电流密度继续增加，完全加湿的电池性能反而小于部分加湿的电池。电池的功率曲线如图 3-3 所示，电池的输出功率随电流密度的增大先增大后减小，完全加湿的电池最佳工作电流位于 1.4 A cm^{-2} 处，而部分加湿的电池最佳工作电流位于 1.6 A cm^{-2} 处。这是因为部分加湿的电池由于气体加湿引入电池系统的水分较少，有效工作电流范围较完全加湿电池大。电流密度大于 1.6 A cm^{-2} ，如图中虚线所示，电池整体性能较差，不具备实际使用意义。

图 3-4 为冷却水 Re 数 1000 时，质子交换膜上下表面以及中心截面的面平均水含量。与阴极催化层接触的膜表面（记作 c-mc）面平均水量最高，其次为膜的中心截面（记作 mem），与阳极催化层接触的膜表面（记作 a-mc）面平均水含量最低。这是由

于电池运行过程中水分在阴极产生，阴极侧水含量高于阳极。除相对湿度 40% 时 c-mc 表面外，质子交换膜各截面的平均水含量随着电流密度的增加而减小。

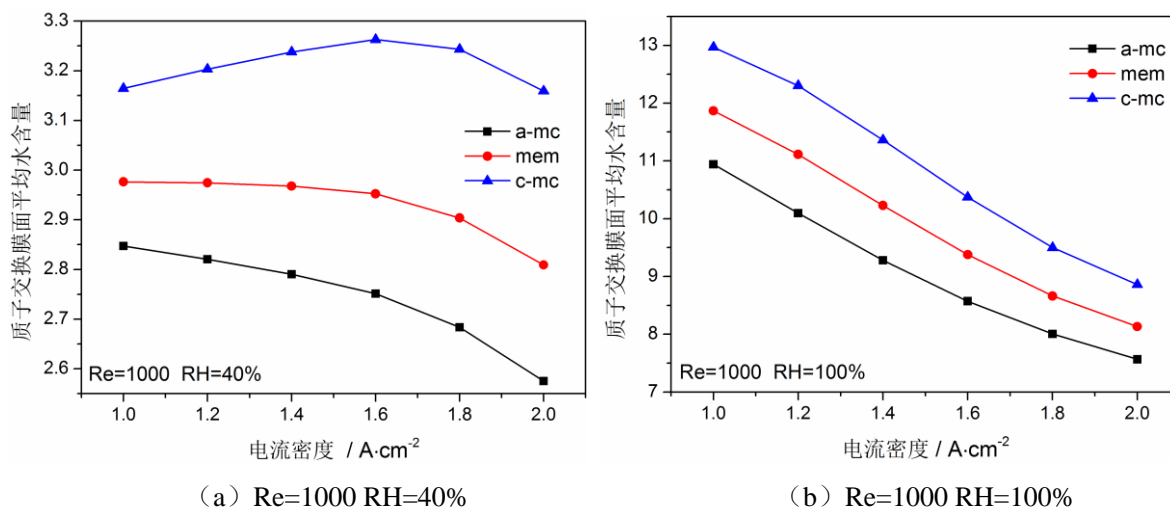


图 3-4 膜中水含量

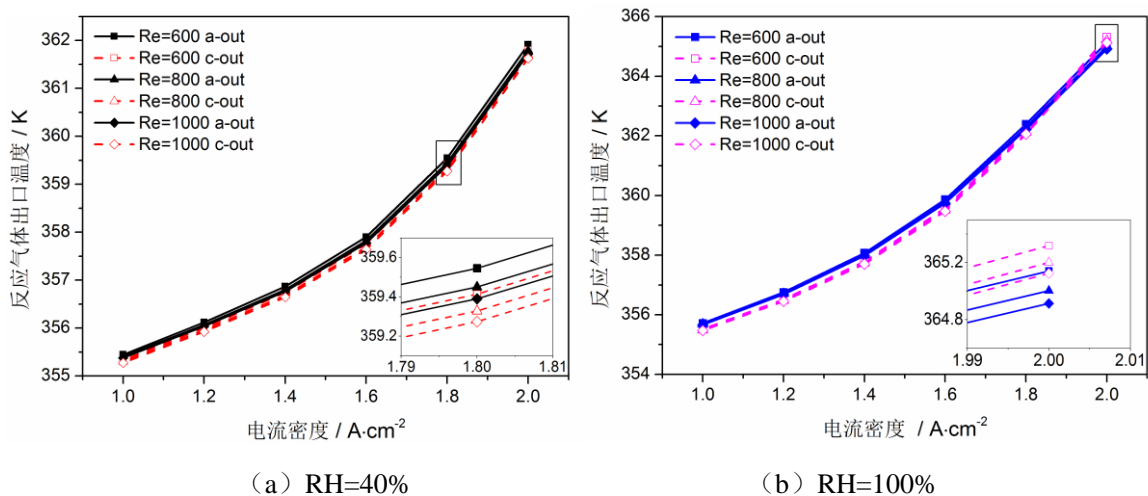


图 3-5 不同工况下，反应气体出口温度

图 3-5 为冷却水 Re 数 600、800 和 1000 时，反应气体入口相对湿度 40% 和 100% 时，反应气体的出口温度。在相同相对湿度时，冷却水 Re 数对反应气体出口的影响很小，温度曲线几乎重合。从局部放大图可以看出，冷却水 Re 数增大，电池反应气体的出口温度有所下降。而不同相对湿度时，电池反应气体的出口温度差别较大。电流密度范围为 1.0 A cm⁻²~2.0 A cm⁻²，反应气体完全加湿时电池的出口温度范围约为 355 K~366 K，而反应气体 40% 加湿时的出口温度范围为 355 K~362 K。且相同电流密

度下，100%加湿时电池的出口温度均高于相对湿度40%时电池的出口温度，这是由于完全加湿时电池内存在更多的水蒸气冷凝释放热量，使得电池整体温度上升。电流密度 1.0 A cm^{-2} 时，不同相对湿度的出口温差几乎为0，而电流密度增加为 2.0 A cm^{-2} 时，不同相对湿度的出口温差高达3 K。这也说明高电流密度下，对电池的热管理以及温度分布要求尤为严苛。除电流密度为 2.0 A cm^{-2} ，相对湿度100%的工况外，其余条件下电池的阳极气体出口温度略高于阴极气体出口温度。

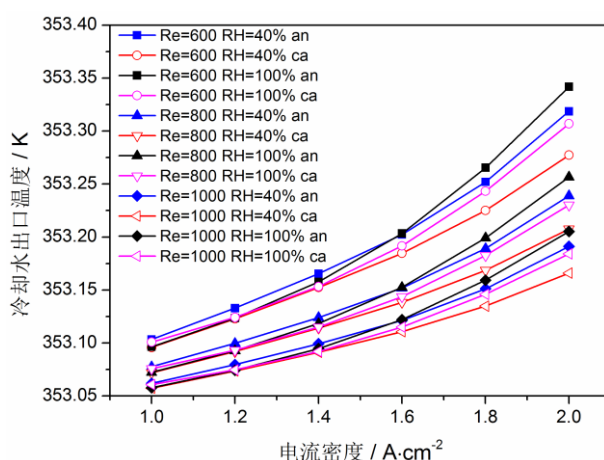


图 3-6 不同工况下，冷却水出口温度

图3-6为不同工况下，冷却水的出口温度随电流密度的变化曲线。从整体上看，冷却水的出口温度随着电流密度的增加而升高。由于冷却水比热容较大，温升最大仅为0.3 K。冷却水进出口温度变化不大，正是我们将冷却水平均温度作为电池操作温度的原因。具体看来，冷却水出口温度的按照Re数分成了三个区域。随着雷诺数增加，冷却水流量加大，冷却水出口温度降低。在电流密度 1.6 A cm^{-2} 时，相同Re数下，不同相对湿度的阳极冷却水出口温度出现重合，即电池阳极冷却水出口温度变化规律在此发生转折。电流密度小于 1.6 A cm^{-2} 时，部分加湿的电池阳极冷却水出口温度高于完全加湿时的出口温度；而电流密度大于 1.6 A cm^{-2} 时，完全加湿时的冷却水出口温度较高。电池阴极冷却水出口温度呈现与阳极相同的规律，但出口温度出现转折的电流密度提前至 1.2 A cm^{-2} 和 1.4 A cm^{-2} 。总的来说，阳极冷却水的出口温度高于阴极冷却水的出口温度。

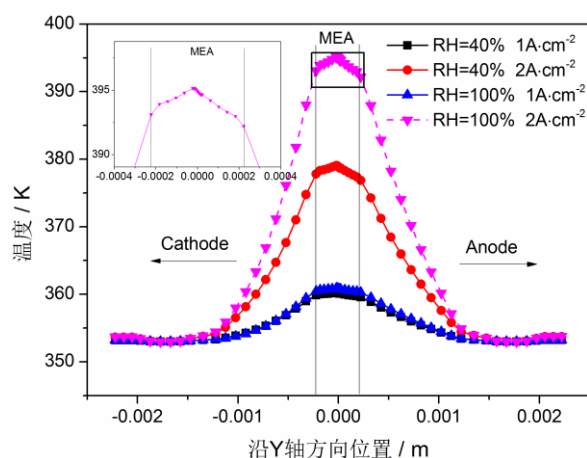
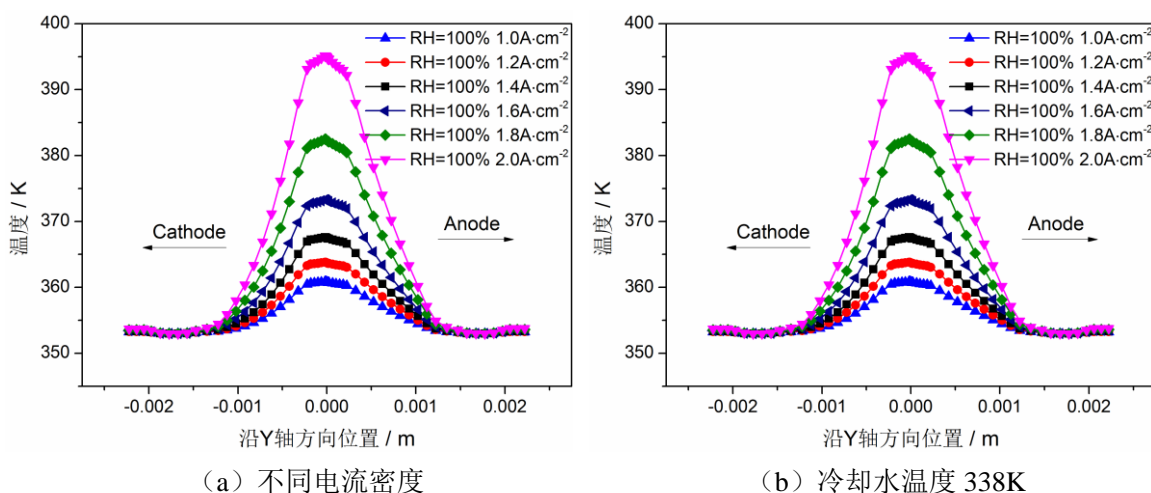


图 3-7 沿流动方向，电池中心截面的温度分布

图 3-7 为 Re 数 1000 时，电池沿流动方向的中心截面温度分布。温度分布呈“抛物线”形，且高温区域出现在发生电化学反应的膜电极区域。从局部放大图中可以清晰地看出，温度的峰值偏向于电池阴极，这说明电化学反应和热量的产生发生在阴极催化层。从膜电极至阴阳极集流板，电池温度逐渐下降，温度变化规律基本对称。电池横截面的这种温度分布特性与文献^[79]模拟结果保持一致。对于相同冷却水 Re 数，在电流密度高达 2 A cm^{-2} 时，图中虚线所示，100%加湿度的电池温度远高于 40%加湿度的电池温度；而电流密度为 1 A cm^{-2} 时，不同加湿度的电池温度差值并不明显。这是由于高电流密度以及高加湿度将导致电池内存在大量水蒸气，水蒸气达到饱和并冷凝成液态水将释放大量的热，且此时电池的发电效率极低，燃料大部分能量转化为热能释放出去，导致电池温度过高。



(a) 不同电流密度

(b) 冷却水温度 338K

图 3-8 电池中心截面的温度分布

电流密度 2 A cm^{-2} ，相对湿度 100% 时，电池膜电极温度高达 395 K，远高于电池运行温度 353 K。温度过高会导致质子交换膜脱水，质子传导率急剧下降，电池性能衰减，严重时会造成电池损坏。图 3-8 (a) 为 Re 数 1000，相对湿度 100% 时，电池中心截面的温度分布。与电池性能对应，电池最佳工作电流附近，电池内最高温度位于 365 K~373 K 范围内。而电流密度高于 1.6 A cm^{-2} ，电池发电效率极低，自身发热量剧增，电池需通过外部设备强化电池自身和冷却水换热，以保证电池运行在合理温度范围内。此时，若将冷却水入口温度设置为 338 K，电流密度 2 A cm^{-2} 时，电池中心截面温度分布如图 3-8 (b) 所示。可以发现，降低冷却水入口温度，电池整体温度有所下降，电池内最高温度降至 375 K。由此可见，冷却水温度对电池整体温度影响较大。

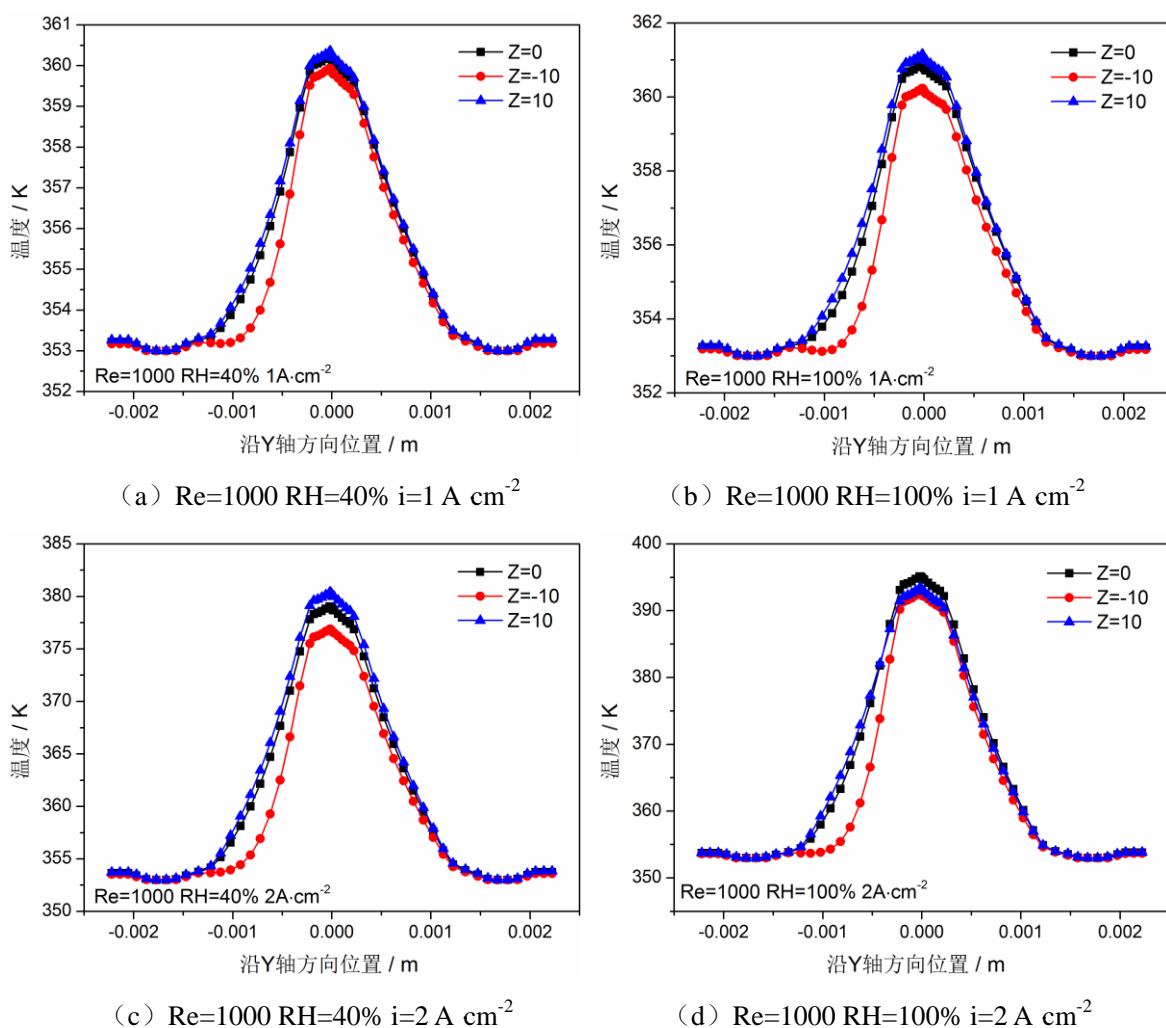


图 3-9 沿流动方向，电池不同截面的温度分布

有文献^[61]提到，电池温度从入口到出口逐渐上升。图 3-9 (a) (b) (c) 中，电池的截面温度分布符合上述规律，近出口处电池截面温度高于上游电池的截面温度。入口区域，由于电化学反应开始发生，电池温度开始升高。随着反应的进行，电池的温度将持续上升。但电流密度 2 A cm^{-2} ，相对湿度 100% 时，电池的截面温度不满足上述结论。从图 3-10 电池截面的温度分布云图可以看出，该工况下膜区域是整个电池温度最高的区域。而在近出口处时，膜附近的高温区域面积有所减小。由于在高电流密度，高加湿度下，入口电化学反应激烈，而沿流动方向反应气体浓度下降导致反应激烈程度下降，从而近出口处的截面温度有所下降。

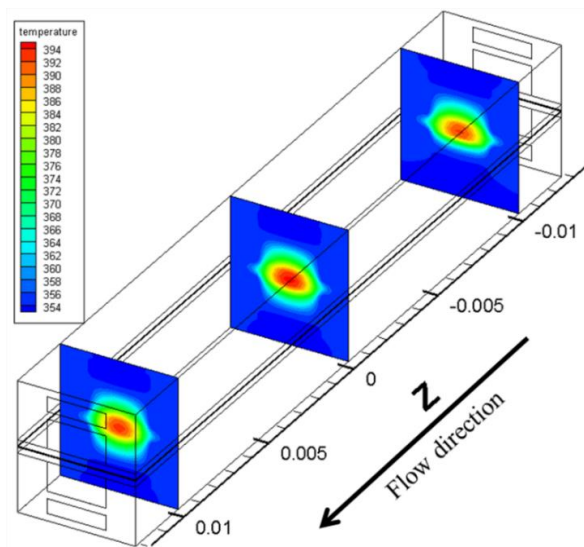
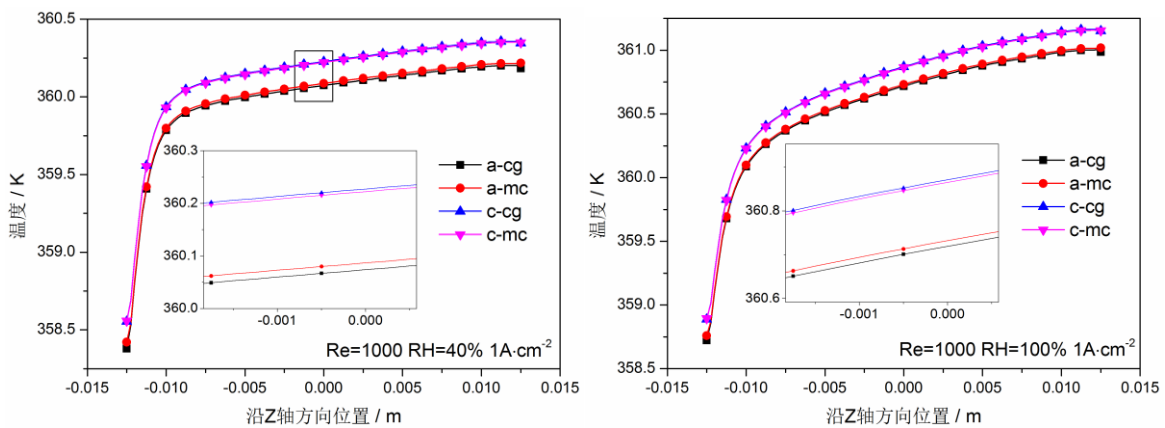
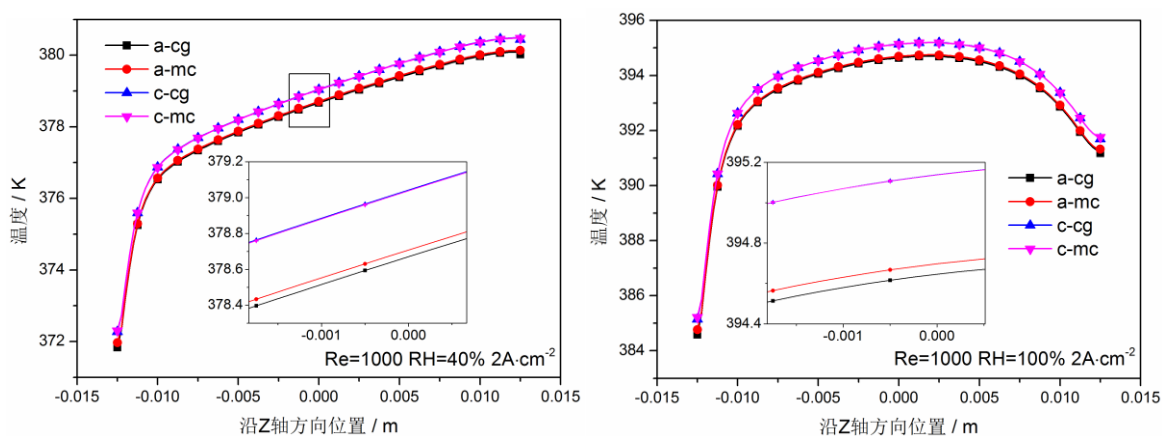


图 3-10 沿流动方向，电池温度分布云图 ($\text{Re}=1000, \text{RH}=100\%, i=2 \text{ A cm}^{-2}$)



(a) $\text{Re}=1000 \text{ RH}=40\% i=1 \text{ A cm}^{-2}$

(b) $\text{Re}=1000 \text{ RH}=100\% i=1 \text{ A cm}^{-2}$



(c) $Re=1000$ $RH=40\%$ $i=2 \text{ A cm}^{-2}$

(d) $Re=1000$ $RH=100\%$ $i=2 \text{ A cm}^{-2}$

图 3-11 电池内各界面沿流动方向的温度分布规律

图 3-11 为电池内各界面沿流动方向的温度分布规律。在电池阴极，扩散层和催化层界面 c-cg 的温度略高于催化层和膜界面 c-mc 的温度。相反地，在电池阳极，扩散层和催化层界面 a-cg 的温度略低于催化层和膜界面 a-mc 的温度。此外，电池阴极区域的温度明显高于阳极区域温度。上述现象说明电池电化学反应首先发生在阴极的扩散层和催化层界面，这与燃料电池的基本反应原理相吻合。而电池内部界面温度分布规律可以用电池内热量的传输过程来解释。

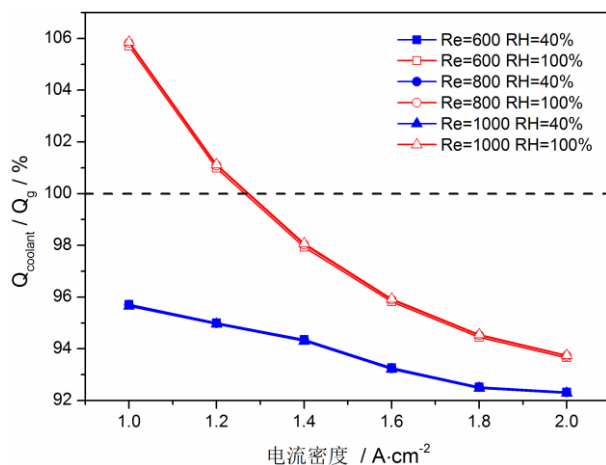


图 3-12 冷却水移除的热量与电化学反应产热量比值

图 3-12 为冷却水移除的热量与电化学反应产热量比值随电流密度的变化规律。反应气体完全加湿，电流密度为 1.0 A cm^{-2} 和 1.2 A cm^{-2} 时，冷却水移除的热量大于电化理论产热量。根据能量守恒定律，说明电池系统内还存在其他不可忽略热源。随

华中科技大学博士学位论文

随着电流密度增大，电池产热量增加，两者的比值有所下降。电流密度为 2.0 A cm^{-2} 时，冷却水带走的热量占电池电化学生产热量的比值仍在 90% 以上，进一步证实燃料电池产生的热量主要由冷却水带走。

3.2.3.3 热阻网络法

类比于电阻网络法，热阻网络模型从热量传输的角度来研究电池的温度分布特性。图 3-13 为燃料电池的结构图，各界面温度的定义如图所示。 T_{a-w} 和 T_{c-w} 表示阳极和阴极极板的温度； T_{a-gc} 和 T_{c-gc} 分别为阳极和阴极流道与扩散层界面的温度； T_{a-cg} 和 T_{c-cg} 分别为阴阳极扩散层与催化层界面的温度；而 T_{a-mc} 和 T_{c-mc} 为质子交换膜与催化层界面的温度。从几何外形结构上看，燃料电池呈对称结构。由于电化学反应发生在阴极，可等效为阴极侧热源，因而单电池等效热阻网络呈非对称结构，如图 3-14 所示。阴极扩散层与催化层界面（记作 c-cg）为电化学反应发生区域，是热阻网络一个节点，阴阳极的集流板是热阻网络两条支路的另一个节点。由于多孔区域孔隙内气体流速较低，扩散层和催化层内对流换热可忽略不计，仅考虑扩散层和催化层的热传导。

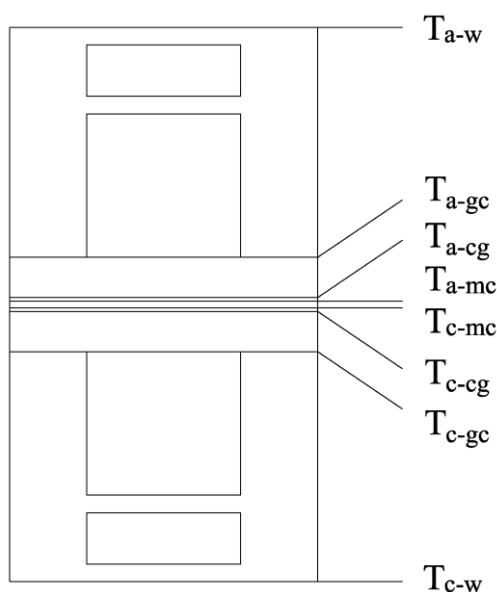


图 3-13 燃料电池结构图

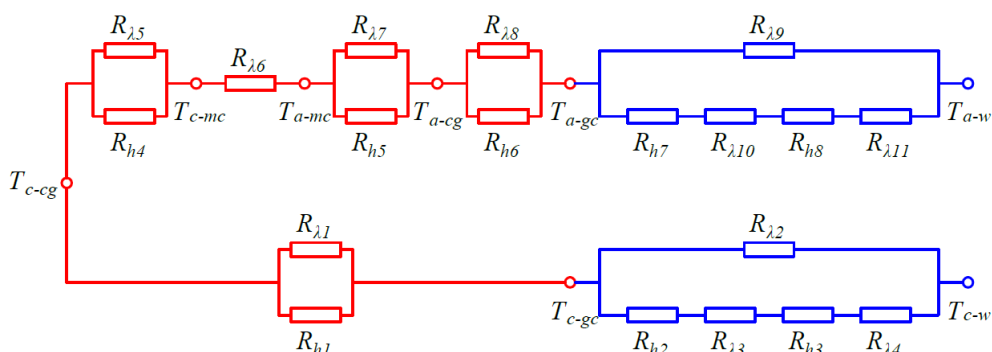


图 3-14 单电池等效热阻网络

图 3-14 阴极热流支路中， $R_{\lambda 1}$ 和 R_{h1} 分别为阴极扩散层的导热热阻和对流换热热阻， $R_{\lambda 2}$ 为集流板导热热阻， R_{h2} 和 R_{h3} 分别为反应气体和冷却水对流换热热阻， $R_{\lambda 3}$ 为气体流道与冷却水流道之间的导热热阻， $R_{\lambda 4}$ 则为冷却水流道与集流板壁面之间的导热热阻。阳极热流支路中，阳极扩散层与催化层界面（a-cg）至阳极集流板壁面（a-w）之间的热阻分布同阴极一致。此外，比阴极热流支路多出阴极扩散层与催化层界面（c-cg）至阳极扩散层与催化层界面（a-cg）部分， $R_{\lambda 5}$ 和 R_{h4} 分别为阴极催化层的导热热阻和对流换热热阻， $R_{\lambda 6}$ 为质子交换膜的导热热阻， $R_{\lambda 7}$ 和 R_{h5} 则分别为阳极催化层的导热热阻和对流换热热阻。

根据雷诺数计算公式计算可得，反应气体在流道内为层流。在边界条件为定壁温时，规则流道内充分发展的层流 Nu 数为定值 2.98。根据 Nu 数计算公式：

$$Nu = \frac{hd_e}{\lambda} \quad (3-8)$$

可求得氢气和氧气的对流换热系数。由于阴阳极具有相同的流道结构，即流道当量直径相同，气体的对流换热系数与其导热系数成正比。查表可得，氢气的导热系数大于空气的导热系数，这意味着氢气的对流换热系数大于空气的对流换热系数，即阳极流道内气体对流换热热阻（记作 R_{h7} ）小于阴极气体对流换热热阻（记作 R_{h2} ）。实际运行中，阴阳极冷却水进出口温差较小，温度基本保持恒定，因而阴阳极冷却水对流换热热阻基本相同。除反应气体和冷却水对流换热热阻相同外，由于相同的材料物

性，阴阳极扩散层和集流板的导热热阻也保持一致。

根据等效热阻网络，可以计算得出电池内各界面的相对温度以及出口温度。燃料电池电化学反应产生的热量绝大部分将由阴阳极冷却水带走，热流方向由电池阴极扩散层和催化层界面指向阴阳两极集流板，沿着热流的方向，电池内各界面节点的温度将逐渐降低，这与数值模拟结果相吻合。阴极扩散层与催化层界面为电化学反应最初发生的位置，所以此位置作为热阻网络的一节点，同时此处的温度为电池内的最高温度。由于催化层热导率高于膜的热导率，即催化层的热阻小于膜的热阻，催化层上下表面的温差小于膜上下表面温差。这与图 3-11 的模拟结果保持一致。

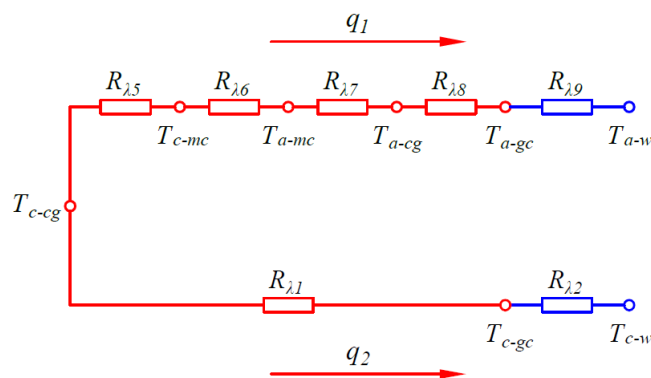


图 3-15 简化的等效热阻网络（高电流密度时）

电流密度 2 A cm^{-2} ，相对湿度 100% 时，阴极反应气体出口温度高于阳极，与低电流密度时的温度变化趋势相反。电流密度升高，电化学反应将会消耗更多的反应气体，产生的水量随之增加。流道中剩余气体减少，加之产物水滞留在流道内，这均对流道的对流换热不利。这样一来，流道内的对流换热热阻急剧增加。由于集流板材料的高热导率，阴阳极流道增大的反应气体对流换热热阻与集流板导热热阻并联网络中，等效热阻近似等于集流板的导热热阻，即简化的等效热阻网络如图 3-15 所示， q_1 和 q_2 分别为阳极和阴极热流密度。根据设置， T_{a-w} 和 T_{c-w} 相等，图上两条支路具有相同的温差，热阻大的阳极具有较小的热流密度 q_1 ，热阻小的阴极具有较大的热流密度 q_2 。类比于欧姆定律，阴极扩散层与流道的交界面与集流板之间的温差大于阳极，即 T_{c-gc} 高于 T_{a-gc} 。其他操作工况下，由于阴极有大量未参与反应的氮气，阴极流道的对流换

热较好，因此阴极气体出口温度较低。数学计算过程如下：

$$q_1 = \frac{(T_{c-cg} - T_{a-w})}{R_1} = \frac{(T_{c-cg} - T_{a-w})}{R_{\lambda 5} + R_{\lambda 6} + R_{\lambda 7} + R_{\lambda 8} + R_{\lambda 9}} \quad (3-9)$$

$$T_{a-gc} = q_1 \times R_{\lambda 9} + T_{a-w} \quad (3-10)$$

$$q_2 = \frac{(T_{c-cg} - T_{c-w})}{R_2} = \frac{(T_{c-cg} - T_{c-w})}{R_{\lambda 1} + R_{\lambda 2}} \quad (3-11)$$

$$T_{c-gc} = q_2 \times R_{\lambda 2} + T_{c-w} \quad (3-12)$$

式(3-9)和(3-11)中，由于温差相同，导热热阻 $R_{\lambda 1}$ 与 $R_{\lambda 8}$ 相等， $R_{\lambda 2}$ 与 $R_{\lambda 9}$ 相等，因此 q_1 明显小于 q_2 。根据式(3-10)和式(3-12)可知，阴极扩散层表面温度高于阳极，同时意味着阴极的出口温度较阳极高。

3.3 燃料电池热平衡研究

本节从理论和实验两方面分别对46片单电池组装的氢氧电池堆进行热平衡研究。阴阳极相对湿度为80%，由于相变产生的热量对电池产热和散热的影响均考虑在内。

3.3.1 理论分析

3.3.1.1 相变产热量

一般说来，电池内的水蒸气分压达到饱和压力时，液态水开始产生。实际运行过程中，反应气体进入系统前采用高温的水蒸气进行加湿处理，这样将加速系统内水蒸气的冷凝速率，且水蒸气的相变对电池系统产生额外的热源。气态水和液态水之间的蒸发和冷凝具体过程较为复杂，两相之间相互转换的具体量也难以确定。因此，从全局角度出发，用进出口水蒸气含量的差值计算相变带走的热量。

入口反应气体中的水蒸气含量表达式如下：

阳极加湿量：

$$\dot{m}_{a,\text{add}} = \frac{n\lambda I}{2F} \cdot \frac{RH \cdot p_{\text{sat}}(T_{a,\text{in}})}{p_{a,\text{in}} - RH \cdot p_{\text{sat}}(T_{a,\text{in}})} M_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3-13)$$

阴极加湿量:

$$\dot{m}_{c,\text{add}} = \frac{n\lambda I}{4F} \cdot \frac{RH \cdot p_{\text{sat}}(T_{c,\text{in}})}{p_{c,\text{in}} - RH \cdot p_{\text{sat}}(T_{c,\text{in}})} M_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3-14)$$

式中, λ 为气体过量系数, F 为法拉第常数, $p_{a,\text{in}}$ 和 $p_{c,\text{in}}$, $T_{a,\text{in}}$ 和 $T_{c,\text{in}}$, 以及 $p_{\text{sat}}(T_{a,\text{in}})$ 和 $p_{\text{sat}}(T_{c,\text{in}})$ 分别为阳极、阴极入口压力, 入口温度, 以及入口温度下的饱和压力, RH 为反应气体相对湿度, $M_{\text{H}_2\text{O}}$ 为水的摩尔质量。

出口水蒸气质量流量可表示为:

阳极出口水蒸气质量流量:

$$\dot{m}_{a,\text{out}} = (\lambda - 1) \frac{nI}{2F} \cdot \frac{RH \cdot p_{\text{sat}}(T_{a,\text{out}})}{p_{a,\text{out}} - RH \cdot p_{\text{sat}}(T_{a,\text{out}})} M_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3-15)$$

阴极出口水蒸气质量流量

$$\dot{m}_{c,\text{out}} = (\lambda - 1) \frac{nI}{4F} \cdot \frac{RH \cdot p_{\text{sat}}(T_{c,\text{out}})}{p_{c,\text{out}} - RH \cdot p_{\text{sat}}(T_{c,\text{out}})} M_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3-16)$$

式中, $p_{a,\text{out}}$ 和 $p_{c,\text{out}}$, $T_{a,\text{out}}$ 和 $T_{c,\text{out}}$, 以及 $p_{\text{sat}}(T_{a,\text{out}})$ 和 $p_{\text{sat}}(T_{c,\text{out}})$ 分别为阳极、阴极出口压力, 出口温度, 以及出口温度下的饱和压力。

电化学反应生成水量可表示为:

$$\dot{m}_{\text{gen},\text{H}_2\text{O}} = \frac{nI}{2F} M_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3-17)$$

由相变产生的液态水流量, 包括质子交换膜中水分子传输的净含量, 可表示为:

$$\dot{m}_{l,\text{H}_2\text{O}} = \dot{m}_{a,\text{add}} - \dot{m}_{a,\text{out}} + \dot{m}_{c,\text{add}} - \dot{m}_{c,\text{out}} + \dot{m}_{\text{gen},\text{H}_2\text{O}} \quad (3-18)$$

相变热为:

$$Q_{\text{hg, water}} = \dot{m}_{l,\text{H}_2\text{O}} L_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3-19)$$

其中, $L_{\text{H}_2\text{O}}$ 为水的气化潜热, 其数值正负取决于相变的方向。

3.3.1.2 电堆热平衡

由于氢氧电池尾气带走的热量较小，以及电池堆系统与环境之间的换热量占总散热量的比例很小，在热平衡研究中忽略不计。研究电池的热平衡，我们提出热平衡系数 ε ，表征电池的热效率，用冷却水带走的热量与系统实际产生热量的比值来表示：

$$\varepsilon = \frac{Q_c}{Q + Q_{hg, water}} = \frac{C_{l, water} \dot{m}_{water} (T_{water, out} - T_{water, in})}{nI(1.25 - V_c) + \dot{m}_{H_2O} L_{H_2O}} \quad (3-20)$$

3.3.2 实验研究

3.3.2.1 实验设计

实验采用 46 片单电池组成的电堆，单电池采用直流道的石墨流场板，具体流场结构类似于文献^[166]中单电池优化排水的流场。电堆具体几何参数参见表 3-5。电池膜电极（MEA）采用 Nafion 211 膜，阴阳两极催化层的 Pt 载量为 0.4 mg/cm²。电池堆进行性能测试采用加拿大 Greenlight Innovation 公司 FCATS G500 测试平台，此平台可以精确控制电池的各项运行参数，包括电子负载、反应气体流量或过量系数、进出口温度、相对湿度以及电池温度。电池堆的测试系统原理图如图 3-16 所示。

表 3-5 燃料电池几何参数

参数	数值
单片电池活性面积 (m ²)	200×10 ⁻⁴
流道深度 (m)	1.0×10 ⁻³
流道宽度(m)	1.5×10 ⁻³
脊背宽度 (m)	1.5×10 ⁻³
气体扩散层厚度(m)	2.5×10 ⁻⁴
质子交换膜厚度 (m)	2.5×10 ⁻⁵
催化层厚度(m)	1.2×10 ⁻⁵

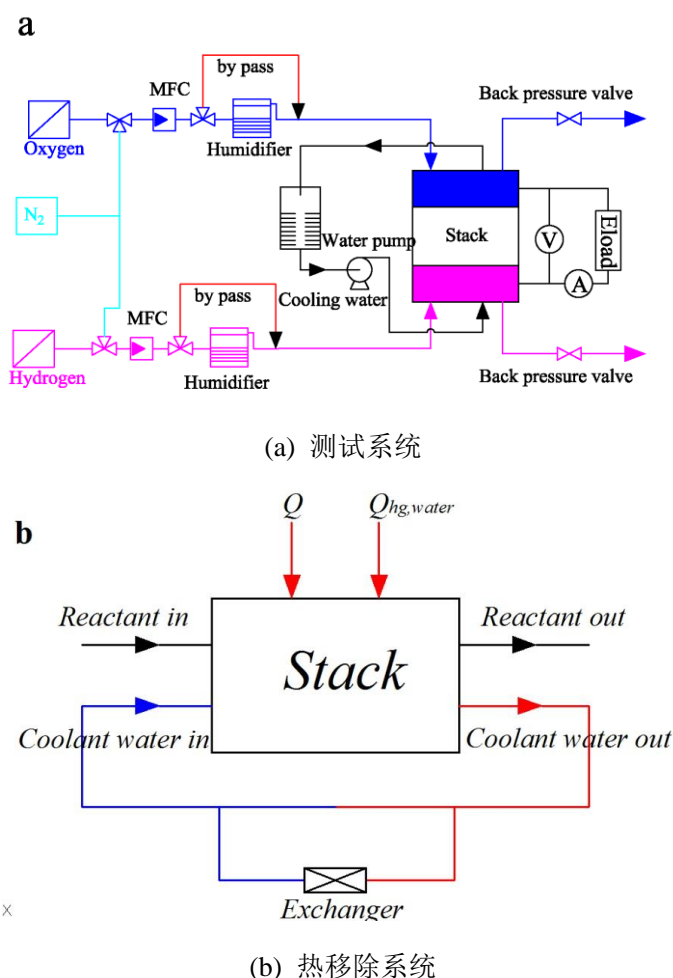


图 3-16 燃料电池堆测试系统及热移除系统原理图

3.3.2.2 实验步骤

实验研究了不同电流密度对热平衡的影响，电流密度分别为 500 mA cm^{-2} 、 600 mA cm^{-2} 以及 1000 mA cm^{-2} 。此外，通过调节冷却水流量来研究电池不同电流密度下的热特性。电流密度为 500 mA cm^{-2} 时，冷却水流量稳定维持在 45 LPM ；电流密度为 600 mA cm^{-2} 时，冷却水流量由 45 LPM 减少至 30 LPM ，研究不同冷却水流量对温度分布和热平衡的影响；电流密度为 1000 mA cm^{-2} 时，适时开启冷却风扇对电池进行冷却，避免由于局部温度过高产生热点造成电池不可逆损坏，实验过程是在电池内最高温度上升至 82°C 时开启风扇。实验过程持续 2.5 小时以上，实验中采用 T 型热电偶和压力传感器来监控反应气体进出口温度和压力，从而计算出相变产生的液态水量。测

试时，对电堆中单电池 1,11,23,46 进行温度监测，根据这 4 片代表性位置的单电池温度计算电堆的整体温度，测试单电池的具体位置如图 3-17 (a) 所示，且测温热电偶的编号依次为 TC1-TC36，单电池热电偶的分布如图 3-17 (b) 所示。冷却水温度由布置在冷却水流道进出口的热电偶 TC37 和 TC38 测量。实验中采用的 T 型热电偶量程为 $-200^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ ，精确度为 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ ；实验中采用的压力传感器的量程为 $0 \sim 300 \text{ kPa}$ ，精确度为 $\pm 0.1 \text{ kPa}$ 。实验前，检验系统的密封性，使漏气率在接收范围内。开始记录极化曲线之前，电池需充分活化，采用相对湿度为 80% 的氢气和氧气运行近 2 小时。电堆具体的实验参数如表 3-6 所示。

表 3-6 实验测试条件

参数	数值
阳极入口温度(K)	343
阴极入口温度(K)	343
阳极过量系数	1.17
阴极过量系数	2.8
露点温度(K)	338
环境温度(K)	282

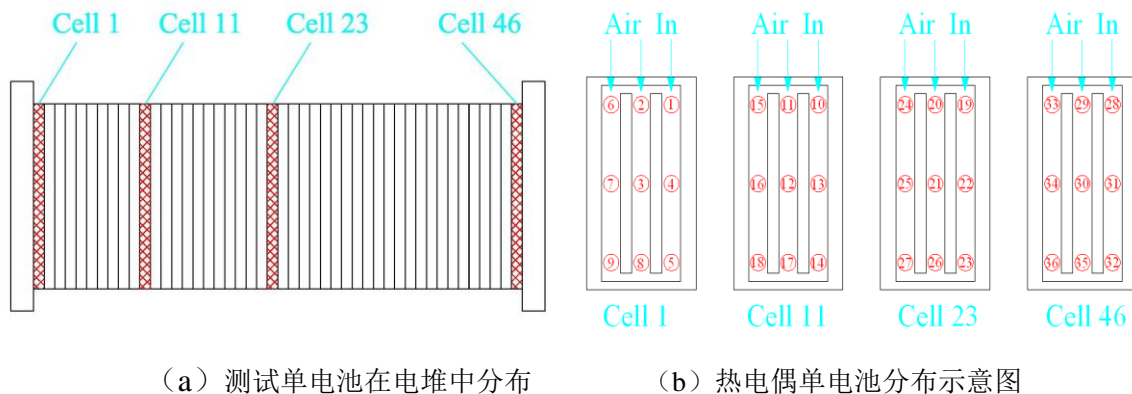


图 3-17 电堆温度测试

3.3.3 结果与讨论

3.3.3.1 电堆进出口温度和压力变化

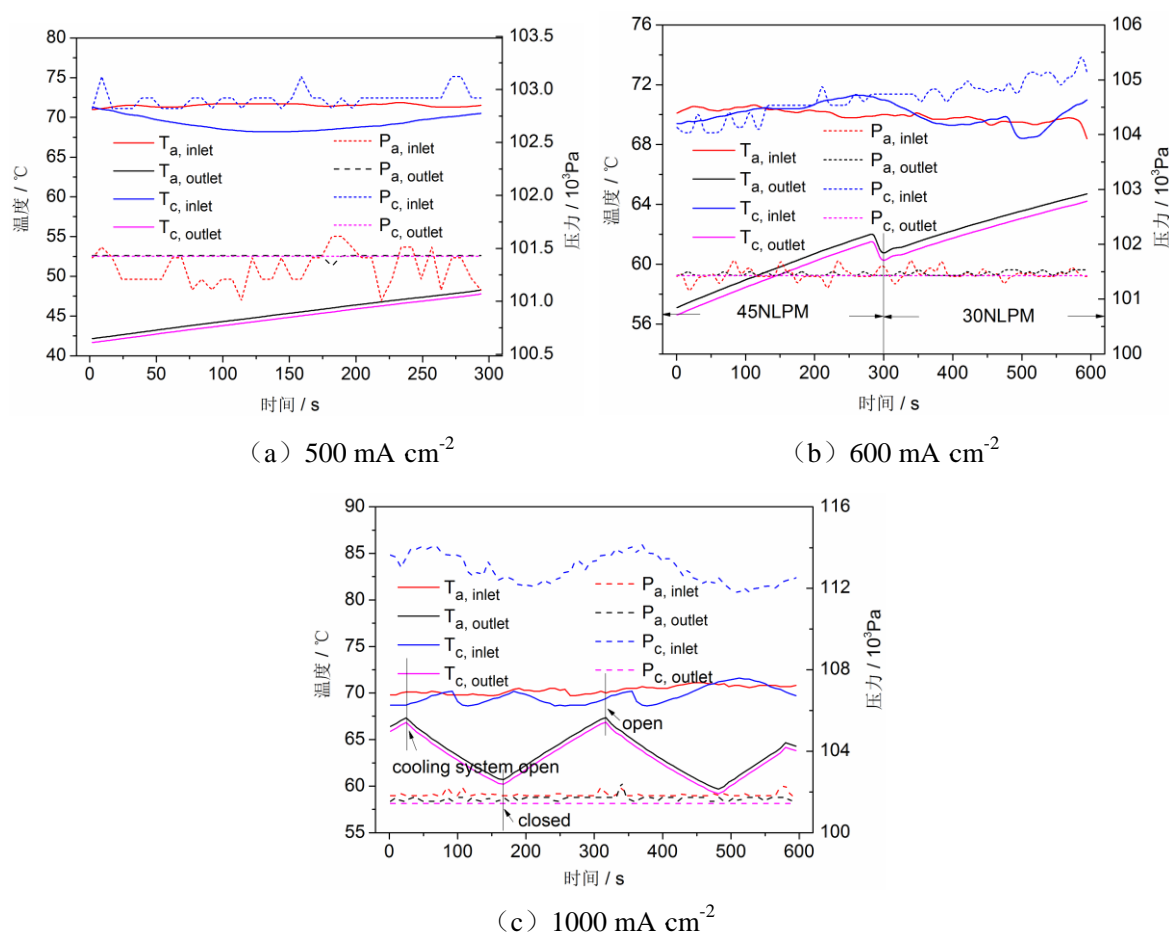
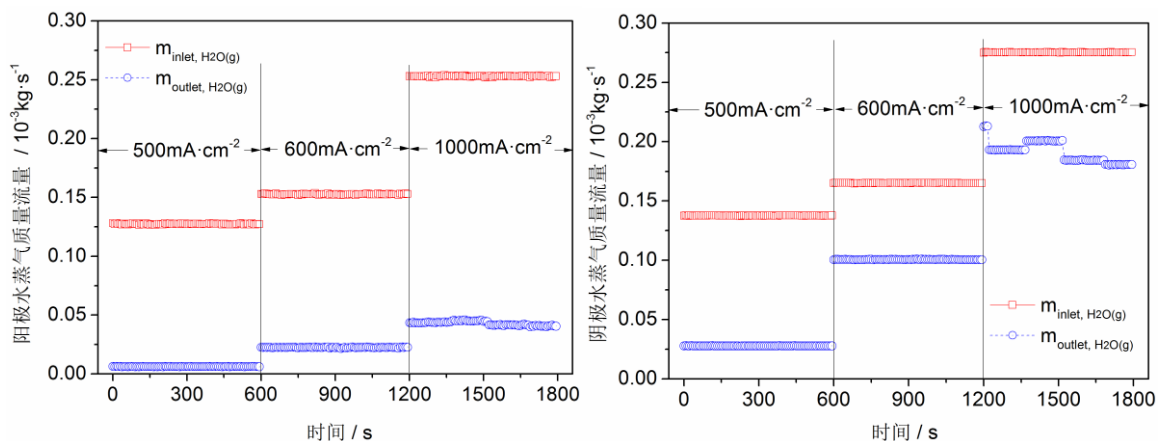


图 3-18 电池进出口温度和压力随时间变化曲线

图 3-18 为不同电流密度下，电堆进出口温度和压力的变化曲线。在三种测试电流密度 500 mA cm^{-2} 、 600 mA cm^{-2} 和 1000 mA cm^{-2} 下，阳极的进出口压差均小于 $1 \times 10^3 \text{ Pa}$ ，而阴极的压差分别从 $1.5 \times 10^3 \text{ Pa}$ 、 $3.5 \times 10^3 \text{ Pa}$ 升高至 $10.5 \times 10^3 \text{ Pa}$ 。这是由于在同样的流道内，氢气的过量系数小且扩散系数高，从而氢气的流动阻力小于氧气的流动阻力。阴极压差的升高是由阴极气体流量增大造成的。此外，阴极进口反应气体的流速可以通过计算得出，分别为 0.33 m s^{-1} 、 0.40 m s^{-1} 以及 0.67 m s^{-1} 。如此低的流速下，电池内液态水的移除需要依靠重力效应以及优化的流道设计。电池进口温度，始终围绕在设定温度 70°C 上下 1°C 波动。在电流密度为 500 mA cm^{-2} 、 600 mA cm^{-2} 时，出口温度随时间呈线性变化；电流密度为 1000 mA cm^{-2} 时，开启风扇以控制电池温度。当

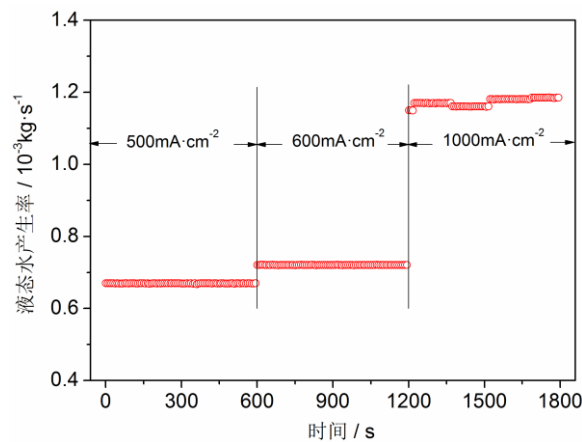
电流密度 500 mA cm^{-2} 时, 出口平均温升为 $1.22 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; 当电流密度为 600 mA cm^{-2} , 冷却水流量为 45 LPM 时, 出口平均温升下降至 $0.75 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; 电流密度 600 mA cm^{-2} 不变, 冷却水流量减少为 30 LPM 时, 出口平均温升接近 $0.80 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 。电堆温度升高是由于高焓值的饱和水蒸气冷凝放热, 从而加热电堆。一般说来, 随电流密度的升高, 电化学反应产热增加, 这将导致电池和冷却水之间的温差快速增大。电流密度 1000 mA cm^{-2} 时, 冷却系统开启移除过余的热量以维持电池稳定运行, 电池冷却过程和加热过程的温度变化速率均高达 $2.41 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 。

3.3.3.2 相变产生液态水速率



(a) 阳极水蒸气流量

(b) 阴极水蒸气流量



(c) 电堆液态水产生率

图 3-19 相变液态水产生速率

电池膜内的水传输，包括电拖作用，渗透作用以及毛细作用，加之气态水和液态水相互转变，诸多因素导致无法精确测量电池内的水传输系数。为估算出电池相变产生液态水速率，忽略电池内复杂的水传输过程，仅关注进出口水蒸气流量。图 3-19(a) 和图 3-19 (b) 分别为阴阳极进出口水蒸气质量流量。从图上可以看出，随着电流密度的增大，进出口水蒸气质量流量均随之增大。根据式 (3-15) 和 (3-16) 可知，在出口压力和温度基本一致时，出口气态水流量主要由过量系数决定。图 3-19 (c) 是电堆液态水的产生速率。电流密度为 500 mA cm^{-2} 和 1000 mA cm^{-2} 时，液态水产生速率分别为 $0.67 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ 和 $1.18 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ 。两者相差 0.51 kg s^{-1} ，远大于进口和出口水蒸气流量之差 0.11 kg s^{-1} 和 0.09 kg s^{-1} ，这说明高电流密度下更多的产物水冷凝成液态水是电堆液态水量变化的主要原因。

3.3.3.3 冷却水移除的热量

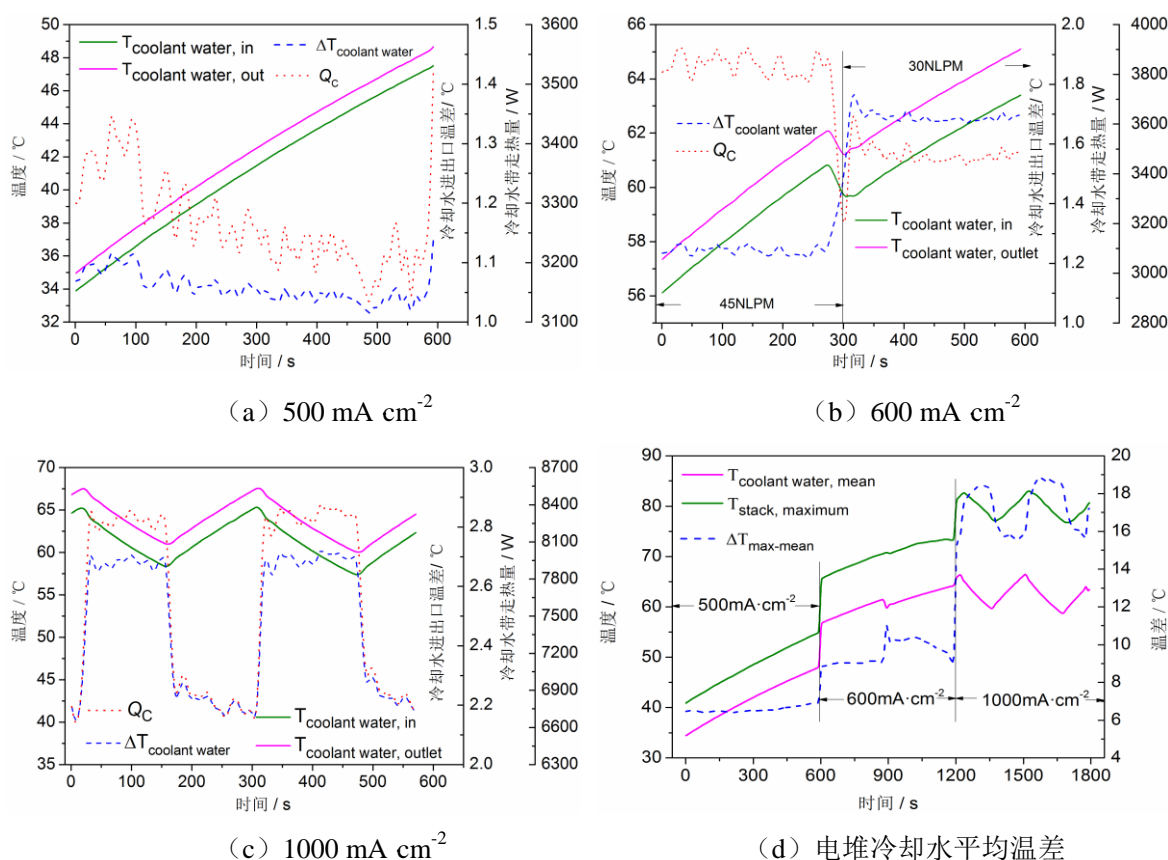


图 3-20 冷却水移除的热量

不同电流密度下，冷却水移除的热量随时间的变化如图 3-20 (a) (b) (c) 所示。随着电流密度增大或减小，冷却水的进出口温度几乎呈线性变化。电流密度 500 mA cm^{-2} 时，冷却水进出口平均温差 1.05°C ；而电流密度 1000 mA cm^{-2} 时，升温过程的进出口温差增加至 2.22°C 。同时，相同冷却水流量下，电流密度 1000 mA cm^{-2} 时冷却水带走的热量约为电流密度 500 mA cm^{-2} 时的两倍。图 3-20 (d) 为不同电流密度下电堆最高温度、冷却水平均温度以及两者的温差。电流密度 1000 mA cm^{-2} 时，电池和冷却水的温差高达 19°C 。如此大的温差以及电池温度分布的不均匀性将导致电池内部的水发生不稳定相变，减弱冷却水的冷却能力。显而易见，冷却系统关闭的升温过程中，电池与冷却水温差波动得更加剧烈。一方面，冷却过程之后，有部分液态水产产物蒸发成水蒸气；另一方面，由于电堆和冷却水之间的温差，部分水蒸气将冷凝成液态水。此外，从图 3-20 (b) 可以看出，随着冷却水流量从 45 NLPM 降低至 30 NLPM ，尽管进出口温差从 1.22°C 增加至 1.7°C ，但冷却水移除的热量从 3900 W 减少至 3500 W 。这说明增加冷却水流量能有效提升对流换热热量，从而强化电池换热。

3.3.3.4 电化学产生的热量

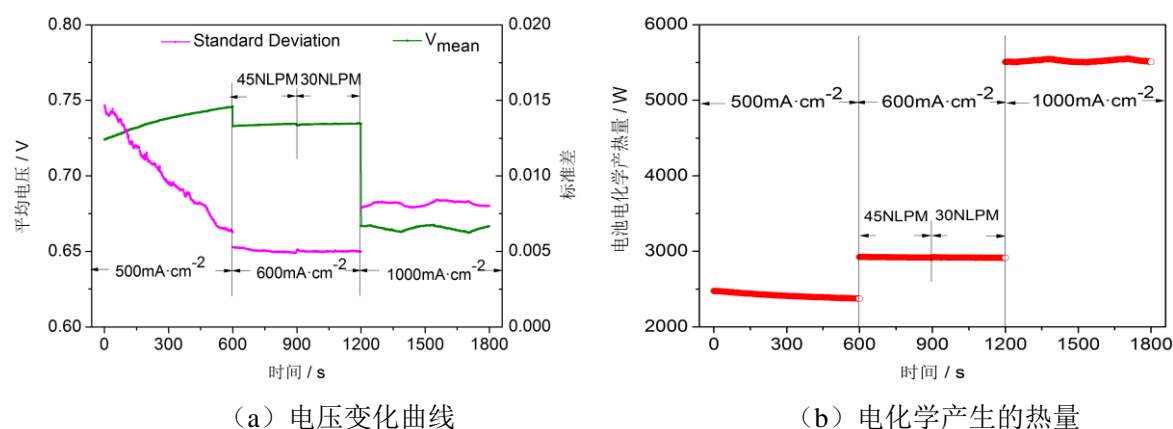


图 3-21 电池电化学反应产生的热量

图 3-21 (a) 为电池堆平均电压变化曲线。在最初的 600 s 内，电流密度为 500 mA cm^{-2} ，由于升温过程对电池电化学反应的促进作用^[167]，电池电压从 0.724 V 上升至 0.745 V 。电流密度为 600 mA cm^{-2} 的 600 s 内，尽管冷却水流量发生变化，电池的平均电压维持在 0.734 V ，且电压变化的方差最小，电池维持稳定高效的运行。电池

密度为 1000 mA cm^{-2} 时, 电池电压下降至 0.664 V 左右。高电流密度下, 由于冷却水冷却能力限制, 电池温度急速上升。为保证电池的安全运行, 冷却系统自动开启控制电池温度。在电池加热和冷却过程中, 电池的温度发生波动, 但整体来说, 电压变化的方差小于 0.08 , 电堆仍维持较好的均一性。

电化学反应产生的热量, 如图 3-21 (b) 所示。随着电流密度的增大, 电池产生的热量随之增大。和图 3-20 (a) (b) (c) 比较, 电池的产热量均小于冷却水移除的热量, 且两者的差值随着电流密度的增大而增大。以电流密度 1000 mA cm^{-2} 为例, 电池加热和冷却过程中, 电池产热量和冷却水移除的热量差值分别为 1400 W 和 3000 W 。这就说明相变产生的热量对电池热平衡影响很大, 尤其在高电流密度下。

3.3.3.5 热平衡分析

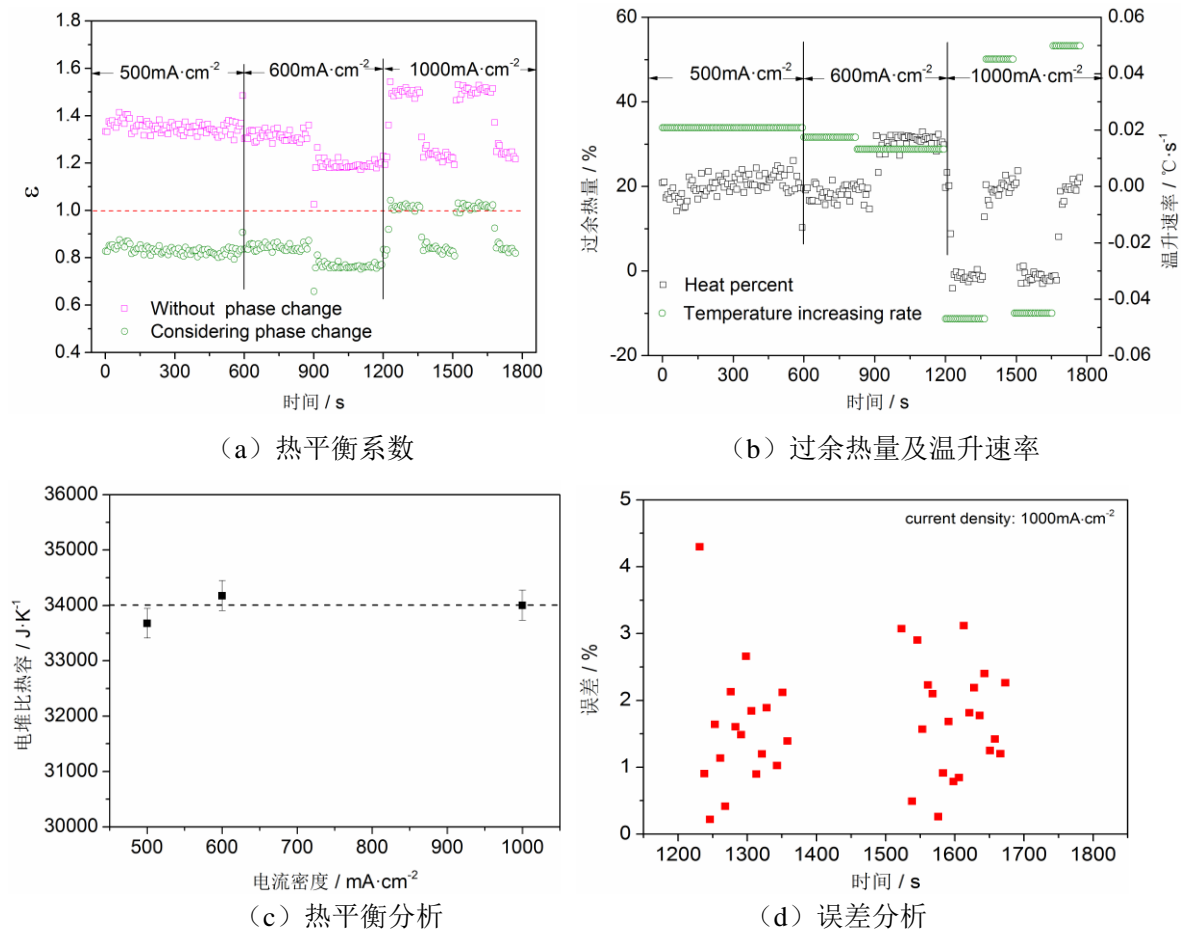


图 3-22 电堆热平衡

正如前面提到，相变对电池的性能以及冷却水移除热量的能力均产生影响。图 3-22 (a) 为相变对电池整体热移除的影响。不考虑相变的情况下，热平衡系数均大于 1，这就说明冷却水移除的热量大于电池电化学反应产生的热量。电池升温过程、冷却水流量 45 LPM 时，冷却水仅能带走总散热量的 85%。冷却水流量降为 30 LPM 时，由于不充分换热，冷却水带走热量占总散热量的比例也将下降。此外，由于相变产生的热量变化占冷却水移除热量的比例接近 40%。而在电池冷却过程、电流密度 1000 mA cm⁻² 时，相变热量占冷却水移除热量的百分比下降至 33%。

图 3-22 (b) 为电堆的过余热量及温升速率。冷却水流量 45 LPM 时，冷却水移除的热量中约有 20% 的热量用来加热或是冷却电池堆。电流密度 600 mA cm⁻² 时，冷却水流量减少至 30 LPM，过余热量的比例升高至 33%，但温升速率较冷却水流量为 45 LPM 时有所降低，这是由于冷却水流量降低导致冷却水移除的热量减少。电流密度 1000 mA cm⁻² 的冷却过程，过余热量比例接近 0，与热平衡系数约为 1 保持一致，这就说明此时电池堆达到热平衡，电堆的产热量和冷却水移除的热量相等。而电池升温过程中，热平衡的表达式可以表示为：

$$\Phi = \int_0^{\tau} Q_{excess} d\tau = \int_0^{\tau} (Q + Q_{hg,water} - Q_c) d\tau = C_{p,average} m_{stack} \Delta t \quad (3-21)$$

式中， Φ 为总热量， Q_{excess} 为过余热量， τ 为工作时间， Δt 为温升过程时间， $C_{p,average}$ 为电堆平均比热，以及 m_{stack} 为电堆质量。上式可以改写为：

$$C_{p,average} m_{stack} = \frac{(Q + Q_{hg,water} - Q_c) \tau}{\Delta t} \quad (3-22)$$

其中， $\frac{\Delta t}{\tau}$ 为电池堆系统温升速率。 $C_{p,average}$ 和 m_{stack} 均为电池系统自身的物性参数，与操作条件无关。即在不同电流密度下的升温过程，上面等式右侧的数值保持不变。引入电堆比热容概念，由 $C_{p,average}$ 和 m_{stack} 的乘积表示，通过计算可得，不同操作条件下电堆比热容均接近 $3.4 \times 10^4 \text{ J K}^{-1}$ 。图 3-22 (c) 说明电堆系统处于良好的热平衡中，并且实验数据的准确性也得到了验证。

3.3.3.6 误差分析

为计算平衡系数的误差，式（3-20）可以写成以下形式

$$y = \frac{1}{\varepsilon} = \frac{Q + Q_{\text{hg, water}}}{Q_c} = \frac{nI(1.25 - V_c) + \dot{m}_{\text{l, H}_2\text{O}} L_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{l, water}} \dot{m}_{\text{water}} (T_{\text{water, out}} - T_{\text{water, in}})} \quad (3-23)$$

令 $C_{\text{l, water}} = A$ ， $1.25nI + \dot{m}_{\text{l, H}_2\text{O}} L_{\text{H}_2\text{O}} = B$ ， $nI = C$ ，以及 $\theta = T_{\text{water, out}} - T_{\text{water, in}}$ ，则上式可简化为：

$$y = \frac{1}{\varepsilon} = \frac{Q + Q_{\text{hg, water}}}{Q_c} = \frac{B}{A\dot{m}\theta} - \frac{CV_c}{A\dot{m}^2\theta} \quad (3-24)$$

由于各参数的绝对误差分别为：

$$\Delta\theta = 0.2, \quad \Delta V_c = 0.0001, \quad \Delta\dot{m} = 0.00002$$

$$\Delta y = \left(-\frac{B}{A\dot{m}\theta^2} + \frac{CV_c}{A\dot{m}^2\theta^2}\right) \cdot \Delta\theta - \frac{C}{A\dot{m}\theta} \cdot \Delta V_c - \left(\frac{B}{A\dot{m}^2\theta} - \frac{CV_c}{A\dot{m}^2\theta}\right) \cdot \Delta\dot{m} \quad (3-25)$$

当电流密度为 1000 mA cm^{-2} 时，由公式（3-25）可以得出 y 的绝对误差：

$$\Delta y = \left(-\frac{B}{A\dot{m}\theta^2} + \frac{CV_c}{A\dot{m}^2\theta^2}\right) \cdot \Delta\theta - \frac{C}{A\dot{m}\theta} \cdot \Delta V_c - \left(\frac{B}{A\dot{m}^2\theta} - \frac{CV_c}{A\dot{m}^2\theta}\right) \cdot \Delta\dot{m} = -0.08$$

根据相对误差计算公式，可以得到平衡系数及其他参数的相对误差：

$$\Delta\varepsilon = \pm(-y^{-2} \cdot \Delta y) = \pm 0.08$$

$$\delta_\varepsilon = \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} \times 100\% = 8\%$$

$$E_m = \frac{\Delta\dot{m}}{\dot{m}} = \frac{0.00002}{0.735} = 0.03\%$$

$$E_\theta = \frac{\Delta\theta}{\theta} = \frac{0.2}{2.496} = 8\%$$

$$E_{V_c} = \frac{\Delta V_c}{V_c} = \frac{0.0001}{0.6652} = 0.015\%$$

图 3-22 (d) 为电流密度为 1000 mA cm^{-2} 时，热平衡系数的误差随时间的变化。显然，冷却水移除的热量略大于电堆产热量，这与热力学第一定律矛盾。产生这一现象主要是由于冷却水进出口温度的测量误差，以及计算过程中忽略了电堆和环境间的

对流换热。从图上可以看出，实验的误差均小于 5%，实验结果具有准确性和有效性。实验误差主要是由于仪器测量带来的误差，包括温度，流量，电压等测量仪器。其中，对本实验结果影响最大的是热电偶。

3.4 本章小结

本章通过数值模拟，研究了单电池内部的温度分布特性。同时，结合实验，研究反应过程中水-水蒸气相变对电池堆热平衡的影响，分别得到以下结论：

电池内温度分布方面：

(1) 尽管气体比热容较小，但是受冷却水温度控制，气体出口温度不会出现剧增，均在合理的范围内。此外，冷却水温度对电池整体温度影响极大，降低冷却水入口温度，能够有效降低电池整体温度；

(2) 高电流密度下，燃料电池出口温度出现逆转，阴极出口温度高于阳极；

(3) 电池反应过程中，阴极催化层与膜交界面、扩散层与催化层交界面温度高于阳极交界面，这是由于反应在阴极催化层进行的缘故；

(4) 等效热阻网络对模拟结果有效支撑。应用等效热阻网络，对研究燃料电池温度分布提供新视角。

电池内热平衡方面：

(1) 实验研究验证了水蒸气相变对电堆热平衡影响不可以忽略，电堆冷却系统设计时需考虑相变热量；

(2) 在加热过程中，冷却水移除的热量小于电化学反应热和相变热的总和，过余热量使电堆温度升高。此时，可通过提高冷却水流量来提高对流换热量；

(3) 在冷却过程中，电池产热量可以完全被冷却水带走，电池的热平衡系数达到 1.0；

(4) 电堆比热容——定压比热和质量的算术乘积，作为系统热平衡的新准则，同时也可用来验证实验数据的准确性。

4 燃料电池液态水传输特性研究

4.1 引言

水管理是质子交换膜燃料电池维持高效稳定运行的关键。电池流道是电池系统中唯一与外界发生质量交换的部分，也是电池内水分从系统中移除的唯一通道。流道内的水分如不能及时移除，不仅会影响反应气体的传输，增大系统压降，使电池电流分布不均，降低电池性能，更为甚者将影响电池的运行安全。研究流道内液态水传输特性，优化电池的水管理，对电池的设计有指导意义。朱等^[120]结合 VOF 模型，采用瞬态三维两相模型研究液态水从扩散层开孔处流入的运动特性，结果表明液滴的运动特性与扩散层表面的润湿性密切相关。Amara 和 Nasrallah^[118]采用 LBM 研究液态水传输特性，得出疏水流道较亲水流道更有利于排水。除改进流场结构，优化流道表面特性外，动态排水也是燃料电池常用且有效的排水途径。动态排水，是利用电磁阀开启过程中由内外压差引起的强制对流来达到排水目的。

本章通过不同的简化模型，模拟电池流道中水传输工况，研究不同流道表面特性的水传输规律。并通过模拟电池脉冲吹扫过程，研究电池动态排水对电池性能及电池内水分分布的影响。

4.2 流道中水传输特性

VOF 模型采用固定的欧拉网格下的表面跟踪方法，不同的流体组分共用一套动量方程，适用于有明显两相界面的情况。

燃料电池可视化研究中，可以明确区分气液分界面，因此采用 VOF 两相流模型模拟研究电池内的水传输特性。由于电池内液态水传输机理复杂，本节提出三种简化模型，研究流道内的液态水运动特性。

4.2.1 数学模型

质量守恒方程

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \cdot \vec{u}) = 0 \quad (4-1)$$

ρ 为相平均密度。

体积分数方程

$$\frac{\partial \alpha_i}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla \alpha_i = 0 \quad (4-2)$$

α_i 为 i 相的体积分数， α_1 表示气相， α_2 表示液相。

动量守恒方程

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho \vec{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u} \vec{u}) = & -\nabla p + \nabla \cdot [\mu(\nabla \vec{u} + \nabla \vec{u}^t)] \\ & + \rho \vec{g} + \vec{F} \end{aligned} \quad (4-3)$$

其中：

体积分数： $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$

体积平均密度： $\rho = \alpha_2 \rho_2 + (1 - \alpha_2) \rho$

气液相间的表面张力采用 CSF 模型，计算过程中，将其作为动量守恒方程的源项，其表达式为^[168]：

$$\vec{F} = 2\sigma_{ij} \rho \frac{1}{r_i} \nabla \alpha_i / (\rho_i + \rho_j) \quad (4-4)$$

其中， σ 为表面张力系数， r_i 为曲率半径。

4.2.2 几何模型

4.2.2.1 简单直流道模型

电池运行过程中，为避免“水淹”，产物水需要及时地从流道内移除。氢空电池系统中，过量的空气以及大量未参与反应的氮气可以有效地将液态水吹扫出电池。简单直流道模型如图 4-1 所示，流道尺寸为 1 mm（宽）×1 mm（高）×5 mm（深），半

径为 r 的液滴初始化在流道的中心处，距流道入口 0.25 mm，不具有初速度。模型采用六面体结构化网格，网格数量为 320000，网格尺寸为 0.025 mm(宽) \times 0.025 mm(高) \times 0.025 mm(深)。模型边界条件如表 4-1 所示，考虑液滴半径，空气流速以及流道表面亲疏水特性对液滴运动特性的影响。

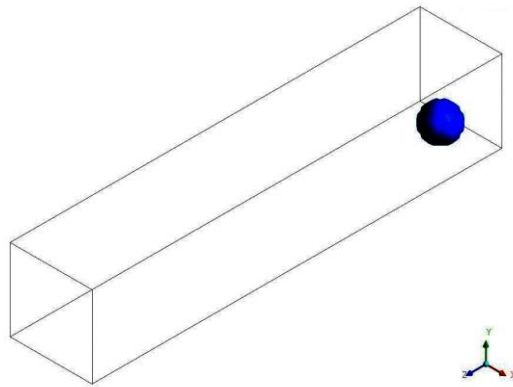


图 4-1 简单直流道模型

表 4-1 简单直流道模型边界条件

区域	边界类型
流道入口	速度入口 (velocity-inlet)
流道出口	压力出口 (pressure-outlet)
流道底面 (扩散层表面)	壁面 (wall)
流道侧壁面	壁面 (wall)

操作压力为 1 atm，出口背压为 0，气液表面张力系数为 0.072 N m^{-1} ，瞬态计算的时间步长设置为 10^{-6} s 。

4.2.2.2 扩散层表面改性模型

氢氧电池闭口系统中，氧气入口速度较小，流道内液体无法通过气体吹扫出电池。图 4-2 为扩散层表面静态接触角渐变的直流道，用来模拟无外力作用下，液滴仅在表面张力、自身重力作用下的运动特性。为加快液滴的自脱离运动，将流道表面进行优化处理。优化后的流道表面分为五部分，从入口到出口方向，每部分的静态接触角发

生变化。一旦液滴运动至两部分交界处，由于两部分的接触角不同，液滴与界面发生接触角滞后现象，液滴自发向前滚动。流道尺寸和液滴初始位置设置与 4.2.2.1 一致，流道进出口和流道壁面均设置为 wall，且液滴具有一定的初始速度，计算时间步长设置为 10^{-5} s。

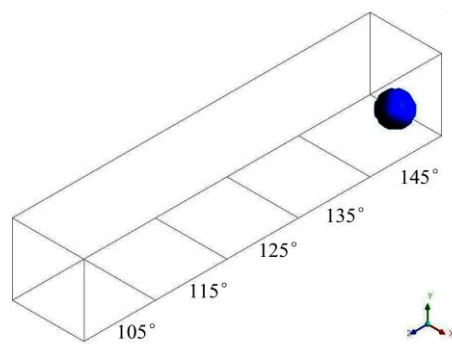


图 4-2 流道扩散层表面静态接触角变化的直流道

4.2.2.3 扩散层表面有进水孔的直流道模型

扩散层表面有进水孔的直流道模型如图 4-3 所示。由于电池的扩散层为多孔介质，电池膜内电化学反应产生的水是通过扩散层孔隙渗透到流道中。在流道表面增加进水孔，模型更加接近电池运行的实际情况。此外，模拟过程中不但考虑表面物性的影响，同时考虑了运行过程中相变对水传输的影响。模型边界条件如表 4-2 所示，空气入口流速设置为 5 m s^{-1} ，液态水入口流速设置为 0.5 m s^{-1} ；出口为压力出口；操作压力和气液表面张力系数同上；不考虑相变时，计算时间步长为 10^{-5} s；考虑相变时，计算时间步长为 10^{-6} s。

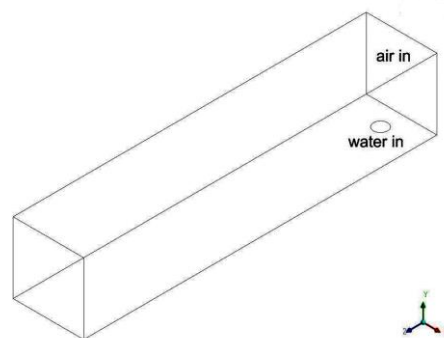


图 4-3 扩散层表面有进水孔的直流道

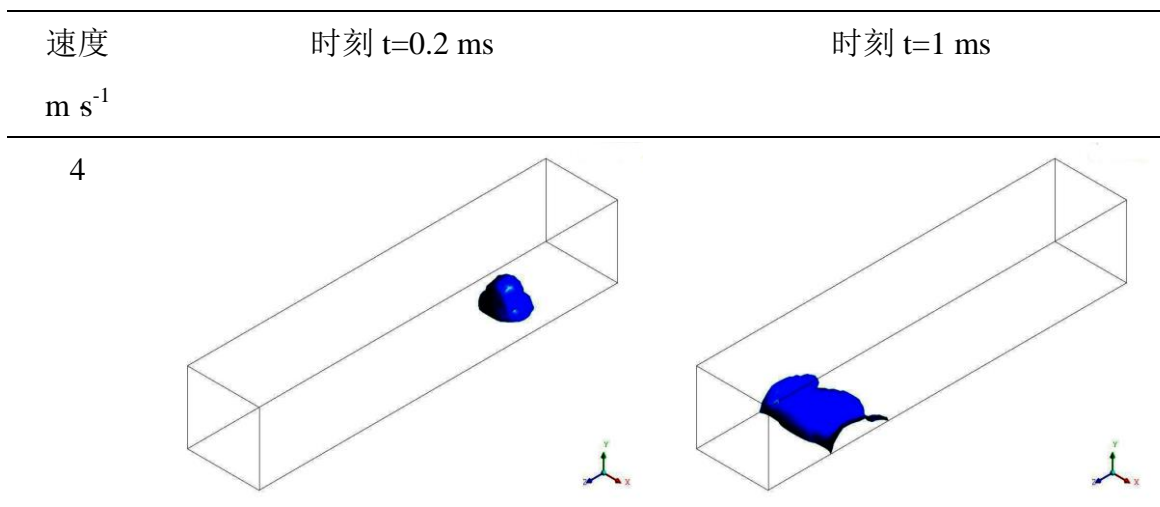
表 4-2 扩散层有进水孔的直流道边界条件

区域	边界类型
流道入口	速度入口 (velocity-inlet)
液态水入口	速度入口 (velocity-inlet)
流道出口	压力出口 (pressure-outlet)
流道底面 (扩散层表面)	壁面 (wall)
流道侧壁面	壁面 (wall)

4.2.3 结果讨论

4.2.3.1 简单直流道

图 4-4 为扩散层表面接触角 45° ，壁面接触角 45° ，液滴初始半径为 0.15 mm ，不同空气流速下，液滴在流道中的运动特性。由于壁面和扩散层表面均为亲水表面，最初的一段时间内，液滴底部发生形变，铺展在流道表面，而液滴顶部仍维持球冠状。随着时间变化，整个液滴铺展开来形成液膜覆盖在流道表面。 1 ms 时，当空气流速为 4 m s^{-1} 和 5 m s^{-1} 时，液膜处在流道的出口部分；而空气流速为 6 m s^{-1} 时，液膜已经从流道出口流出。显然，空气流速越高，液滴越容易从流道中吹扫出。但较高的空气流速意味着消耗更多的寄生功率。



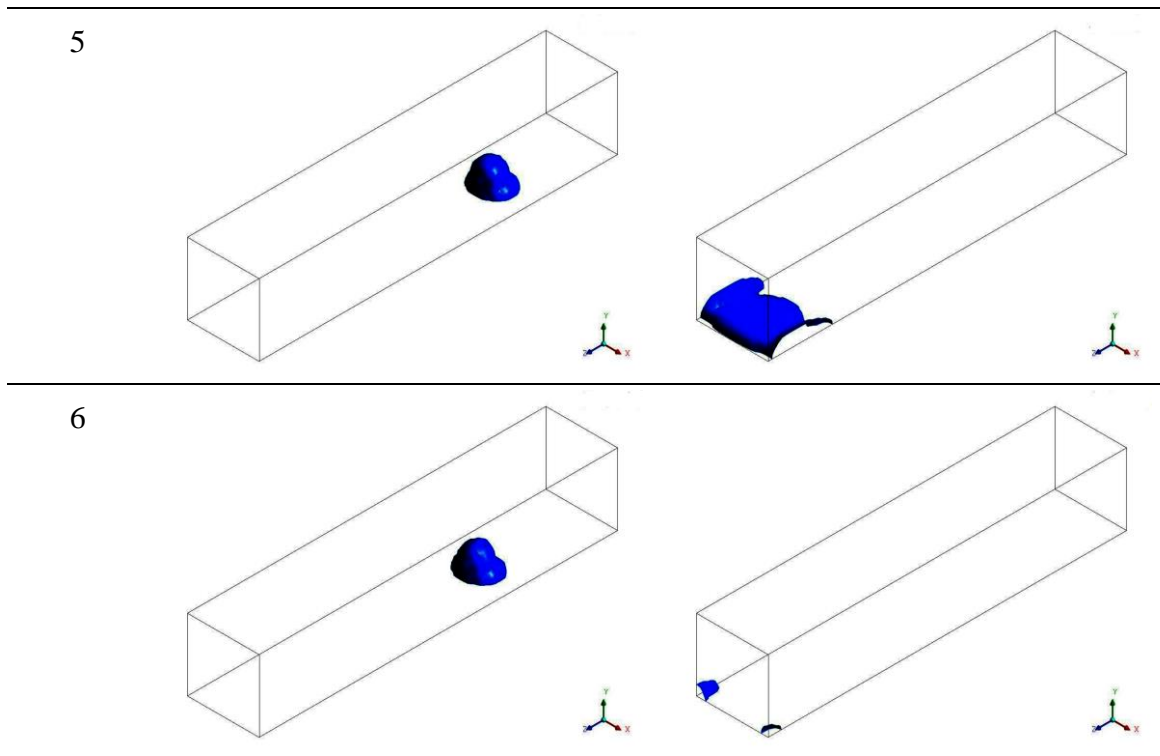
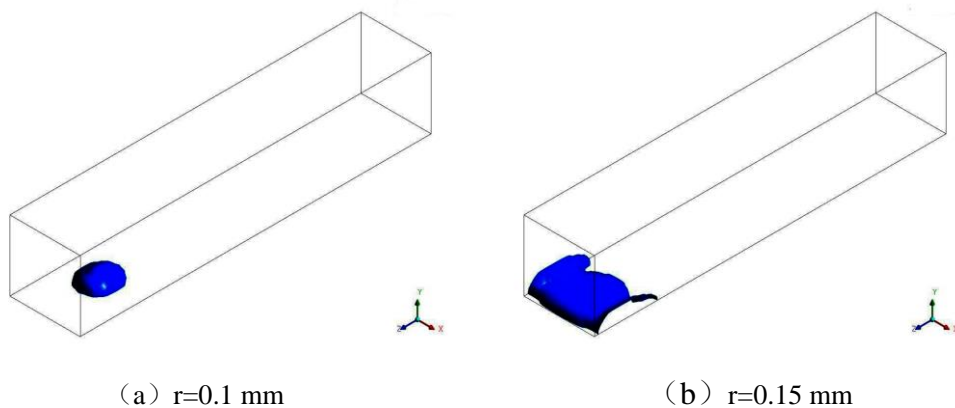


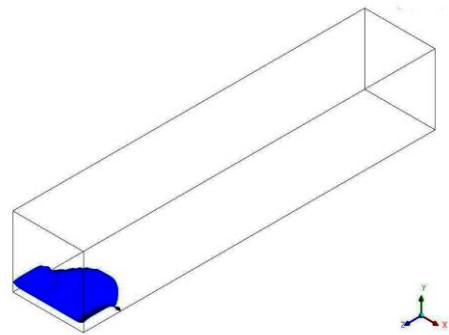
图 4-4 不同空气进口流速下，亲水表面液滴的流动特性($t=0.2\text{ ms}$ 和 $t=1\text{ ms}$)

空气流速为 5 m s^{-1} ，不同半径的液滴在亲水壁面的流道内流动特性如图 4-5 所示。液滴的初始化半径越大，存在于流道中的液态水量越多。 1 ms 时，半径为 0.2 mm 的液滴已经流出流道，而半径为 0.1 mm 的液滴仍然处于流道中，这说明液滴半径越大，液滴脱离流道的时间越短。从液滴脱离机理来看，液滴半径越小，液滴抗形变阻力越大，从而液滴运动的阻力也越大。同理，对于疏水流道表面，可以得出相同的结论。疏水表面液滴的运动特性如图 4-6 所示。



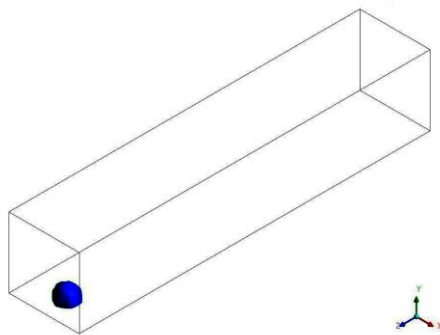
(a) $r=0.1\text{ mm}$

(b) $r=0.15\text{ mm}$

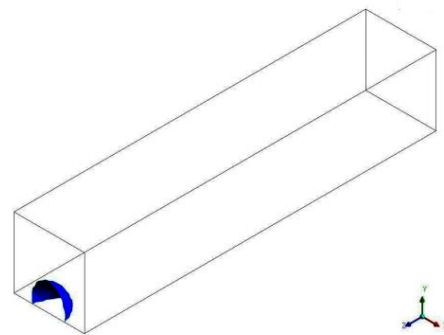


(c) $r=0.2\text{ mm}$

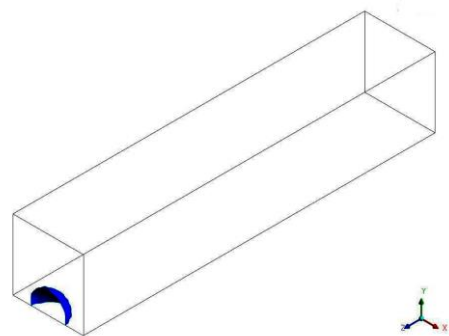
图 4-5 不同初始化半径下，亲水流道的液滴运动特性 ($t=1\text{ ms}$)



(a) $r=0.1\text{ mm}$



(b) $r=0.15\text{ mm}$

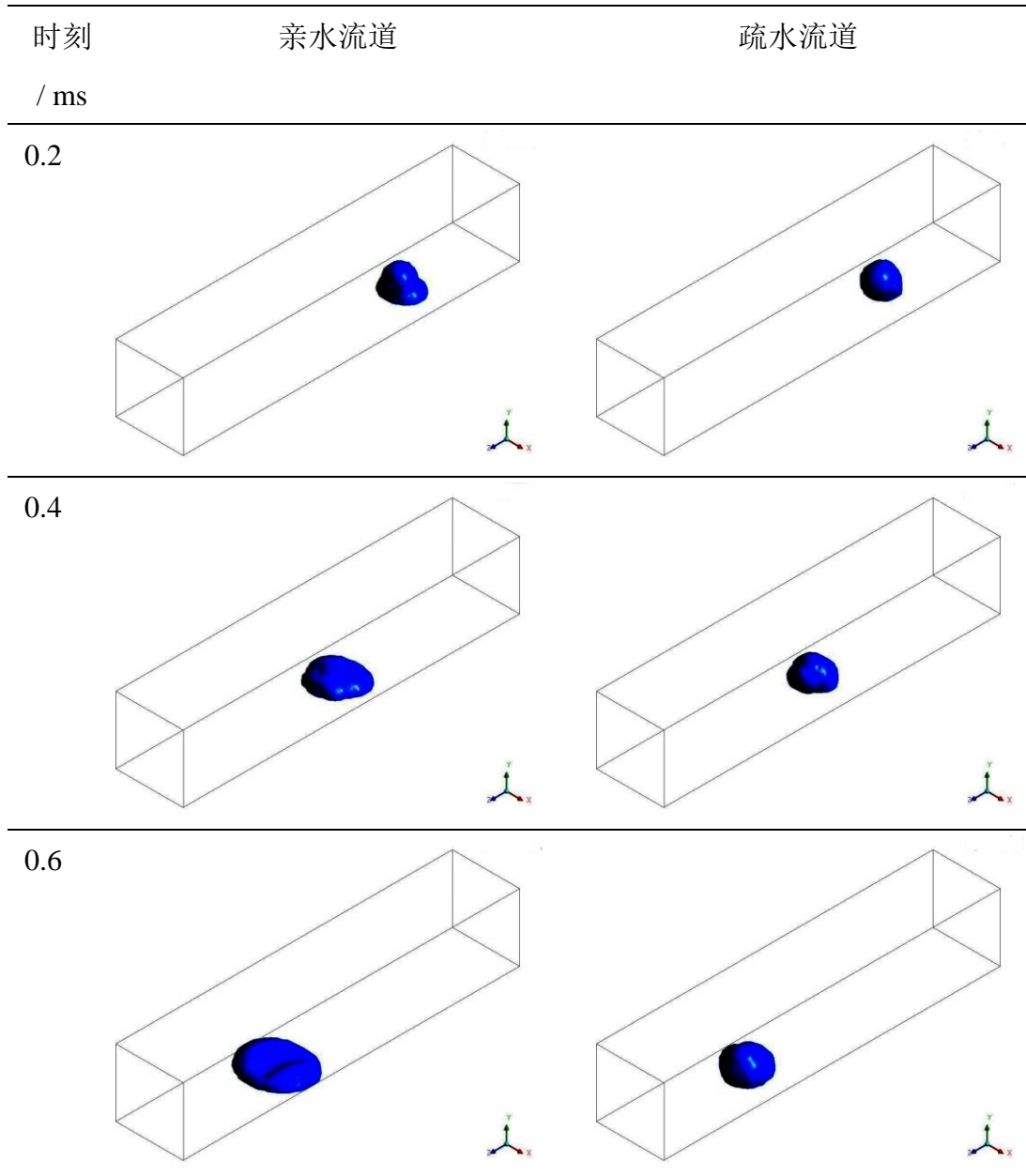


(c) $r=0.2\text{ mm}$

图 4-6 不同初始化半径下，疏水流道的液滴运动特性 ($t=1\text{ ms}$)

研究流道表面湿润性对液滴运动特性的影响，选取两个典型流道表面，接触角 45° 的亲水流道和接触角 135° 的疏水流道，入口空气流速为 5 m s^{-1} ，液滴初始化半径为 0.15 mm 。图 4-7 分别为时间间隔为 0.2 ms 时， 1 ms 时间内液滴在亲水流道和疏水流道的运动特性。亲水性流道内，液滴开始变形，在扩散层表面铺展开，并以液膜的形式

式向出口移动。0.8 ms 时，液膜扩散至流道底面边缘处，部分液膜被侧壁吸附。同时，在接触角 135° 的疏水流道中，最初液滴发生形变，但液滴始终维持着球冠状在流道内滚动。1 ms 时，疏水性流道中液滴已经从出口流出，而亲水性流道中的液膜即将达到流道的出口。此外，液滴以液膜形式覆盖在流道表面，会使电池内气体传输至扩散层、催化层的有效面积减少，从而导致电池性能的下降。从排水时间，以及考虑对电池性能的影响，疏水表面更有利于电池的运行。



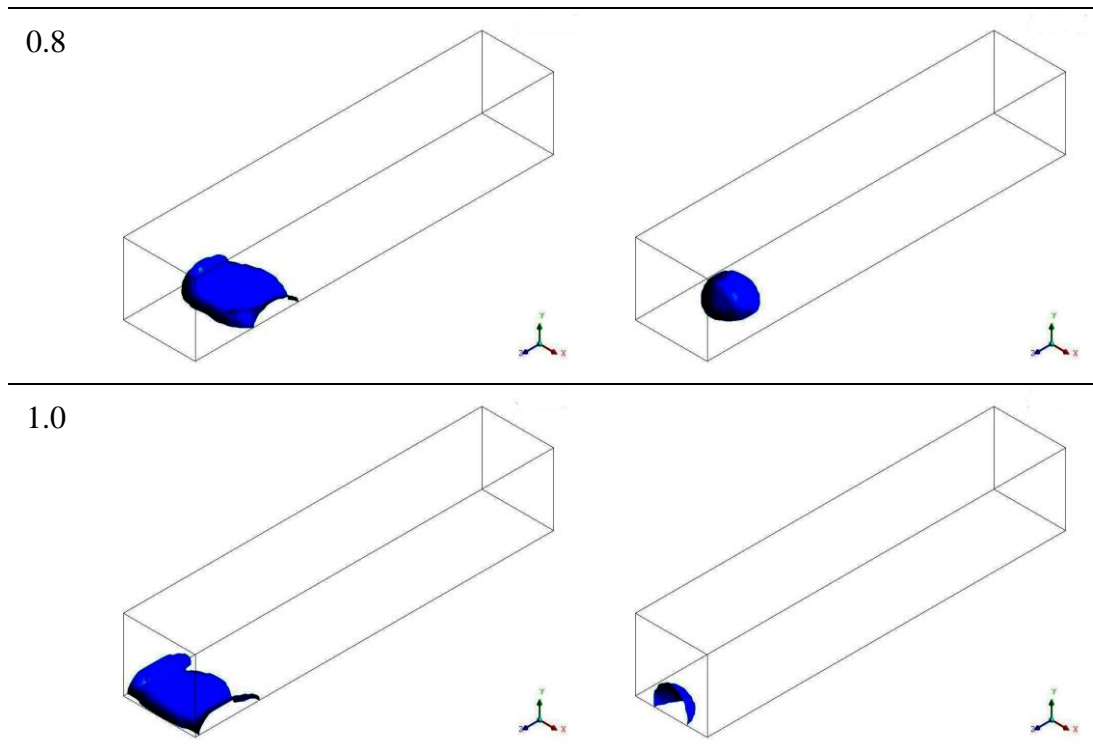


图 4-7 亲水和疏水通道，液滴运动特性比较

4.2.3.2 扩散层表面改性的直流道

变接触角通道有两种形式，从入口至出口，通道表面接触角依次增加和依次减小。比较分析两种不同形式的通道，确定扩散层表面改性的方式。接触角递减的通道表面接触角依次为 145° 、 135° 、 125° 、 115° 和 105° ，接触角递增则刚好相反。

图 4-8 为不同时刻，液滴初始半径 0.25 mm ，液滴初速度 0.5 m s^{-1} ，接触角递增和接触角递减通道的液滴运动特性。 $t=2 \text{ ms}$ 时，液滴在两种形式的通道中均从第一区域运动到第二区域，且在接触角递减通道中的运动距离略大于递增通道。液滴的形状也有所区别，接触角递减通道中液滴此时几乎呈标准球形，而递增通道中，液滴底部部分浸润通道底面。 $t=4 \text{ ms}$ 时，递增通道中的液滴仍位于第二区域，而递减通道中的液滴已经到达第三区域。这是由于递减通道入口区域接触角较大，液滴与底面的接触面积较小，液滴运动过程所受壁面的粘滞力减小，液滴在同样初始动能下运行较远。同样， $t=10 \text{ ms}$ 时，递减通道中的液滴已运动至通道出口，这是液滴初始动能和表面势能克服壁面粘滞力做功的共同结果。由于递增通道中，液滴流动初期运动阻力较大，

导致液滴前期运动距离较短。尽管两种形式流道的平均接触角相同，但递增流道由于液滴无法运动至流道的后半部分，由优化结构引起的液滴表面能变化无法实现，液滴最终无法通过“自脱离”运动至流道外。以上结果说明，扩散层表面改性的流道需采用接触角递减形式。

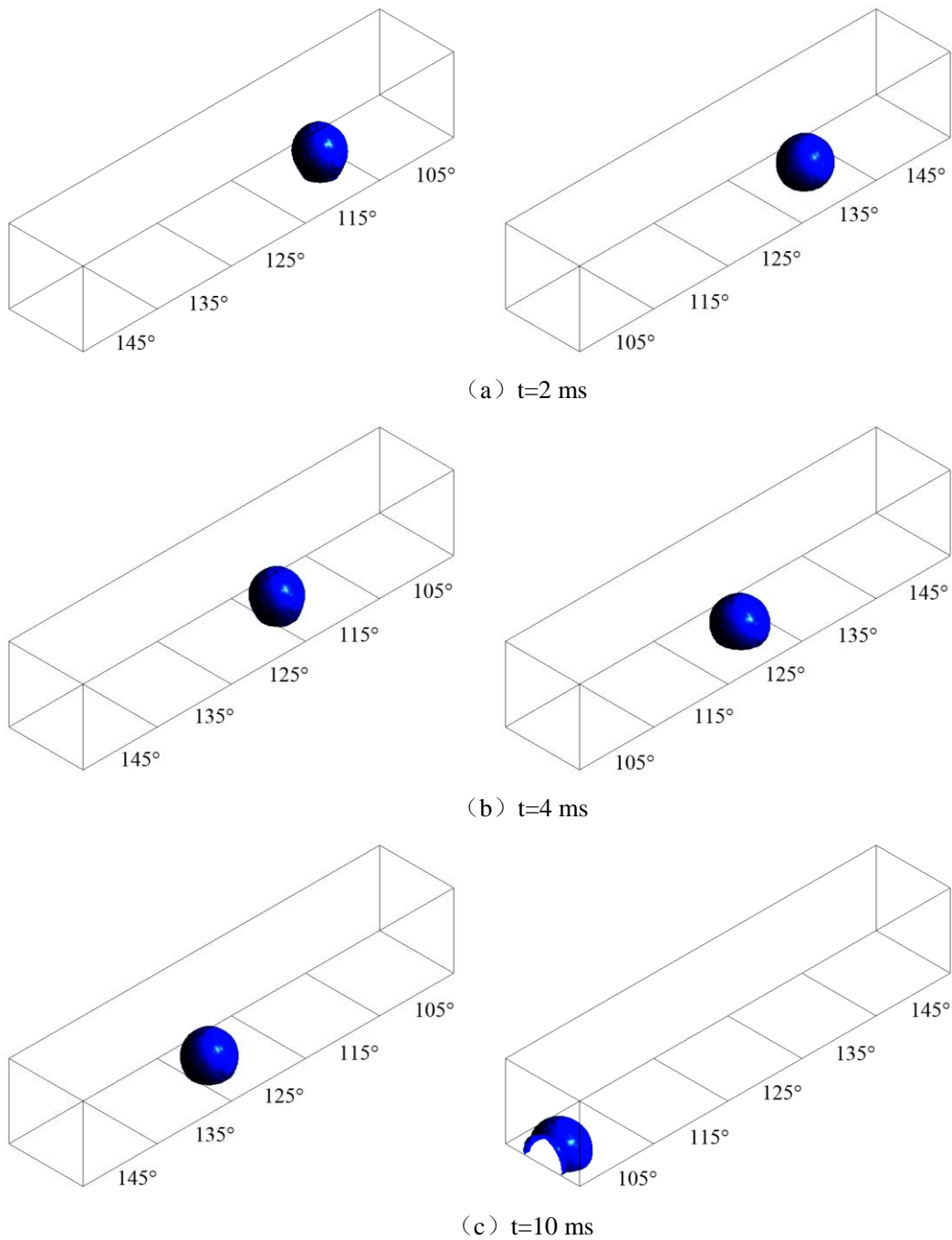


图 4-8 不同形式的变接触角流道液滴运动特性

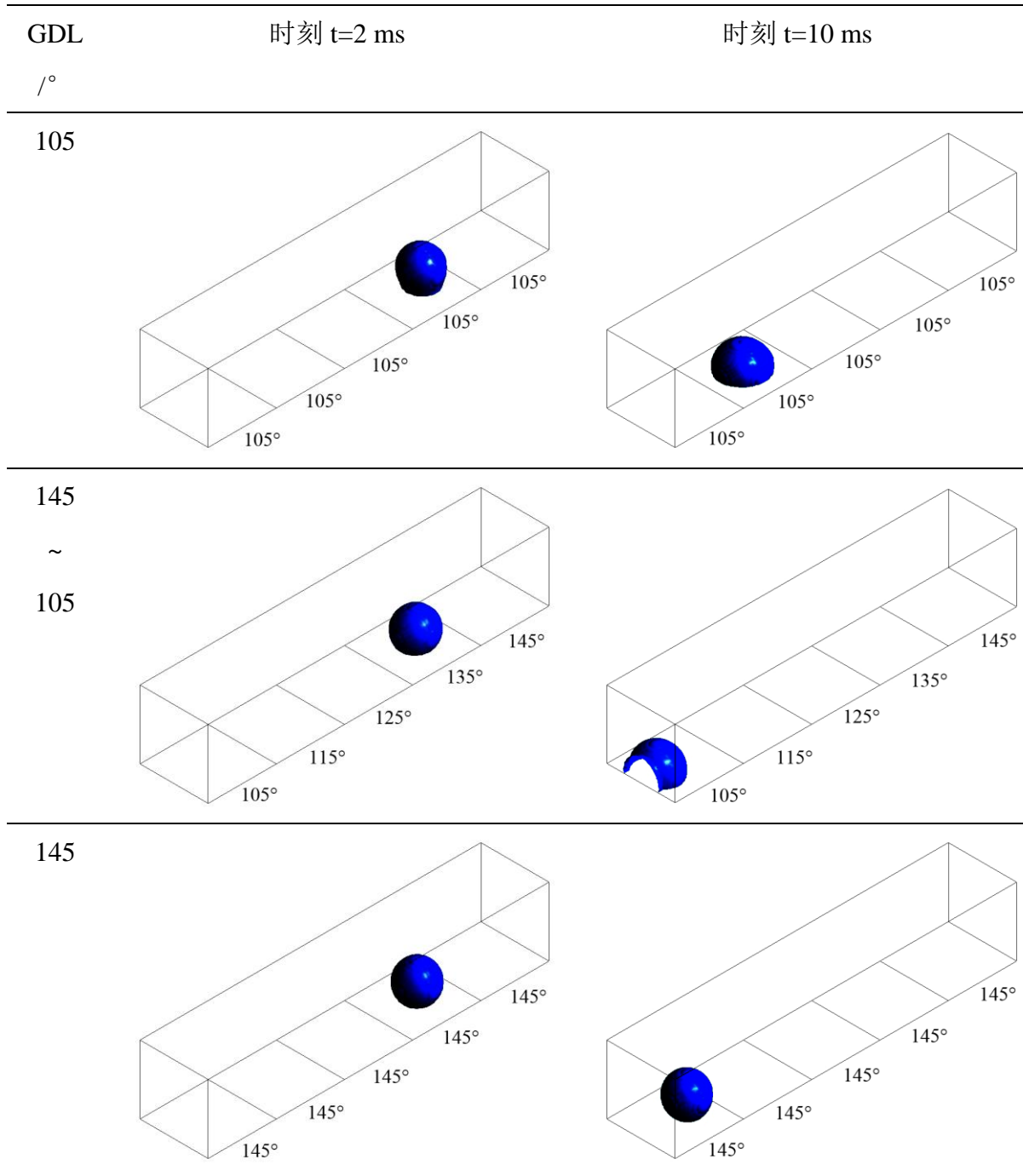


图 4-9 优化表面的直流道和传统直流道液滴运动特性对比（液滴初始化速率为 0.5 m s^{-1} ）

图 4-9 为 $t=2 \text{ ms}$ 和 $t=10 \text{ ms}$ 两个时刻，接触角递减的优化流道和传统流道中液滴运动特性对比。尽管流道表面均为疏水表面，由于表面的静态接触角略有不同，液滴维持球冠状的同时，形状各有区别。表面接触角越大，疏水性越好，液滴球冠形状越

规则。表面接触角为 145° 时，液滴几乎维持球冠不变；而表面接触角为 105° 时，初始球状液滴最终形变接近半球状。 $t=2\text{ ms}$ 时，比较液滴距入口的位置可以得出，传统表面接触角 105° 的流道中液滴位置距入口最近，即疏水角越小，液滴运动越慢。而传统表面接触角 145° 的流道与优化表面的流道液滴运动距离几乎相同。这是由于液滴到达第一区域和第二区域交界处时，优化表面开始发挥优势。第二区域的表面接触角小于第一区域，液滴前端浸润流道底面的面积将增大，液滴由于形状变化而自发地发生滚动。结合图 4-10 和图 4-11，接触角递减的优化流道和传统接触角 145° 的流道在 $t=1\text{ ms}$ 时的速度分布云图。从图上可以看出，由于接触角的减小，接触角非连续表面的液滴前端速度大于接触角恒定表面的液滴，即表面润湿性梯度可以加快液滴的运动速度，这与文献^[169]中结论一致。最后， $t=10\text{ ms}$ 时，表面优化流道中的液滴运动距离最远，已经到达流道出口；其次传统表面接触角为 145° ；而传统表面接触角为 105° 时，液滴距离出口最远。这说明优化表面流道可以实现液滴的自脱离，其排水性能优于传统流道。

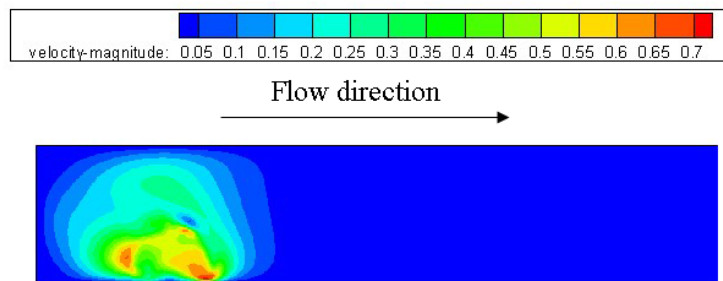


图 4-10 接触角递减的优化流道速度分布云图

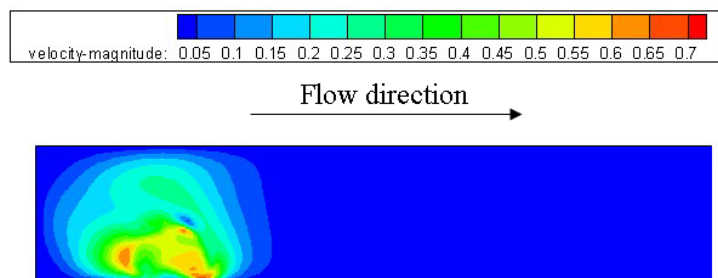


图 4-11 扩散层表面接触角 145° 的流道速度分布云图

图 4-12 为初始速度为 0.5 m s^{-1} 和初始半径为 0.25 mm 的液滴在接触角递减的优

化流道中运动特性。液滴运动过程中，随着表面接触角减小，液滴与流道底面的接触面积逐渐增大，液滴形状也从近球形逐渐演变成半球形。此外，液滴在单位时间内移动的距离逐渐减小，这是由于液滴运动过程中动能需克服壁面粘滞力做功的结果。图 4-13 为液滴运动开始阶段的接触角变化。从 $t=1\text{ ms}$ 、 2 ms 和 3 ms 三个时刻看，液滴的前进角和后退角随着液滴运动均有减小，这是由于流道表面特性的变化。同时，前进角和后退角的差值也逐渐缩小，这是由于液滴速度逐渐变慢的缘故。 $t=3\text{ ms}$ 时，液滴的前进角和后退角几乎相等，但由于液滴仍具有速度，液滴将继续向出口流动。

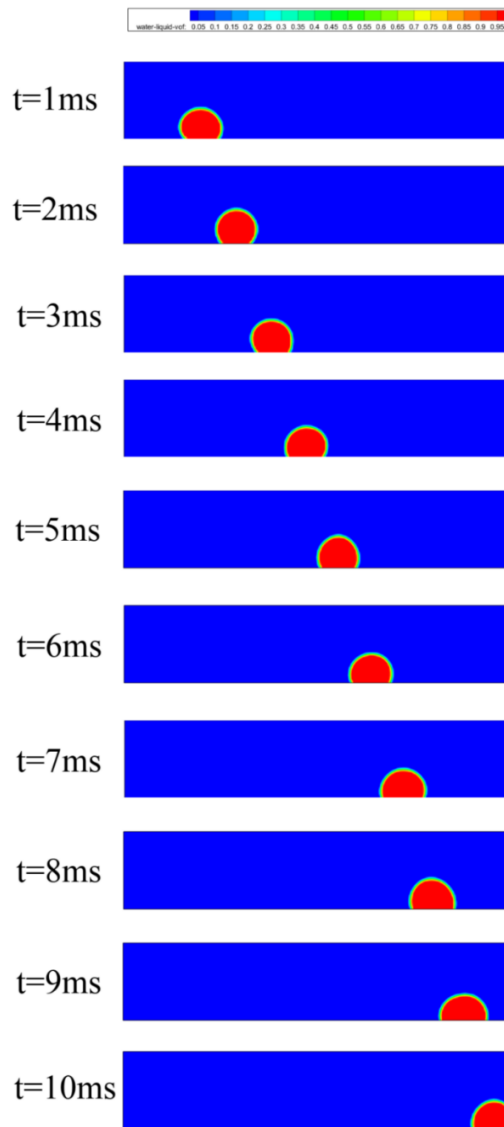


图 4-12 扩散层表面改性的直流道液滴运动特性

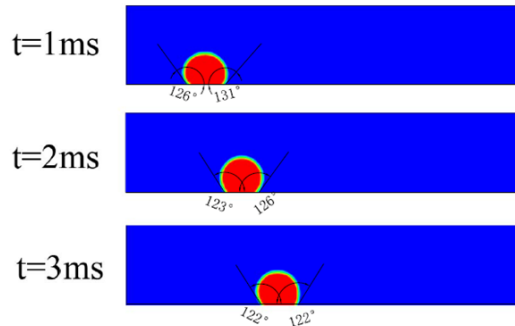


图 4-13 液滴运动过程中接触角变化

图 4-14 为表面改性流道与常规流道液滴的运动时间比较。图中，实心图标表示液滴到达某交界面的所用时间，空心图标表示液滴离开该界面所用时间。当液滴运动至流道中第一个交界面时，表面改性的流道与常规表面接触角为 145° 的流道结构相同，到达时间保持一致，且略小于常规表面接触角 105° 的流道。而液滴完全通过第一个交界面，较小接触角的常规流道与表面改性的流道及较大接触角的常规流道所用时间的差异开始显现。随着液滴的运动，不同结构流道的液滴运动时间差异逐渐增大，表面改性的流道优势也逐渐显现。以距离入口 4 mm 的位置为例，液滴到达此位置的时间分别为 7.29 ms ， 8.07 ms 和 10.95 ms ，而液滴完全离开此界面的时间为 8.79 ms ， 9.77 ms 和 14.84 ms 。其中，到达和离开用时最短的是表面改性的流道，其次是表面接触角 145° 的流道，用时最长的是表面接触角 105° 的流道。比较不同接触角的常规流道可以得出，疏水表面接触角越大，液滴的运动时间越短，流道排水性能越好。而表面改性的流道，尽管平均表面接触角小于 145° ，但是该流道排水性能优于表面接触角 145° 的流道。这是由于液滴通过改性流道不同接触角的交界面时，液滴的部分表面能将转化为动能，有利于液滴的移除。相对于常规流道，变接触角疏水流道中液态水的移除时间大大缩短，由 17.79 ms 和 11.33 ms 减少至 9.84 ms ，液滴移除时间最高可减少 44.7% 。此外，液滴的运动过程将不断消耗动能以克服粘滞阻力，液滴的运动速度逐渐减慢。以改性的流道的为例，液滴依次通过四个交界面的时间分别为 1.13 ms ， 1.26 ms ， 1.32 ms 以及 1.5 ms 。

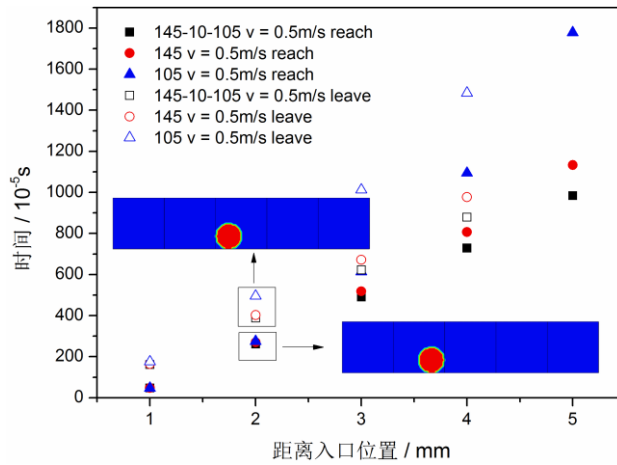


图 4-14 表面改性的流道和常规流道比较

图 4-15 为不同的表面改性流道比较。从入口到出口，流道相邻两部分的表面接触角的差值分别设置为 5° 、 10° 以及 15° 。从图中可以看出，接触角差值为 15° 的流道显示出最优的排水特性，这似乎与之前得到的接触角越大，排水性能越好的结论矛盾。这是由于接触角的变化幅度越大，液滴产生的形变越严重，更多的表面能将转化为动能。随着接触角变化幅度的增大，水滴到达流道出口的时间从 10.69 ms 减小至 9.84 ms 和 8.84 ms。

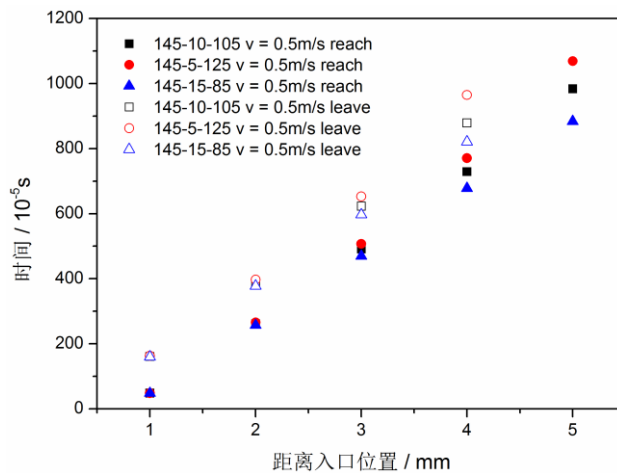


图 4-15 不同的表面改性流道比较

图 4-16 为不同液滴初始化半径在表面改性的流道中运动时间比较。图中，半径 0.3 mm 的液滴最先到达各分界面以及流道的出口，但是整个液滴并不是最先离开各分界面的。从局部放大图可以看出，半径 0.2 mm 的液滴最先离开第一个分界面。这是

由于液滴的体积越大，液滴通过界面的时间越长。

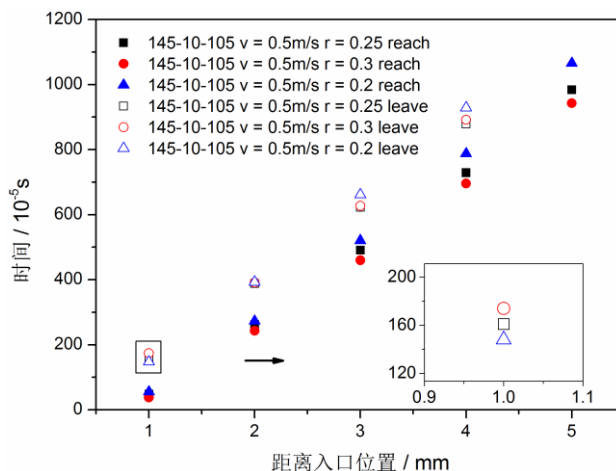


图 4-16 不同液滴初始化半径

图 4-17 为不同初始速度的液滴在表面改性流道中的运动时间比较。显然，初始速度越大，液滴到达相同位置所需的时间越短。初始速度为 1.5 m s^{-1} 时，液滴到达出口的时间小于 3 ms ；初始速度为 0.5 m s^{-1} 时，液滴到达出口所用时间接近 10 ms 。此外，初始速度越大，液滴通过不同表面润湿性的交界面的时间也越短。在流道的阻力水平相同时，可以提高液滴初始速度来克服液滴移除过程中的阻力。

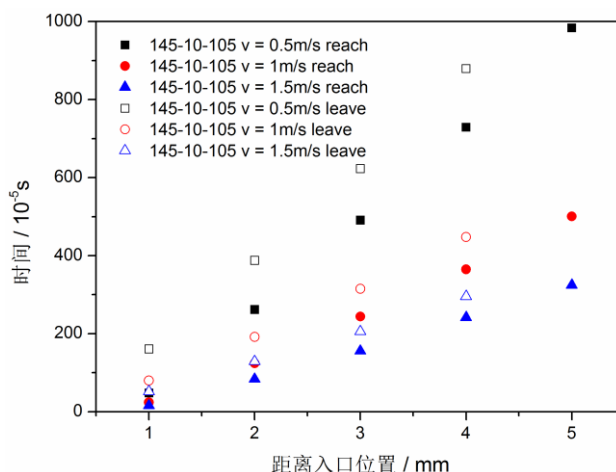


图 4-17 不同液滴初始速度

4.2.3.3 扩散层表面有进水孔的直流道

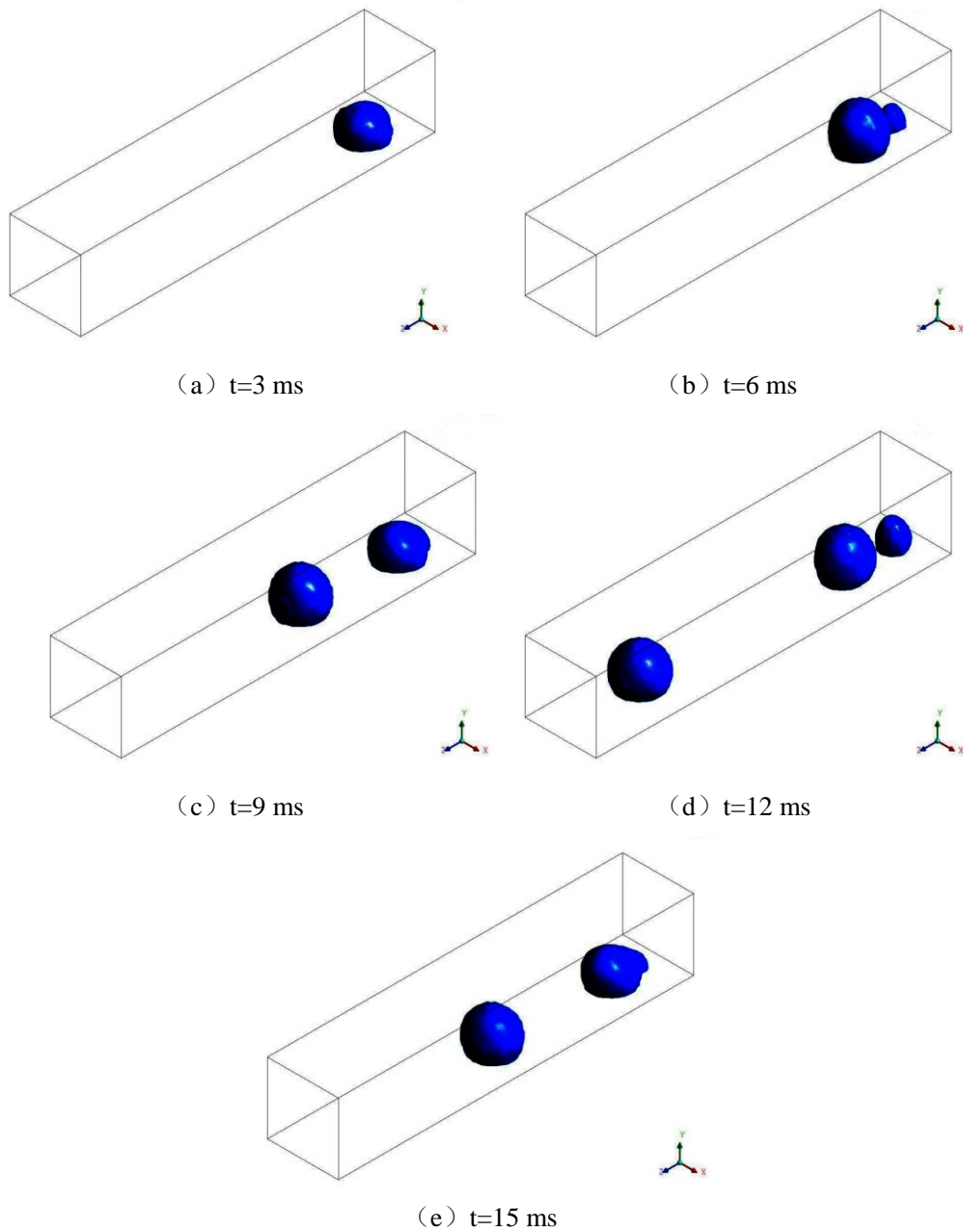


图 4-18 疏水流道表面，液滴形成和运动特性

图 4-18 为疏水角 135° 时，疏水表面流道内液滴形成和运动特性。疏水表面很难浸润，随着液态水从扩散层开孔处流入，球冠状液滴慢慢形成。起初，液态水在扩散层开孔处逐渐聚集，形成液滴附着在孔的边缘处。随着液滴逐渐增大，液滴开始从小孔边缘处脱离。在空气剪切力作用下，球冠状液滴沿着扩散层表面滚动。同时，液态水持续地从开孔处流入，新的液滴不断地形成。 $t=12\text{ ms}$ 时，流道中存在三个液滴，

其中两个液滴已成形，另外一个液滴在入口处正在形成中。而 $t=15\text{ ms}$ 时，流道中仅存在两个液滴，靠近出口处的液滴已经从流道内移除。此外，由于液滴运动轨迹沿着流道中心，与流道壁面并不接触，即壁面的润湿性对液滴的运动特性不产生影响。

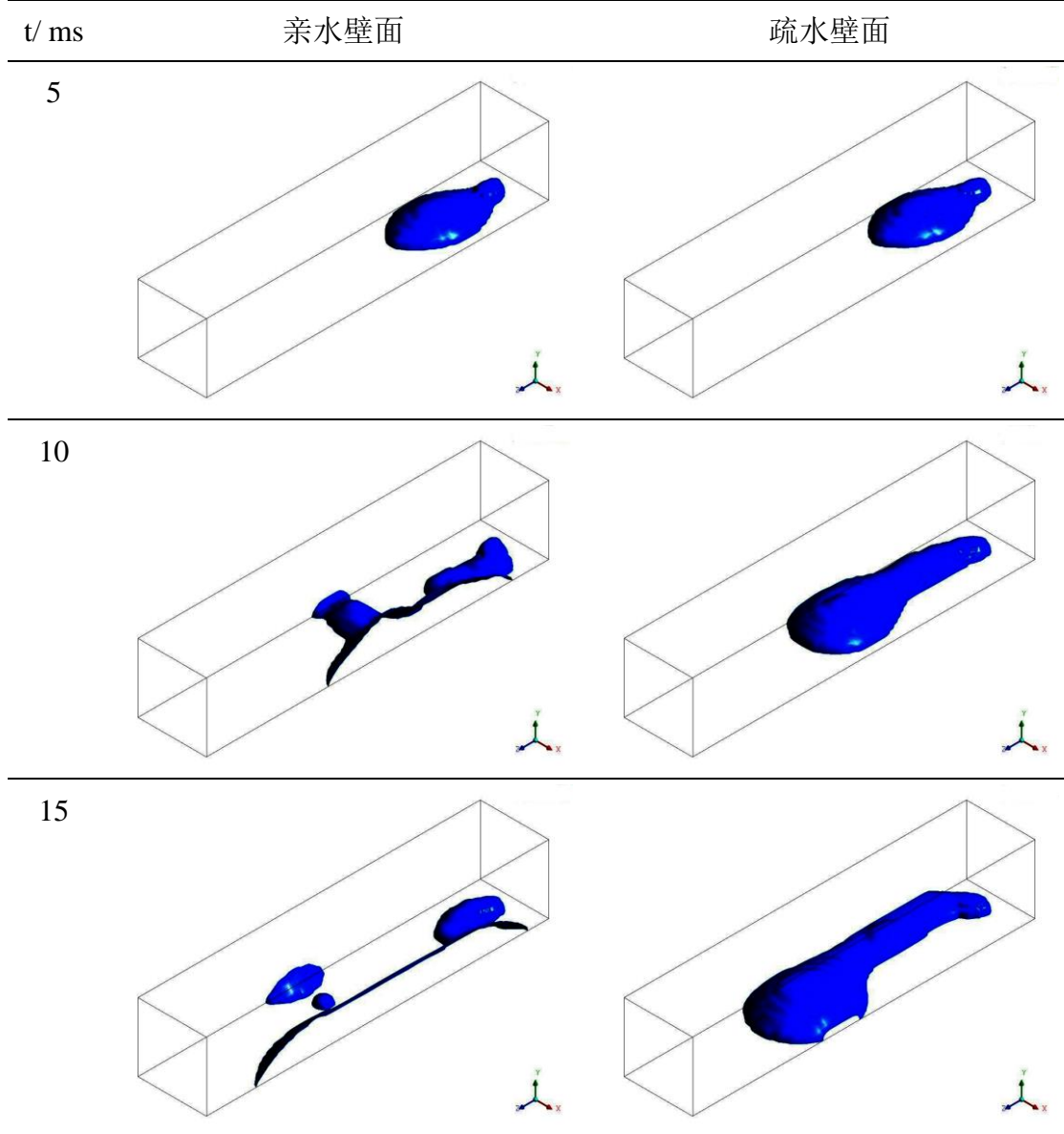


图 4-19 亲水流道表面，液滴形成和运动特性

不同的表面特性，液滴呈现不同的成形和运动特性，如图 4-19 所示。对于亲水流道表面和壁面，液态水从扩散层表面小孔处流出并铺展在流道表面。在空气剪切力作用下，液态水加速向下游及流道壁面处扩散。随着液膜的面积增大，液膜逐渐接近壁面。由于亲水性壁面容易被润湿，液膜将被吸附于壁面。此外，表面和壁面交界处，

因为受到两个面的附着力，此处的液膜所受粘附力将增大。液膜各处的粘附力不同，在空气吹扫下，将撕裂成分散的几部分，存在于流道表面和交界处。交界处的液膜逐渐聚集，也将难于彻底从流道中移除。

而对于亲水流道表面和疏水壁面，在液膜尚未接触壁面时，如图中 $t=5\text{ ms}$ 时，液态水的传输特性与亲水壁面保持一致。与亲水壁面不同的是，疏水壁面难以被润湿，液膜接触到壁面后，液膜仍然保持向下游铺展的趋势。随着液态水不断流入，液膜覆盖的流道表面积越来越大，气体传输受到严重阻碍，电池性能也将受到严重影响。

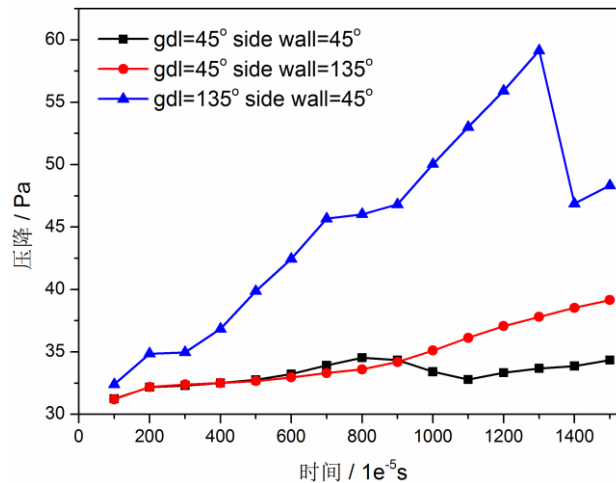
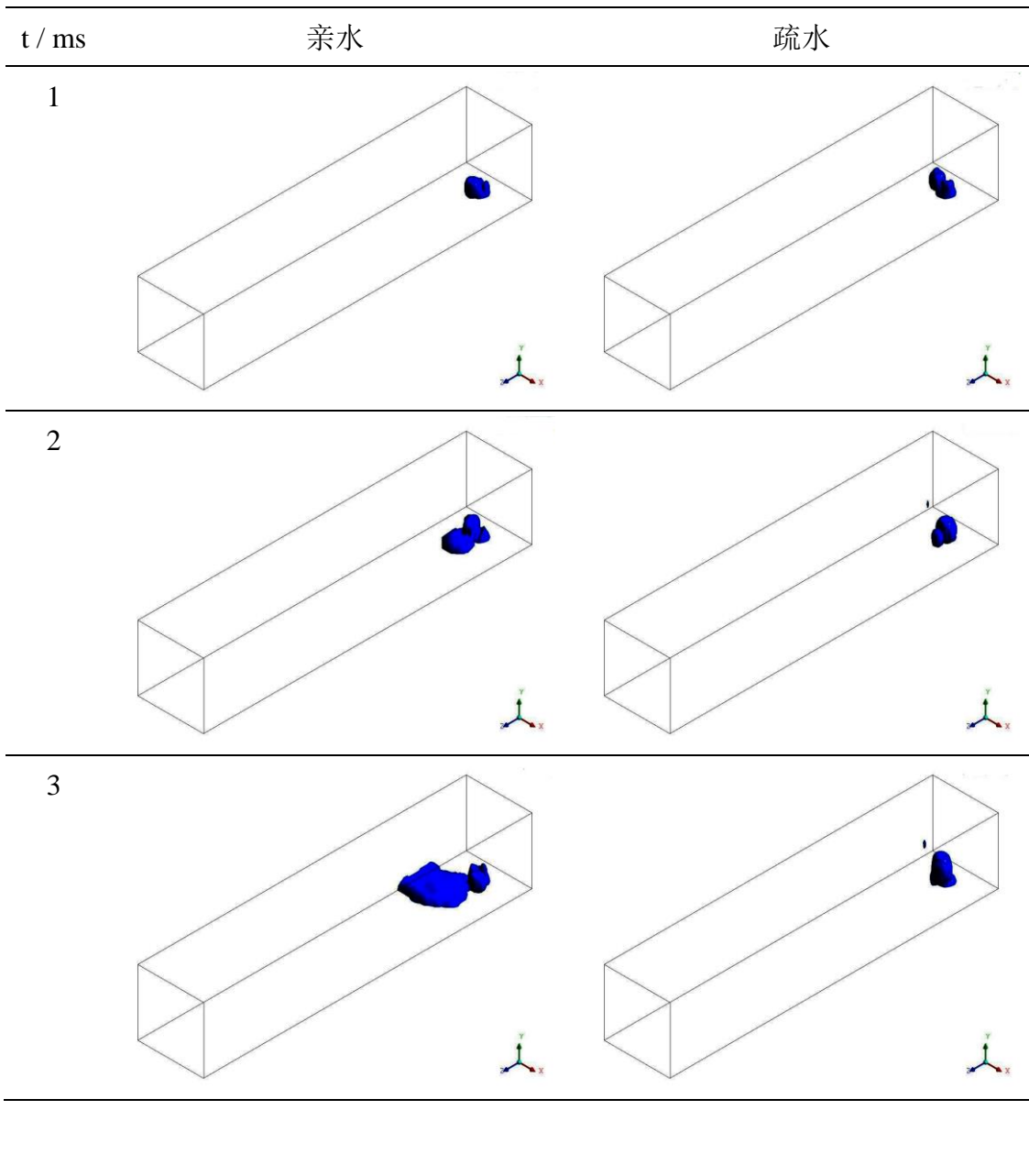


图 4-20 流道进出口压降

图 4-20 为不同表面特性流道的进出口压降比较。由于流道表面疏水时，液滴运动与壁面润湿性无关，因此图中仅有三条曲线。对于疏水流道表面，13 ms 前压降维持上升的趋势，这是液滴在流道中不断聚集的结果。13 ms 后，流道压降发生骤降，接着又继续上升。这是由于离出口最近的液滴被吹扫出流道，并伴随着新液滴的形成。而对于亲水性流道表面，壁面润湿性影响着压降的变化规律。在最初的 5 ms~6 ms 内，液滴在流道表面铺展开，但并未接触到流道壁面，此时疏水性壁面和亲水性壁面的压降规律保持一致。一旦液膜接触到流道壁面，亲水性壁面对液膜的吸附，使主流方向的阻力减小，流道压降有所下降。随着壁面交界处和流道表面液膜逐渐积聚，流道压降开始回升。当液膜接触到疏水壁面，液膜不能被吸附，继续向流道下游扩展。随着流道中液膜面积的增大，流道压降随之增大。此外，比较不同表面特性的进出口压降，疏水流道表面的压降远大于亲水流道。流道设计时，需综合考虑电池性能和额外功率

的消耗。

电池内，液态水和水蒸气同时存在，并可随时发生相互转化。考虑流道内相变对水传输的影响，对指导电池设计更具备实际意义。在 fluent 模拟计算中，采用用户自定义函数(User Define Function, UDF)添加质量源项和能量源项，计算由于相变产生的质量变化和能量变化。相变模型基于扩散层表面有进水孔的流道模型，在该模型的基础上添加温度边界条件，操作温度设置为 353 K。同时，入口处的液态水体积分数初始化设置为 0.1。同样，研究不同表面润湿性特性对水传输的影响。



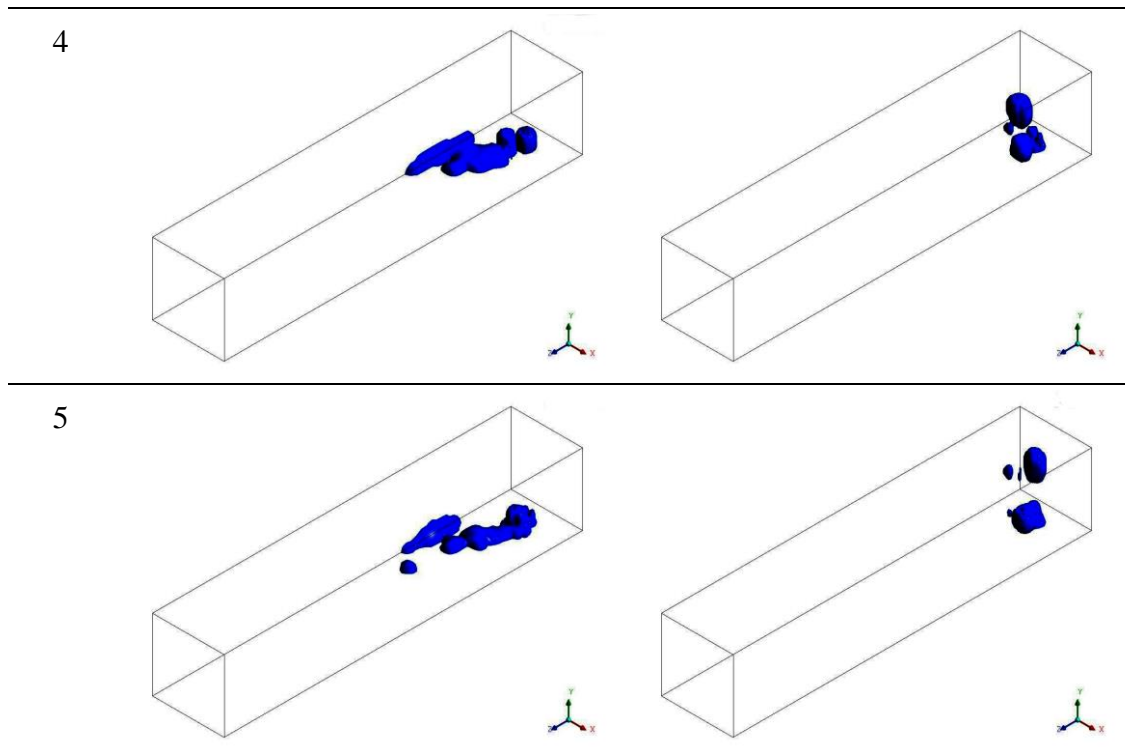


图 4-21 亲水表面和疏水表面，水传输特性

与不考虑相变的结果相比，考虑相变后，流道内液态水流量明显小于不考虑相变时液态水流量，如图 4-21 所示。这主要是因为不考虑相变时，扩散层开孔处流入单相的液态水，即可认为入口处的液态水体积分数初始化设置为 1，远远大于考虑相变的体积分数 0.1。除液态水量的变化外，液态水在流道中的存在形式也有很大区别。简化不考虑相变模型中，无论液态水以液滴或液膜的形式存在，液态水形态都是连续的，光滑的，附着于或是受限于流道表面和壁面。而相变模型中，液滴或液膜则是不规则的，分散的，粗糙的，甚至悬浮于流道中。液态水的不规则分布是由于随着空气的流动导致流道中温度分布不均匀性造成的。

从图 4-21 中还可以看出， $t=1\text{ ms}$ 时，流道表面和壁面为亲水性或是疏水性，液态水在开始阶段均是在扩散层开孔处聚集。随着液态水和水蒸气的连续流入，开孔处液滴克服表面附着力离开开孔处。亲水表面流道，液态水同样以液膜形式铺展开；而疏水表面流道，液态水以液滴形式运动，并伴随着新液滴的形成。液膜随时间逐渐扩大，延展至壁面并被壁面吸附；液滴随着时间逐渐生长，撕裂成若干小液滴并重新生成。从 5 ms 液态水流道内分布图可以看出，亲水性流道中液膜处在流道中间位置，

而疏水性流道中液滴仍处在入口处附近。尽管亲水性流道中液态水运动速度较快，但液膜覆盖在扩散层表面阻碍了反应气体的传输，需综合考虑排水性能和电池性能。

4.3 动态排水

氢氧电池系统中，氧气入口速度较小，通过改变流道壁面润湿性可以加快液态水的移除速度。实际操作中，动态排水是电池排水的有效途径。

4.3.1 数学模型

数值模拟以单流道电池为研究对象，具体的几何参数如表 4-3 所示。实验研究电池动态排水特性时，通过出口电磁阀控制尾气的排放；而模拟研究，通过周期性改变反应气体入口的速度，以达到脉冲吹扫电池内水分的目的，系统图如图 4-22 所示。

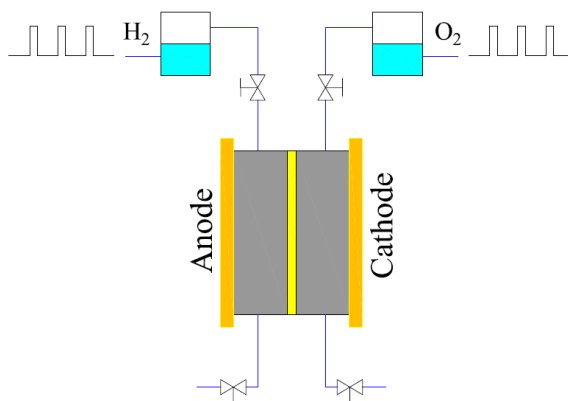


图 4-22 脉冲排气电池系统图

表 4-3 燃料电池模型几何参数和网格划分

	厚度 mm / 网格数	宽度 mm / 网格数	长度 mm / 网格数
集流板	2/20	4/40	25/250
气体流道	1/10	2/20	25/250
扩散层	0.2/5	4/40	25/250
催化层	0.01/5	4/40	25/250
质子交换膜	0.025/5	4/40	25/250

4.3.2 模拟方案

研究脉冲吹扫对电池的影响，模拟计算需建立在电池稳定运行的基础上，即相当于实验过程中的活化阶段。活化阶段，指的是燃料电池新组装后的活化，为避免质子交换膜干燥而导致电池无法正常运行，阴阳极均采用相对湿度 100% 的反应气体。计算稳定后，改变入口边界条件设置，采用周期性变化的入口边界条件模拟脉冲吹扫。研究阴极脉冲吹扫对电池性能的影响时，以阴极氧气过量系数为 1，相对湿度为 0%，阳极氢气过量系数为 1，相对湿度 100% 为基本条件，考虑脉冲周期 60 s 时，不同吹扫时间对电池的影响。

数学模型同第二章，网格划分同第三章，网格数量为 650000 已满足网格独立性要求。具体网格划分见表 4-3，稳定运行和脉冲吹扫的操作条件分别如表 4-4 和表 4-5 所示。

表 4-4 操作条件（稳定运行）

参数	数值	参数	数值
操作压力 (Pa)	101325	阳极过量系数	1
背压 (Pa)	0	阴极过量系数	1
运行温度 (K)	338	阳极 H ₂ 质量分数	0.253
气体进口温度 (K)	338	阴极 O ₂ /H ₂ O 质量分数	0.844/0.156

表 4-5 操作条件（脉冲吹扫）

参数	数值	参数	数值
操作压力 (Pa)	101325	阳极过量系数	1
背压 (Pa)	0	阴极过量系数	-
运行温度 (K)	338	阳极 H ₂ 质量分数	0.112
气体进口温度 (K)	338	阴极 O ₂ /H ₂ O 质量分数	1/0

4.3.3 结果讨论

图 4-23 为脉冲周期 60 s，电流密度 1 A cm⁻² 时，电池阴极不同排放时间的运行特

图 4-24 为不同排放时间，电池性能恢复平稳的时间。以脉冲开始时刻为起点，可以发现，脉冲排放时间越短，电池恢复时间越短。排放时间 $D=1\text{ s}$ 时，电池脉冲过程达到输出电压值最高。吹扫时间长会导致膜干燥失水，电池内阻增大，性能下降。同时，吹扫过程阴极反应气体的速度大幅提升，这对电池性能又有一定的积极作用。排放时间越长，波动持续的时间越长，电压下降平缓。排放结束后，电池电压逐渐趋于平稳。 $t=65\text{ s}$ ，排放时间 1 s 的电池电压基本平稳，其余排放时间的电池电压在 $t=70\text{ s}$ 左右恢复平稳。这是由于脉冲时间越长，对电池造成的影响越持久，性能恢复时间越长。

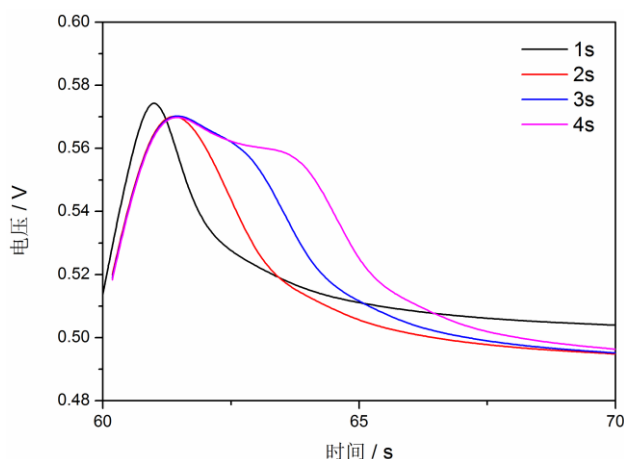


图 4-24 性能恢复时间

图 4-25 为脉冲周期 60 s ，电流密度 1 A cm^{-2} 时，电池阴极不同吹扫时间的水分分布特性。电池内不同区域的水分分布，用平均摩尔浓度来描述。其中，a-ch 表示阳极流道，mem 表示质子交换膜，以及 c-ch 表示阴极流道。整体来说，阴极流道水的摩尔浓度波幅最大，最大浓度与最小浓度差值约为 0.004 kmol m^{-3} ，而阳极流道水的最大摩尔浓度与最小浓度差值仅为 $0.0004\text{ kmol m}^{-3}$ 。这是由于脉冲吹扫过程发生在阴极流道，此过程对电池质子交换膜以及阳极流道的影响逐渐减弱。同时，脉冲过程结束后，阴极流道水的积聚速率大于膜中水的积聚速率，而阳极流道水的积聚速度最低。这说明阴极流道的水分分布对脉冲吹扫过程是及时响应，电池其他区域对脉冲排气过程的响应都有滞后。由于脉冲周期的限制，阴极流道的摩尔浓度略低于其他区域。

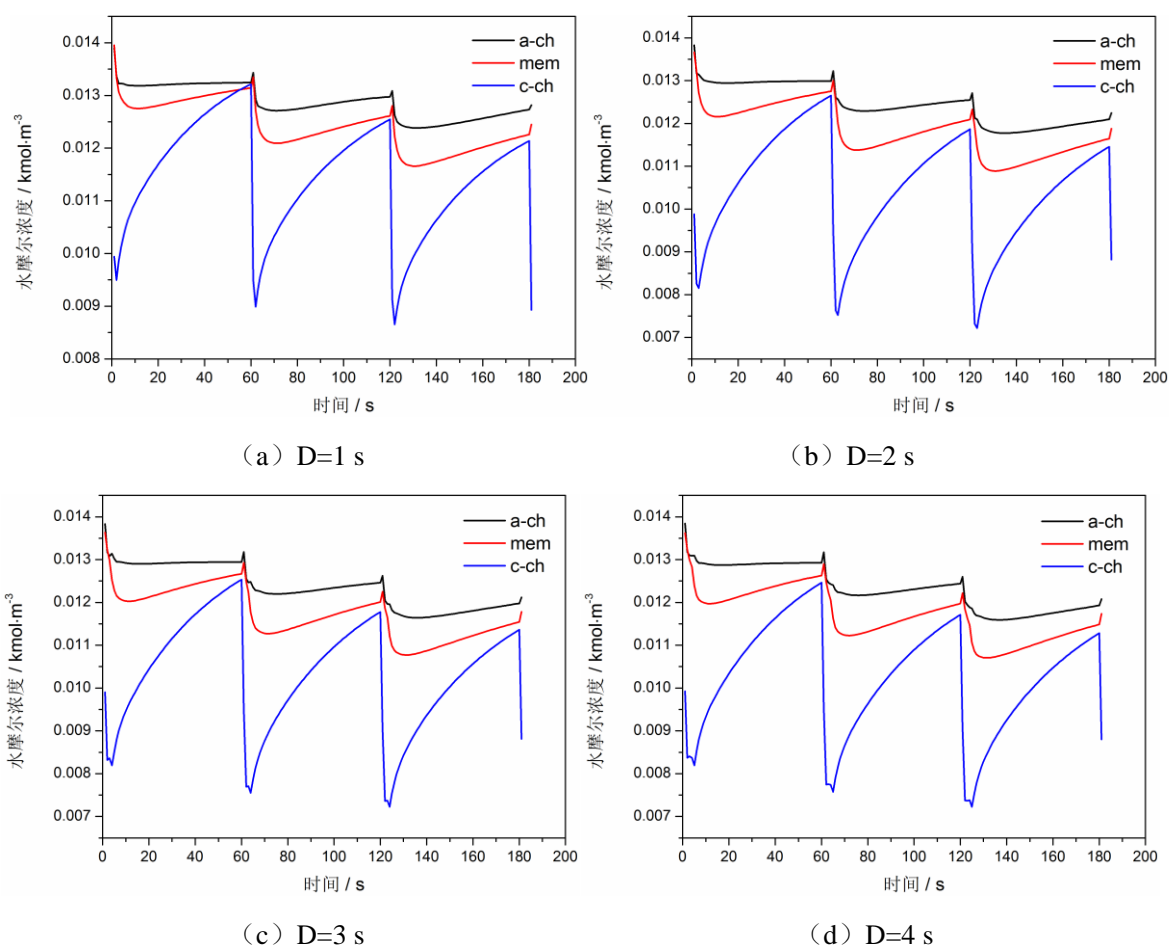


图 4-25 阴极不同排放时间水分分布

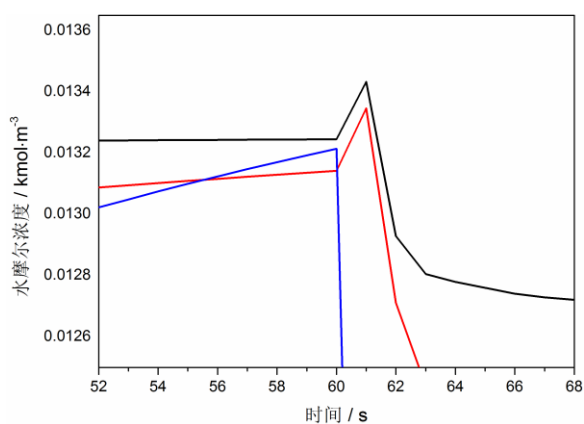


图 4-26 吹扫时间 1 s 的局部放大图

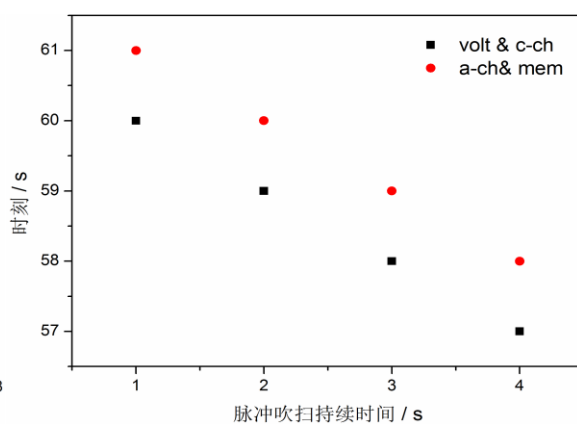


图 4-27 不同吹扫时间，电池的响应特性

图 4-26 为吹扫时间 1 s 的局部放大图。从图上可以看出，阴极通道水的摩尔浓度是及时响应，速率改变的瞬间，阴极通道中的水含量迅速下降；而电解质膜和阳极通道的水含量则有一定的延迟，保持微弱增加后，电解质膜和阳极通道的水含量开始下

降。图 4-27 为电池阴极不同吹扫时间，电池的响应特性，即入口气体流速变化时，电池性能、电池内水分分布对此响应的的时间。由于吹扫周期均为 60 s，不同吹扫时间，气流速率开始变化的时刻也不同。电池电压同阴极水的浓度与速率变化保持同步，其余区域的水的浓度有约 1s 的延迟。由于计算时间步长设置为 1 s，计算的精度为 1 s。

图 4-28 为排放时间 1 s 时，电解质膜的电导率与膜中的水含量关系。由电解质膜的特性决定，电解质膜的电导率与膜中的水含量成正比，其变化趋势完全一致。同时，由于内阻与电导率成反比关系，此图侧面反映了电池电压与电池电阻呈反比的关系。

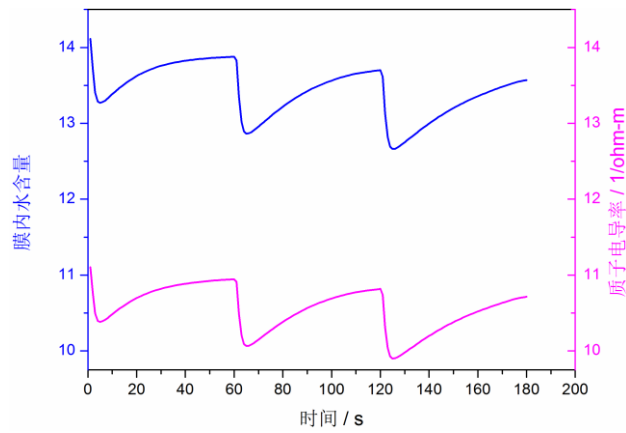


图 4-28 电解质膜的电导率与膜中的水含量

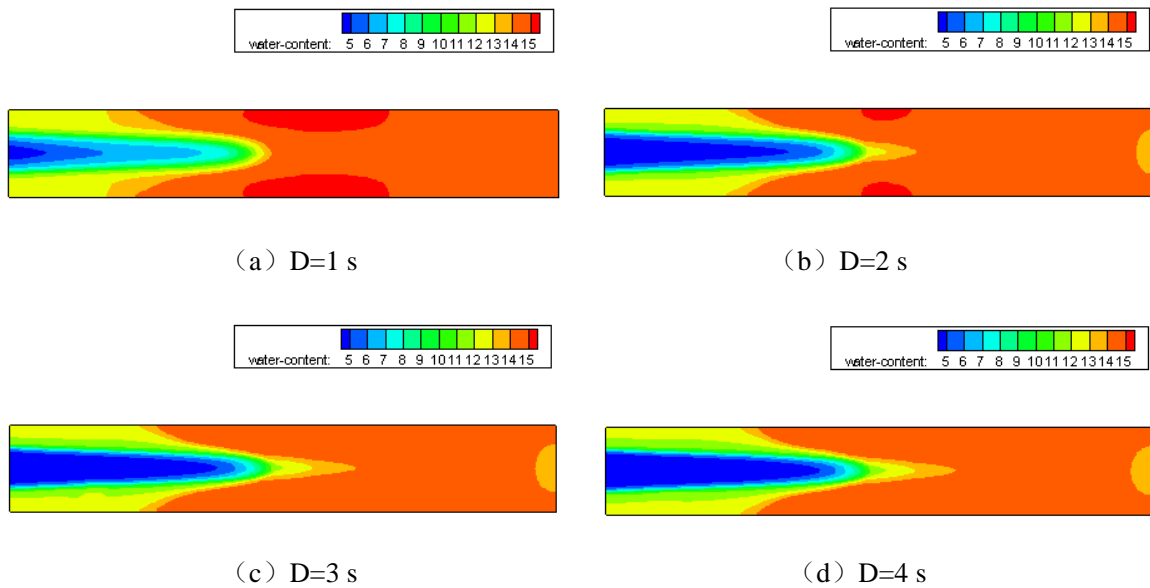


图 4-29 $t=120\text{ s}$ ，电池膜中水含量云图

图 4-29 为 $t=120\text{ s}$ 时，不同脉冲吹扫时间，电解质膜中水含量云图。从入口至出口，膜中的水含量呈逐渐上升趋势，且入口中心处的水含量极低。这一方面是电池自身特性造成的，电池入口反应气体流量较大，液态水在电池出口附近积聚较多；另一方面入口脉冲吹扫能有效带走入口区域的水分，且流道对应的膜区域，水分的移除较岸对应的膜区域更为有效。随着脉冲吹扫时间的增加，低水含量的区域有所扩展，但电池膜内仍有大部分区域处于高水含量。脉冲吹扫移除水分的同时，需考虑电池水分分布的均衡性。

4.4 本章小结

本章研究了流道排水特性和电池动态排水特性，主要结论如下：

流道排水特性方面：

- (1) 开口模型，不考虑相变时，疏水流道更有利于系统的排水；空气流速越大，液滴初始化半径越大，液滴移出流道的时间越短；
- (2) 考虑相变时，亲水性流道中液态水运动速度较快，但液膜覆盖在扩散层表面阻碍了反应气体的质量传输，需综合考虑液滴的运动速率和流道的有效扩散面积；
- (3) 闭口模型，通过将流道表面优化处理，使液滴在不依靠外力的作用下，依靠初始动能和表面能克服壁面粘滞力做功自发地脱离流道。相对于传统流道，优化流道液态水的移除时间缩短。燃料电池实际使用过程中，可以将扩散层碳纸分区域进行表面处理，提高电池的排水性能。

脉冲吹扫方面：

- (1) 阴极脉冲吹扫可以有效移除电池流道内入口区域的水分，不同的吹扫时间，电池的排水特性基本相同；
- (2) 电池电压和阴极流道内的水分分布对脉冲吹扫即时响应，其他区域的水分分布则有延迟；
- (3) 电池动态排水，膜中水含量呈两极分化，入口处水含量极低，出口处水含量仍然较高，需综合考虑水分分布的均衡性。

5 三维流道燃料电池两相流动及性能研究

5.1 引言

燃料电池运行过程中，水管理直接关系电池的输出性能以及电池的运行安全。产物水若不能及时排除电池外，过量的液态水将阻碍反应气体传输，造成电池的性能急剧下降，严重时将影响电池的寿命。

流场的设计，对燃料电池的性能起到至关重要的作用。燃料电池的流场不仅影响反应工质在电池中的分布，而且会影响电池的水管理。目前，国内外学者研究了各种形式流场对燃料电池性能的影响。丰田燃料电池汽车 Mirai^[153]率先在阴极采用 3D 立体精微流道技术，反应中产生的液态水可以迅速排出，防止流道中液态水积聚而阻碍阴极氧气向扩散层的传输。丰田 3D 流道是在 2008 年使用的燃料电池技术改进空气流道得到的，如图 5-1 所示。丰田 2008 年燃料电池阴阳极均采用梯形流道，梯形流道与矩形流道相比，加大了气体流道与扩散层的接触面积，有利于反应气体的扩散传输。但由于流道中脊背较宽，氢氧化学反应产生的液态水易在脊背下发生积聚，阻碍氧气的扩散传输，降低电池发电功率。为提高电池性能和运行的稳定性，丰田 Mirai 采用新型 3D 微孔空气流道。3D 微孔空气流道采用三维微晶格结构，可以加强氧气的扰动，促进氧气向阴极催化层扩散。微结构采用渐扩流道形式，且流道背面为亲水性表面，有利于快速将电池内产生的水吸附到流道的背面，防止液态水在流道中的积聚，阻碍反应气体的流动。此外，3D 流道中的脊背宽度变窄，降低了脊背下发生液态水积聚的概率，有利于氧气的扩散。

本章基于丰田 3D 流道基础上，提出新型三维流道结构，将强化流道质量传输与实现流道自排水相结合，研究三维流道燃料电池的水传输特性和电性能。微结构采用直流通道末端渐缩形式，结构较丰田流道规则，目的是减小由于反应物消耗引起的浓差损失；且沿流动方向，相邻微结构之间存在一定间隙，有利于反应气体重新混合再分配，减少由于反应不均衡造成的各流道差异。同时，结合场协同原理，从协同角和有

效传质系数角度，研究三维流道的优势。

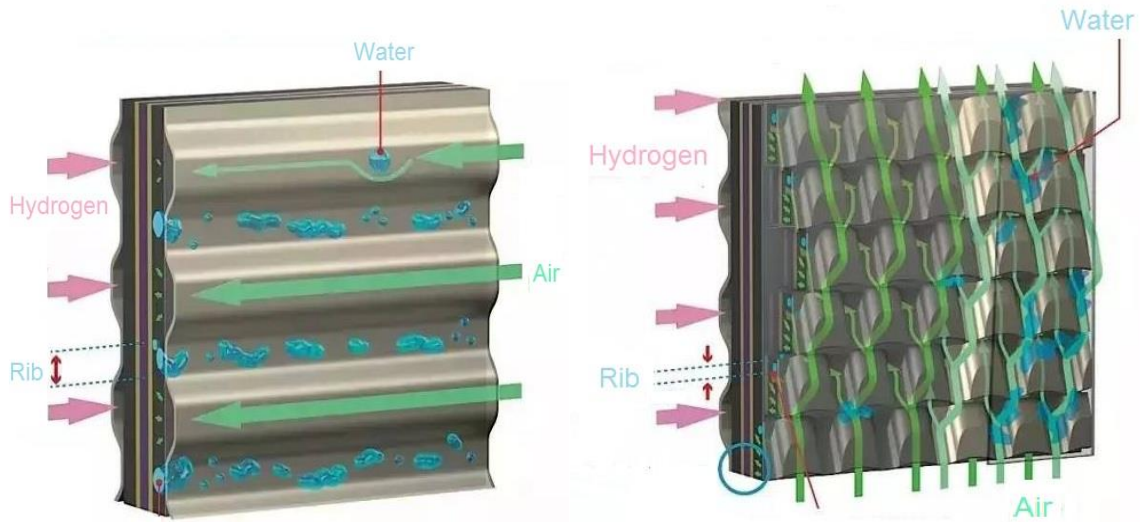


图 5-1 丰田 Mirai 3D 流场板^[153]

5.2 三维流道结构

5.2.1 三维流道设计

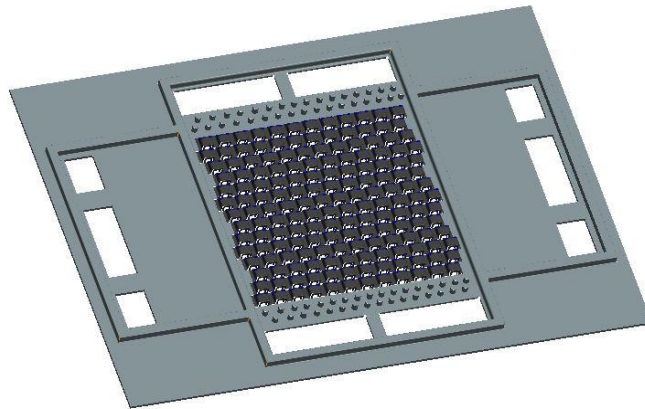


图 5-2 新型 3D 流场板

三维流道，反应气体在 x 轴、 y 轴和 z 轴三个方向上均有运动。新型三维流场板结构如图 5-2 所示，为实现流道内气体均匀分布，流道进出口均设置扰流柱，使气流均匀进入电池。其具体设计过程如下：首先，将传统平行直流道按照一定间距打断，各流道的反应气体将在打断处重新混合进行再分配，这样既可以减少由于入口结构造

成的反应气体分配不均，同时又可减少由于反应不均衡造成的各流道差异；其次，打断得到的相邻流道发生整体偏移，增加反应气体的扰动，强化对流传质；最后，在每一小段流道的末端进行斜向切割，强化流道内的质量传输。此外，流道与流道之间的区域表面采用亲水涂层，反应产生的液态水可以通过亲水表面迅速排出电池外，从而实现水气分离。

5.2.2 三维流道结构

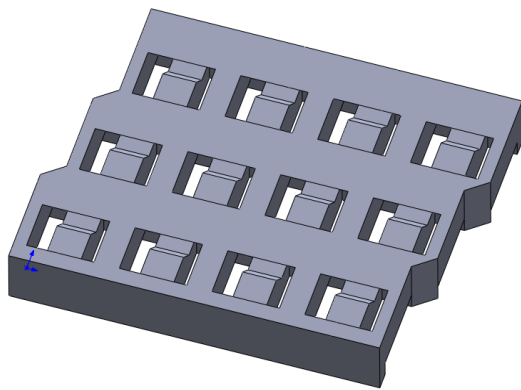


图 5-3 局部简化模型图

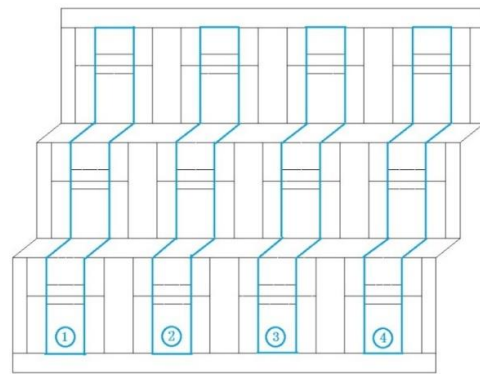


图 5-4 有效气体流道划分与编号

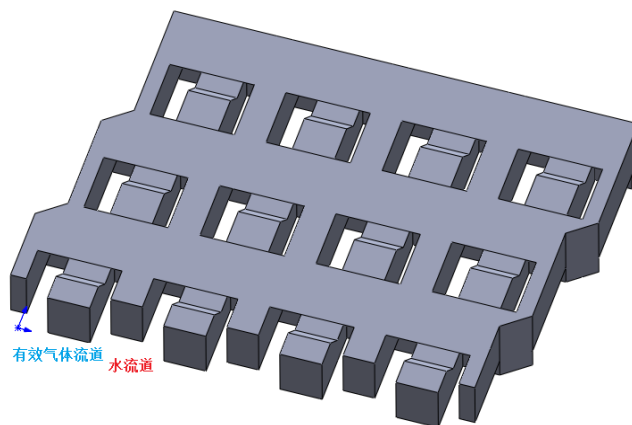


图 5-5 流道内部结构图

流道结构分析采用局部简化模型，如图 5-3 所示。局部简化模型为 4×3 结构，其中 4 表示 4 条有效气体流道，3 表示每条流道被分成 3 等份。有效气体流道，指流经

的气体参与燃料电池反应的通道,流道位置和编号如图 5-4 所示。除有效气体流道外,剩余部分定义为水流道,与常规电池岸区域对应。水流道底面即作亲水处理,目的是使反应产生的液态水通过此区域排出电池外。水流道也会有反应气体通过,此部分气体不参与电池反应,与液态水一同排出至电池外。流道内部结构如图 5-5 所示。

5.3 三维流道流动特性研究

采取上述局部简化模型,研究三维流道的流动特性和水传输特性。研究流动特性,考虑不同气体入口速度,不同流道末端倾角对气体分布的影响。研究水传输特性,考虑不同流道表面接触角对流场排水性能的影响。

5.3.1 三维流道流动特性

5.3.1.1 计算模型

采用 Gambit 建立三维数学模型,模型的外形尺寸为 24.5 mm (长) $\times 19\text{ mm}$ (宽) $\times 3.5\text{ mm}$ (高),气体流道截面尺寸为 2 mm (宽) $\times 2.5\text{ mm}$ (高),水流道截面尺寸为 1.5 mm (宽) $\times 2.5\text{ mm}$ (高),末端倾角分别为 30° 、 45° 和 60° 。模型网格划分,采用四面体非结构化网格,网格数量为 715826 ,以满足网格独立性要求。数学模型和网格划分如图5-6和5-7所示。边界条件设置如下,采用空气作为流动介质,入口为速度入口,根据体积流量和入口截面积计算,出口采用压力出口边界条件,背压为 0 。

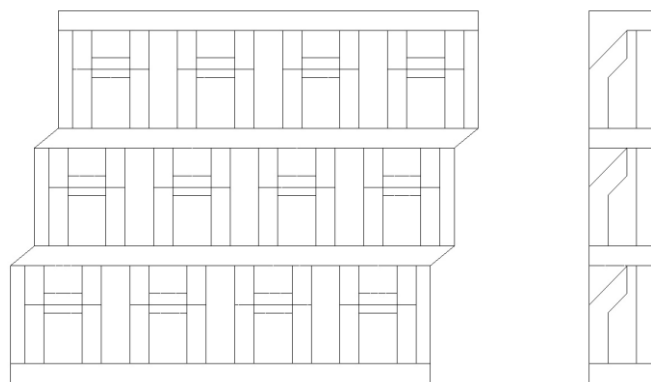


图 5-6 数学建模

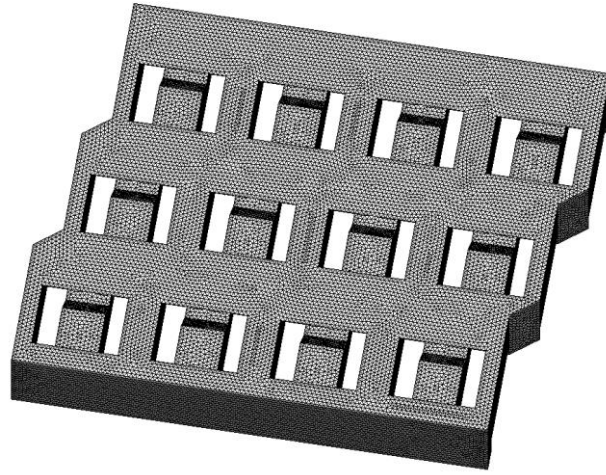
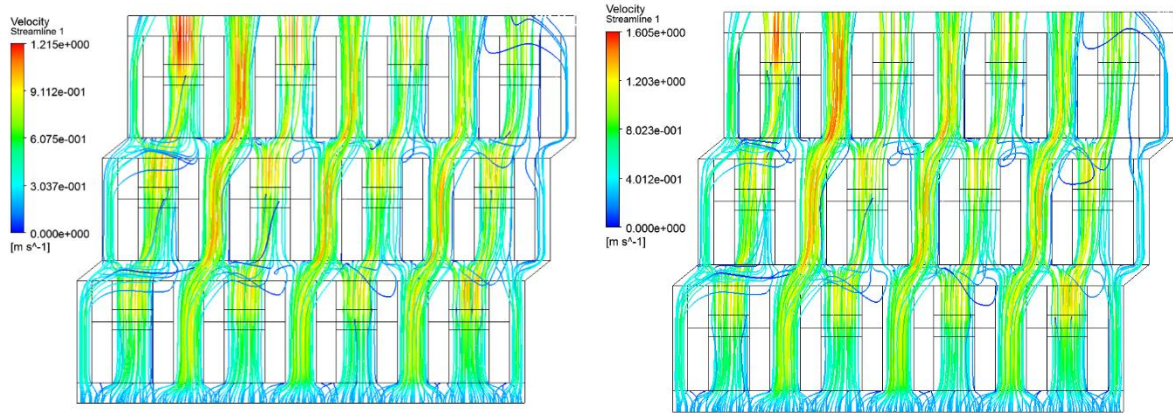


图 5-7 网格划分

5.3.1.2 结果讨论



(a) 入口速度 0.19 m s^{-1}

(b) 入口速度 0.25 m s^{-1}

图 5-8 速度流线图

图 5-8 为流道倾角为 45° 时，不同空气入口速度，流道内气体速度流线图。每一段气体流道末端高度变化区域，由于截面积变小，气体流速有明显提升。入口速度为 0.19 m s^{-1} 时，流道内最大速度可达到 1.215 m s^{-1} ；而入口速度为 0.25 m s^{-1} 时，最大速度达到 1.605 m s^{-1} 。从图上可以看出，最大速度同时出现在有效气体流道和水流道。有效气体流道内的流速增大，可以强化反应气体从流道向扩散层的扩散作用，对提升电池性能有一定的影响；而水流道内的气体流速增大，尽管这部分气体不参与反应，

是资源的浪费，但较大流速的气体通过可以加速通道内水分的移除，对避免流道内发生“水堵”“水淹”有积极作用。

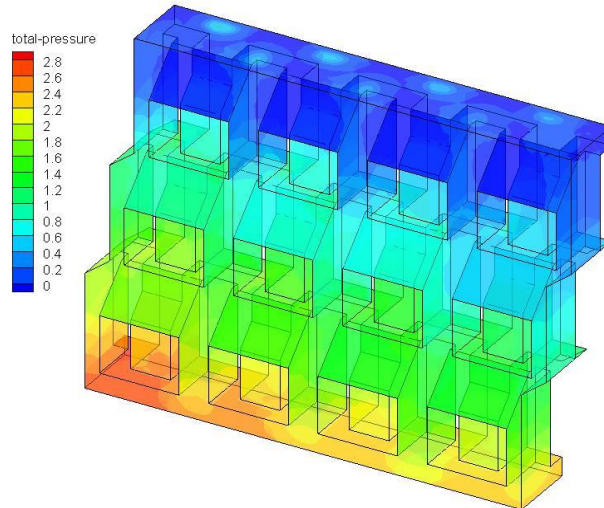


图 5-9 压力分布云图

图 5-9 为速度 0.19 m s^{-1} 时，流道内压力分布云图。从入口到出口，由于沿程损失和局部损失，流体总压头是逐渐减小的，入口处最大压力约为 2.89 Pa 。流道出口采用压力出口边界，出口处保持大气压不变，即出口压力为 0 。随着入口流速增大，压力分布形式不变，但最大压降增大至 4.26 Pa 。

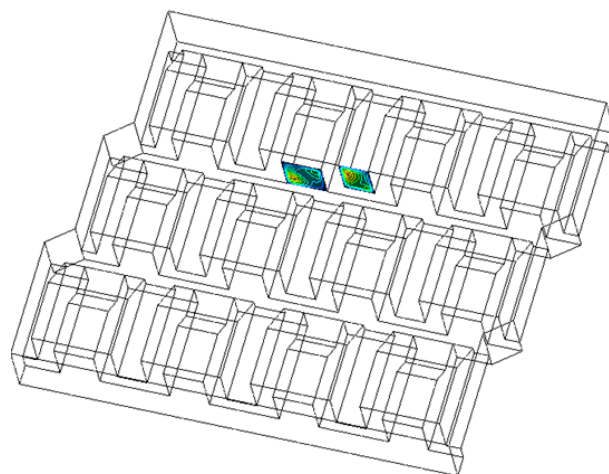


图 5-10 出口中心处速度分布

图 5-10 为出口中心处有效流道截面和水流道截面的速度分布。入口速度为 0.19

m s^{-1} 时，有效流道截面和水流道截面的面平均速度分别为 0.335 m s^{-1} 和 0.474 m s^{-1} 。由于两截面的面积比为 5: 3.75，则两截面的流量之比为 0.94: 1。而入口速度为 0.25 m s^{-1} 时，有效流道截面和水流道截面的面平均速度分别为 0.434 m s^{-1} 和 0.66 m s^{-1} ，两者流量之比为 0.88: 1。这反映三维流道燃料利用率低，有大量反应气体未经反应直接排到系统外。三维流道在实际应用过程中，尾气需循环使用。

水流道宽度为 1.5 mm，流道倾角为 60° 和 30° 的方案与倾角 45° 的流动特性，除速度和压降数值不同外，流道速度流线图与压力分布云图形式上保持一致。流道倾角为 60° 时，入口速度 0.19 m s^{-1} ，有效流道截面和水流道截面的面平均速度分别为 0.346 m s^{-1} 和 0.458 m s^{-1} ，两者流量之比接近 1:1。而入口速度 0.25 m s^{-1} 时，两者的面平均速度分别为 0.48 m s^{-1} 和 0.60 m s^{-1} ，流量之比为 1.07: 1。流道倾角为 30° 时，入口速度 0.19 m s^{-1} ，有效流道截面和水流道截面的面平均速度分别为 0.309 m s^{-1} 和 0.518 m s^{-1} ，两者流量之比为 0.8:1；而入口速度 0.25 m/s 时，两者的面平均速度分别为 0.401 m s^{-1} 和 0.677 m s^{-1} ，流量之比为 0.79:1。结果表明，有效气体流道末端倾角越大，三维流道的气体利用率越高。流道倾角为 30° 和 45° 时，有效流道和水流道的反应气体流量比值均小于 1，且随着入口流速的增大，两者比值进一步减小；而流道倾角增大至 60° 时，有效流道和水流道的反应气体流量开始大于 1，且随着入口速度增大，两者比值随着增大。这是由于在相同入口条件下，倾角增大提高了气体流道的流速，即使流动过程中流量进行了再分配，有效流道的气体流量有所提高。

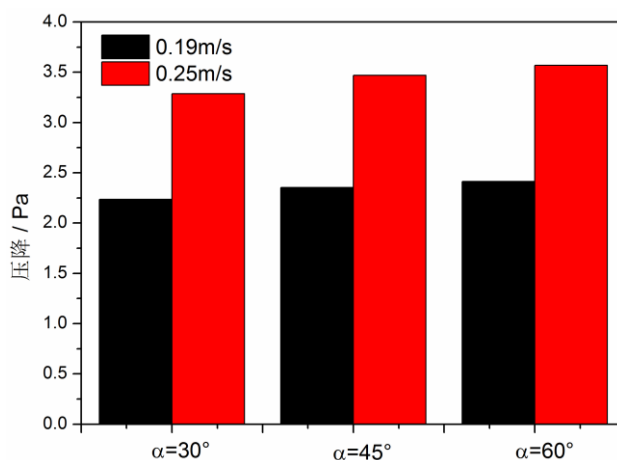


图 5-11 相同流速下，不同流道倾角的压降

图 5-11 为水流道宽度 1.5 mm 时,不同流速下,不同流道倾角的压降。显而易见,流速增大,气体流量增大,从而流道压降增大;倾角增大,局部阻力损失增大,流道压降随之增大,但整体变化幅度较小。

5.3.2 三维流道水传输特性

5.3.2.1 计算模型

由于电池内影响水分分布的因素较多,包括温度、扩散层孔径、扩散层表面润湿性、流道润湿性、流道形状、气体流速、电化学反应参数等,确定流道内水分分布的初始态非常困难。因电池常采用疏水流道,因此在每条流道入口处初始化一个液滴,来定性模拟三维流道的水传输特性。液滴位于流道中心处,距离流道入口 2 mm,液滴的半径为 0.5 mm。为实现“水气分离”,有效气体流道底面设置为疏水表面,水流道底面设置成亲水表面。

计算采用 VOF 模型,控制方程同第四章 4.2.1 节。入口采用速度入口,出口为压力出口,背压为 0,操作压力设定为 1 atm,气液表面张力系数为 0.072 N m^{-1} ,瞬态计算的时间步长设置为 $5 \times 10^{-6} \text{ s}$,计算时间步设为 2000。考虑不同气体流速,不同表面静态接触角时,三维流道的水分分布特性。

5.3.2.2 结果分析

(a) 疏水表面静态接触角 135° ; 亲水表面静态接触角 45° , 空气入口速度 2 m s^{-1}

图 5-12 为流道末端倾角 45° , 疏水表面静态接触角 135° , 亲水表面静态接触角 45° , 空气入口速度 2 m s^{-1} , 运动时间 $t=1 \text{ ms}$ 时, 三维流道的水分分布。由于有效气体流道底面为疏水表面,液滴始终保持球冠状在流道内运动,形状从初始标准球形逐渐变成半球形。液滴在空气剪切力的作用下,沿着气体流道中心运动,没有与流道侧壁面接触。运动时间 $t=2 \text{ ms}$ 时,液滴沿各自流道运动到流道末端,即将进入流道间隙,与反应气体一同进行再分配,如图 5-13 所示。

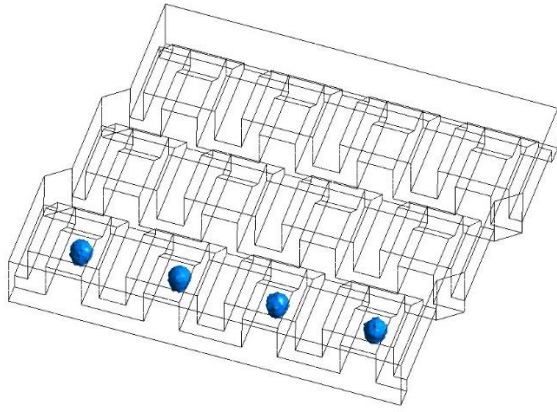


图 5-12 $t=1$ ms, 三维流道的水分分布

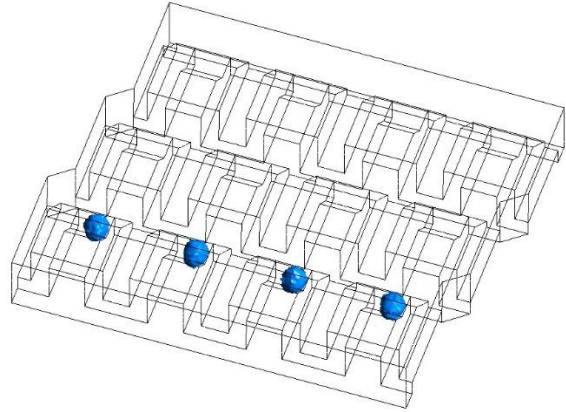
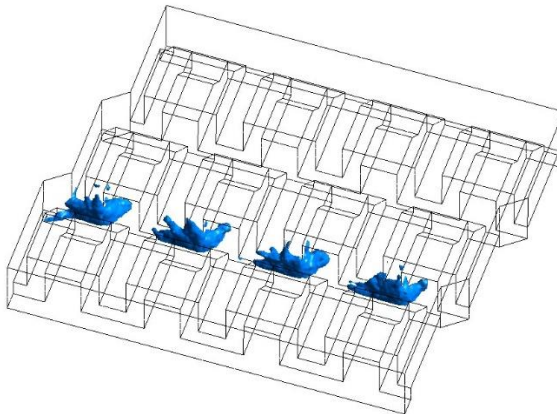
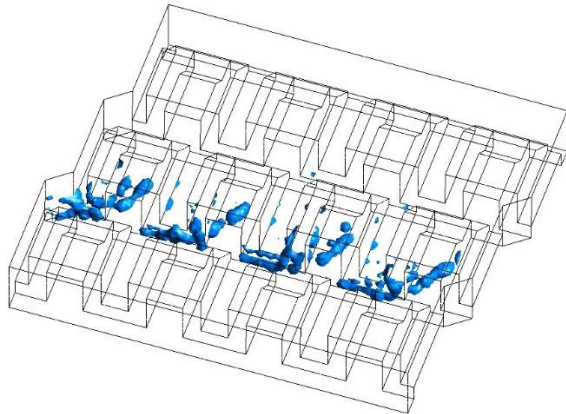


图 5-13 $t=2$ ms, 三维流道的水分分布



(a) $t=3$ ms



(b) $t=4$ ms

图 5-14 $t=3$ ms 和 $t=4$ ms, 三维流道的水分分布

$t=3$ ms 时, 液滴已全部进入流道间隙, 一部分液态水随着气流进入第二段气体流道, 附着在流道侧壁面以及流道底面; 另一部分液态水开始沿着流道间隙运动, 如图 5-14 (a) 所示。由于水流道位于有效气体流道上方, 两者的高度差为流道的壁厚, 大部分液态水将沿着第二段气体流道流动以及附着在流道间隙壁面上, 但有小部分液态水沿流道间隙运动至水流道中, 如图 5-14 (b) $t=4$ ms 所示。同时, 从 $t=4$ ms 开始, 流道中的液态水已经分裂成多个部分, 分散分布在流道中。

图 5-15 为运动时间为 6 ms 时, 三维流道的水分分布特性。从图上可以看出, 液态水开始向出口流动, 三维流道中第三段气体流道和水流道都开始出现液态水, 且有效气体流道中的液态水较前期有所减少。水通道有液态水出现, 这说明部分液态水可

以通过水通道排出到电池外。此外，流道间隙中仍存在较多的液态水，这是由于给定流速 2 m s^{-1} 的空气提供的剪切力不足以将液态水从流道间隙吹扫至下一段流道。

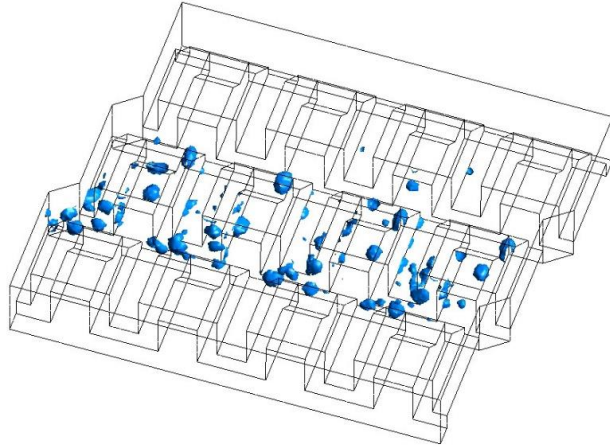


图 5-15 $t=6 \text{ ms}$ ，三维流道的水分分布

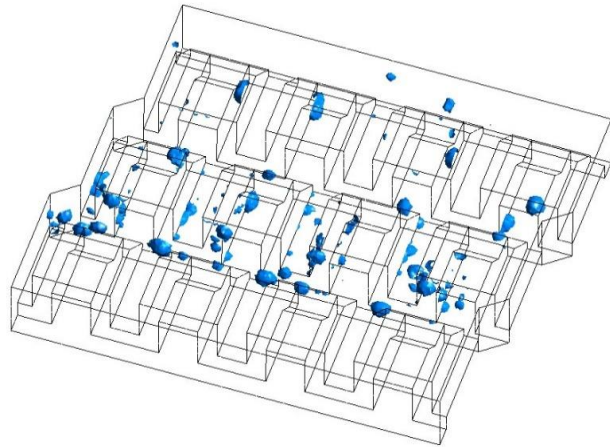


图 5-16 $t=10 \text{ ms}$ ，三维流道的水分分布

图 5-16 为运动时间为 10 ms 时，三维流道的水分分布特性。此时，已有液态水到达流道出口，流场中第三段流道中液态水量也有所增加，但第二段流道包括与第一段流道间流道间隙中的液态水量仍占流道中液态水总量的大部分。要有效移除三维流道中的液态水，需增加入口气体速度，或改变流道表面特性。

(b) 疏水表面静态接触角 135° ，亲水表面静态接触角 45° ，空气入口速度 3 m s^{-1}

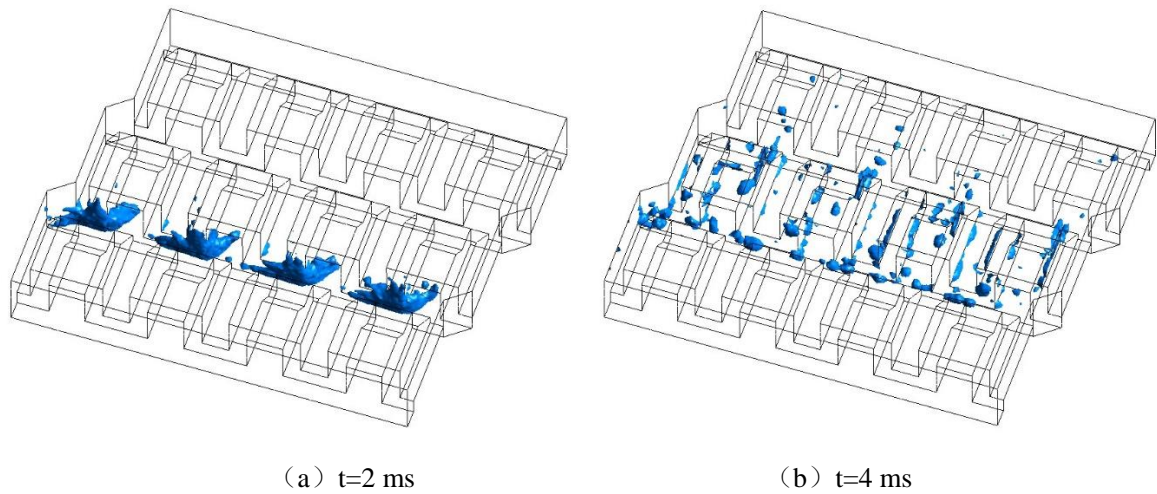


图 5-17 三维流道的水分分布（空气入口速度 3 m s^{-1} ）

入口空气流速由 2 m s^{-1} 增大至 3 m s^{-1} 时，液滴在流道内的运动时间会相应缩短。如图 5-17 (a) 所示， $t=2\text{ ms}$ 时，液滴已流经第一段流道，完全进入流道间隙。虽然液滴形态发生变化，由球形铺展开并附着在流道间隙和下一段流道侧壁处，但大部分液态水仍处于一个整体中。 $t=4\text{ ms}$ 时，第二段有效流道中的液态水也有部分运动至第三段流道，液态水极其分散的分布在流道中，且流道间隙中的液态水量较低流速时也有明显的减少。

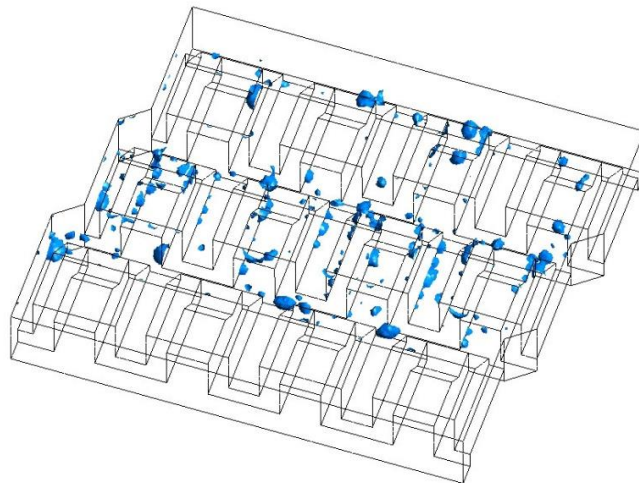


图 5-18 $t=10\text{ ms}$ ，三维流道的水分分布（空气入口速度 3 m s^{-1} ）

图 5-18 为模拟计算结束时，即 $t=10\text{ ms}$ ，三维流道的水分分布。从图上可以看出，随着入口气体流速的增大，在气体剪切力的作用下，三维流道内的水分分布更加均匀。

同时，出口段液态水量的增加说明增加气体流速有利于流场的排水，对电池性能有积极的影响。

(c) 疏水表面静态接触角 155° ，亲水表面静态接触角 25° ，空气入口速度 2 m s^{-1}

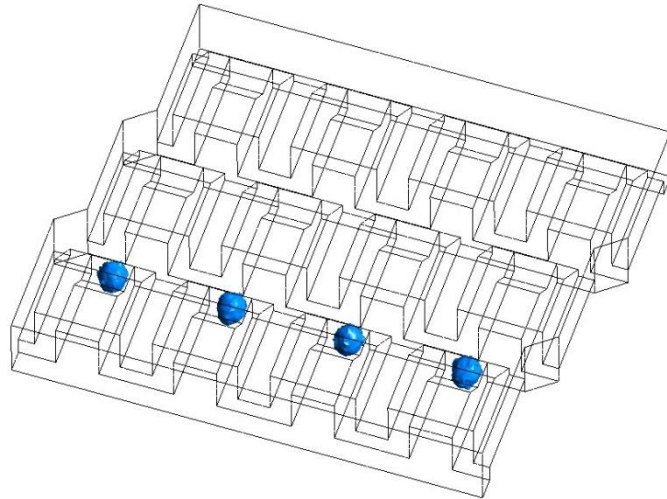


图 5-19 $t=2 \text{ ms}$ ，三维流道的水分分布（疏水角 155° ，亲水角 25° ）

图 5-19 为改变流道表面接触角后， $t=2 \text{ ms}$ 时，三维流道的水分分布。有效气体流道底面静态接触角由 135° 增加至 155° ，液滴在流道表面上的形状发生微小变化，但整体运动轨迹和运动特性与接触角变化前几乎一致。

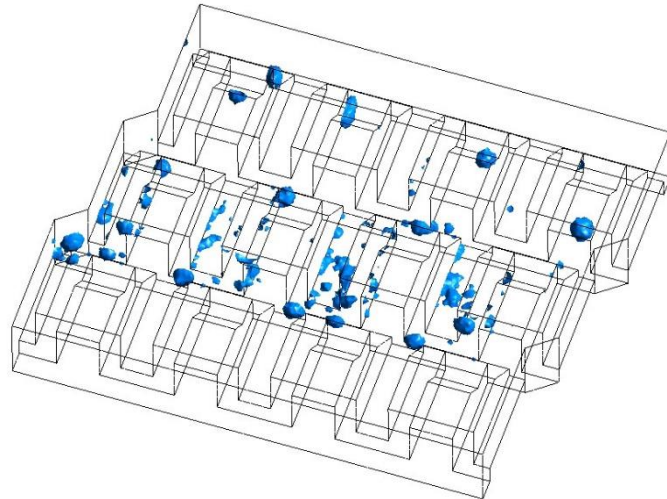


图 5-20 $t=10 \text{ ms}$ ，三维流道的水分分布（疏水角 155° ，亲水角 25° ）

图 5-20 为改变流道表面接触角后， $t=10 \text{ ms}$ 时，三维流道的水分分布。同接触角

变化前一样，流道中液态水集中处于第二段流道区域，小部分液态水到达第三段流道区域。但由于水流道表面接触角越小，该表面润湿性越好，第二段水流道表面液态水量有所增加。这说明改变流道表面特性，可以增加水流道移除的液态水量，进一步达到“水气分离”的效果。

5.4 三维单流道电池运行特性

5.4.1 三维单流道电池

根据之前研究，强化阴极传质效果优于强化阳极传质。三维单流道电池阴极采用三维流道，阳极仍采用直流道。由于三维流道每小段流道发生一定距离的偏移，三维单流道电池的活化面积为 1.52 cm^2 ，而单直流道电池的活化面积采用 1.045 cm^2 ，将偏移产生的岸区域除去。模拟计算时，网格划分综合考虑网格精度和计算资源，倾角分别为 30° ， 45° 和 60° 时，网格数量分别为 724541、719923 和 722852。

数学模型同第二章，且三维单流道和单直流道的入口质量流量保持一致。边界条件设置如表 5-1 所示。

表 5-1 三维单流道电池边界条件

参数	数值	参数	数值
操作压力 (Pa)	101325	空气过量系数	2
出口背压 (Pa)	0	氢气过量系数	1.5
工作温度 ($^\circ\text{C}$)	65	空气进口相对湿度	100%
空气进口温度 ($^\circ\text{C}$)	65	氢气进口相对湿度	100%
氢气进口温度 ($^\circ\text{C}$)	65	开路电压 (V)	1.066

5.4.2 三维单流道电池运行特性

单流道电池的性能如图 5-21 所示。模拟计算时，不同单流道电池采用相同的入口边界条件，即反应物的入口质量流量保持一致。由于单直流道的活化面积小于三维单流道，等价于其他操作条件保持一致时，单直流道给定反应气体的过量系数大于三维

单流道。文献^[170]中提到，加大反应气体的过量系数，可以提高电池性能。但从图上看，除低电流密度区间 $0\sim 0.2 \text{ A cm}^{-2}$ ，两种结构输出电压几乎相等外，其他条件下，三维单流道电池性能明显优于单直流道电池。电流密度 1.2 A cm^{-2} 时，末端倾角 45° 的三维单流道输出电压约为 0.645 V ，而单直流道的输出电压仅为 0.607 V ，这说明三维流道在提升电池性能方面效果显著。但末端倾角对电池的性能影响不大，倾角分别为 30° ， 45° 和 60° 时，电池的极化曲线几乎重合。

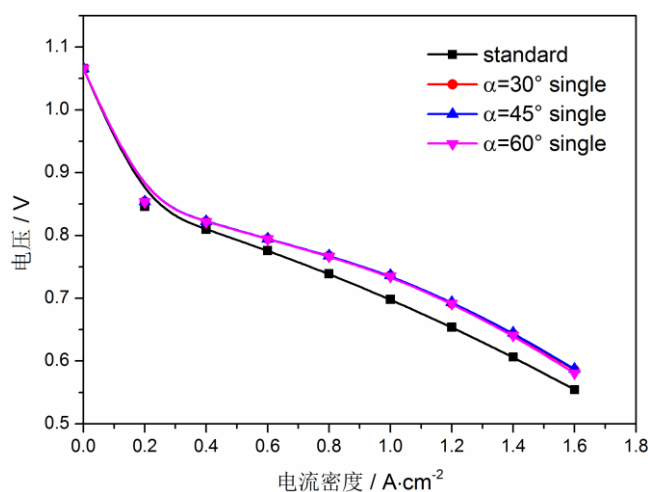


图 5-21 单流道电池性能比较

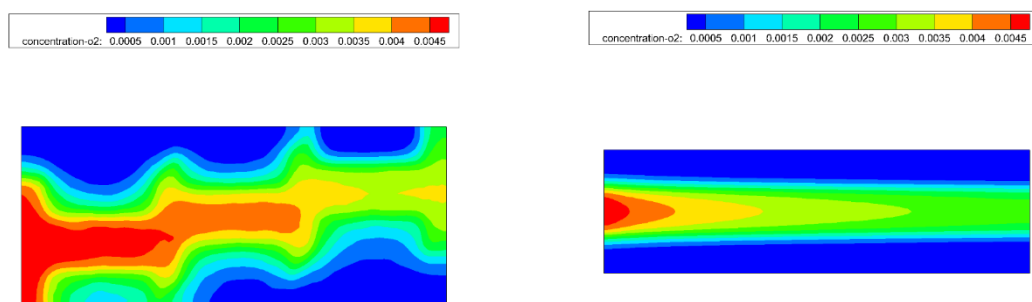


图 5-22 催化层与扩散层界面氧气摩尔浓度分布

图 5-22 为电流密度 1.0 A cm^{-2} 时，末端倾角 45° 的三维单流道电池与单直流道电池阴极催化层与扩散层界面氧气摩尔浓度的分布。从入口至出口，氧气的摩尔浓度均呈逐渐减小的趋势，这是由于电化学反应逐渐消耗的原因。尽管单直流道电池活化面积小于三维单流道电池的活化面积，但电池内氧气摩尔浓度最大值均为 $0.045 \text{ kmol m}^{-3}$ 。此外，三维单流道电池的高摩尔浓度区域远大于单直流道电池，且三维流道整体平均

浓度高于直流道电池。这说明三维流道可以有效强化反应气体的传质，是提高电池性能的关键。

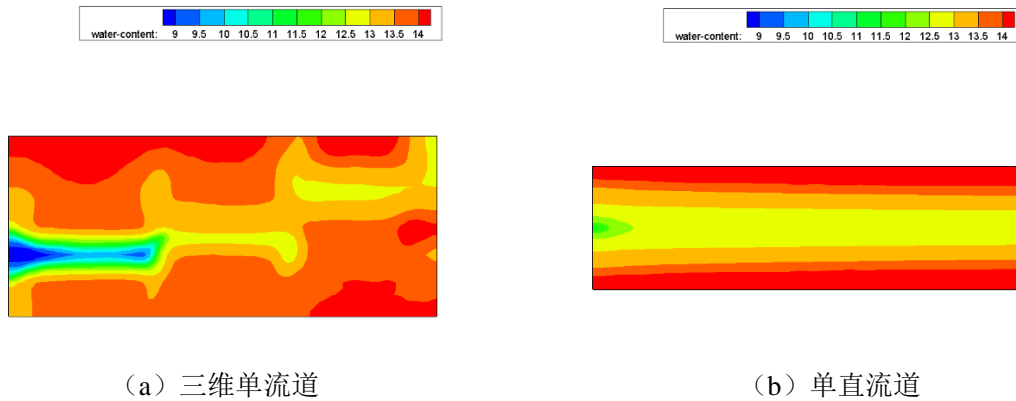


图 5-23 膜中心截面水分分布云图

图 5-23 为电流密度 1.0 A cm^{-2} 时，末端倾角 45° 的三维单流道电池与单直流道电池质子交换膜中心截面的水分分布云图。与反应物浓度分布云图不同，从入口至出口，电池电解质膜中水含量逐渐增加。随着电化学反应的进行，反应的产物水在电池内堆积，入口处由于反应气体流速较大，水分的积聚量较其他区域少。整体看来，三维流道膜中心截面平均水含量高于单直流道，电解质膜中的水分分布也侧面反映了电池电化学反应的程度。水含量高，表示电池电化学反应剧烈，相应产生的液态水量多，电池内各组成部分水分分布范围广，浓度高；水含量低，即电化学反应缓和，液态水产生量相对较少，电池内水分分布范围窄，浓度低。此外，不管流道结构如何变化，流道岸截面对应的区域，水含量始终最高。液态水在阴极催化层与扩散层界面产生，通过扩散、渗透以及电拖作用到达质子交换膜，阳极催化层以及阳极扩散层。流道中气体流动可以移除流道中部分水分，包括扩散层表面流道对应区域吸附的水分；而岸区域的水分只能通过由浓度差引起的扩散至其他区域，这样就形成了电池中间部分水含量低，两侧水含量高的分布特性。

图 5-24 为电流密度 1.0 A cm^{-2} 时，电池阴极压降变化曲线。三维单流道存在结构变化，电池内的局部压力损失增大，因此三维单流道电池阴极压降大于单直流道。三维单流道阴极压降在 1.2 Pa 上下波动，单直流道的压降在 0.72 Pa 附近。从图上看，电池压降随电流密度的变化不大，而流道末端倾角，对电池的压降影响较大。流道末

端倾角 45° 时，三维单流道的压降最小。

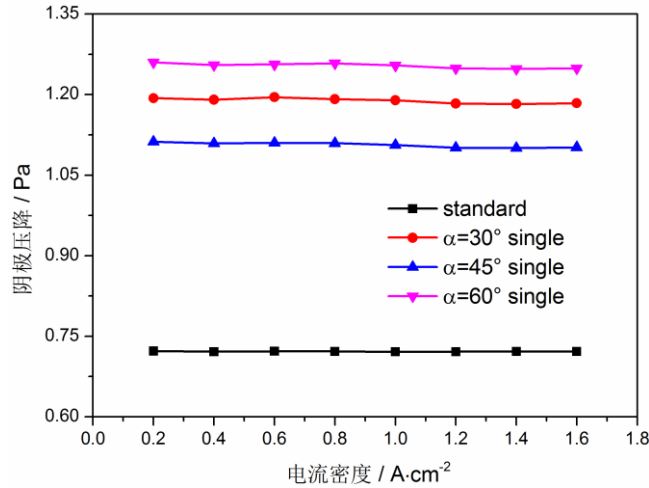
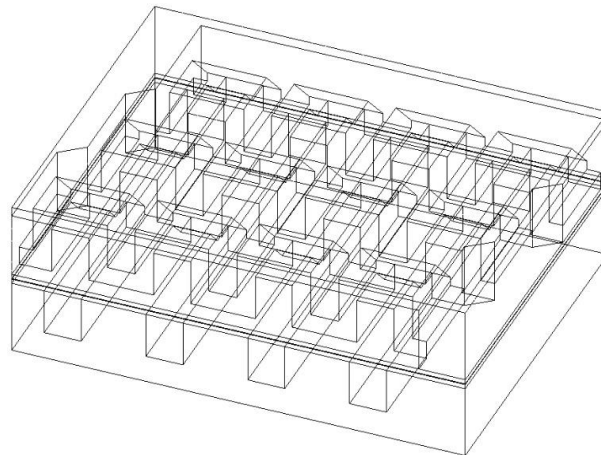


图 5-24 电池阴极压降变化

5.5 三维流道电池性能研究

电池整体性能研究同样以流道结构为 4×3 的局部模型为研究对象，在三维流道的基础上添加集流板，扩散层，催化层以及质子交换膜，具体结构如图 5-25 所示，几何参数如表 5-2。网格划分综合考虑网格精度和计算资源，倾角分别为 30° ， 45° 和 60° 时，网格数量分别为 1081772、1149178 和 1087639。数值模拟考虑阴阳极分别为三维流道的电池性能，并研究了不同倾角对电池性能的影响。数学模型同第二章，且三维流道电池的边界条件设置同三维单流道电池，见表 5-1。



5-25 三维流道电池结构示意图

表 5-2 质子交换膜燃料电池模型几何参数

	厚度 / mm	宽度 / mm	长度 / mm
集流板	4	24.5	19
主流道	2.5	2	19
旁通流道	2.5	1.5	19
扩散层	0.25	24.5	19
催化层	0.012	24.5	19
质子交换膜	0.012	24.5	19

5.5.1 电池性能比较

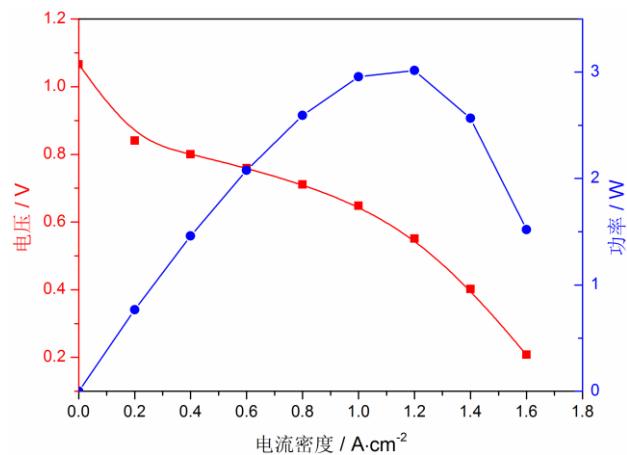


图 5-26 常规直流道电池性能曲线

图 5-26 为常规直流道电池的性能曲线, 电池的电压变化符合典型低温常压燃料电池的极化曲线变化规律。电流密度为 $0 \sim 0.2 \text{ A cm}^{-2}$ 时, 由于电极表面反应速度过慢导致的活化损失, 电压下降速度较快; 低电流密度下, 图中电流密度变化范围 $0.2 \text{ A cm}^{-2} \sim 0.8 \text{ A cm}^{-2}$, 电压呈线性变化且下降速度趋缓; 电流密度高于 1.0 A cm^{-2} 时, 电压的下降幅度增大, 这是由于高电流密度下, 电池浓差极化增大的原因。同时, 电池的输出功率随电流密度的增加先增大后减小, 电流密度为 1.2 A cm^{-2} 时, 电池输出功率最大。

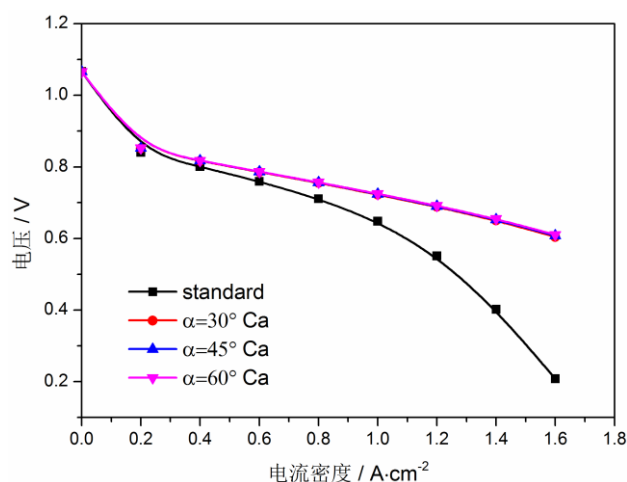


图 5-27 阴极三维流道与常规流道性能比较

图 5-27 为不同流道末端倾角的三维流道与常规流道的性能比较。与常规直流道相比，三维流道的电池性能均有所提升。低电流密度下，电池性能提升不明显。电流密度为 0.2 A cm^{-2} 时，常规直流道电池输出电压约为 0.841 V ，而三维流道电池的输出电压约为 0.852 V 。这是由于低电流密度下，电池的损失主要是由于活化损失造成。而计算采用固定的质量流量入口边界条件，低电流密度下，反应气体的入口过量系数极大，因而由浓差极化对电池性能造成的影响较小，采用三维流道对电池性能提升的作用较小。高电流密度下，电池性能提升明显。电流密度 1.2 A cm^{-2} 时，常规直流道的电池电压为 0.551 V ，而流道末端倾角为 45° 的三维流道电池电压高达 0.690 V ，性能提升达到 25%。末端倾角 α 为 30° 和 60° 时，电池电压也分别为 0.688 V 和 0.692 V 。这说明三维流道设计有利于强化反应气体的传质，减少电池的浓差损失，尤其在高电流密度下。电流密度 1.4 A cm^{-2} 和 1.6 A cm^{-2} 时，常规直流道电池进入了由于浓差极化引起的快速衰减区，电池输入电压骤降至 0.4 V 和 0.2 V ；而三维流道电池仍处于平缓衰减区，电池电压维持在 0.6 V 以上。此外，流道末端倾角结构，与流道中加凸台作用类似，起到强化传质的作用。但不同的流道末端倾角，电池性能曲线几乎重合，这表明三维流道结构对电池性能的提升作用大于流道倾角对电池性能的提升作用。倾角过小，流道从正常高度变窄的过渡距离变长，这样的结构对反应气体的扰流作用减弱；而倾角增大，对反应气体扰流作用加强的同时，流动死区面积增大。因此，流道末端的倾角对电池性能的影响不是简单线性关系，需综合考虑。

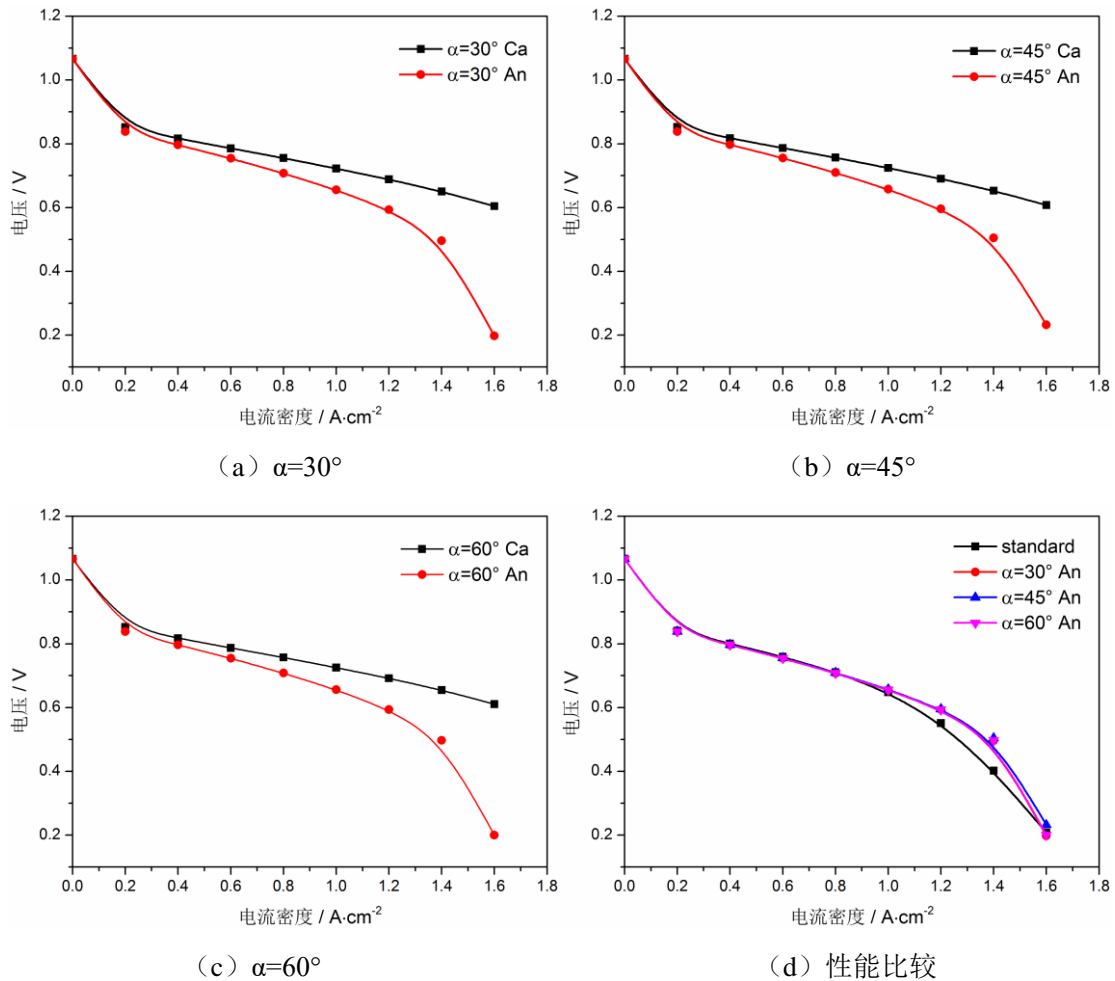


图 5-28 三维流道的性能比较

图 5-28 (a)、(b)、(c) 为流道末端倾角为 30° 、 45° 和 60° 时，阴阳极分别为三维流道的电池性能比较。总体看来，阴极采用三维流道的电池性能明显优于阳极采用三维流道的电池性能，这是由电池“短板效应”造成的。氢空燃料电池运行过程中，质量传输的“短板”位于阴极，一是由于阴极反应气体氧气体积分数仅占阴极入口气体的 $1/5$ ，二是氧气的扩散系数小于氢气的扩散系数。因此，阴极的传质能力制约着电池的性能。阴极采用三维流道能有效提高氧气的扩散传质，从而电池性能提升显著。而阳极采用三维流道虽能够强化氢气的质量传输，但阴极氧气的传输能力有限，电池的性能与阴极三维流道电池性能差别明显。图 5-28 (d) 则为阳极三维流道电池与常规流道电池的性能比较。电流密度小于 1.0 A cm^{-2} 时，阳极采用三维流道的电池性能与常规流道电池性能基本相同。高电流密度下，电流密度为 1.2 A cm^{-2} 和 1.4 A cm^{-2}

时，阳极采用三维流道的优势开始显现。电流密度高达 1.6 A cm^{-2} 时，由于电池内浓差极化大幅增大，电池电压出现骤降，阳极三维流道电池性能重新与常规流道电池的性能持平。

5.5.2 流道速度分布

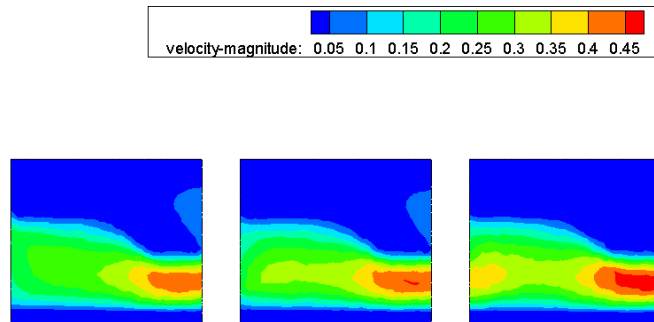


图 5-29 三维流道的速度分布

图 5-29 为流道末端倾角为 45° ，电流密度 1.0 A cm^{-2} 时，阴极流道 1 三段流道中心截面的速度分布云图。流道末端高度减小，气体流速有明显增大，且最大流速出现在此区域。从入口至出口，流道内的速度呈逐渐增大的趋势，出口段高流速区域明显大于进口段。这是由入口段电化学反应激烈造成的，且反应过程中反应物以一定的过量系数供给，流道出口处存在过量反应气体。

5.5.3 界面反应物浓度

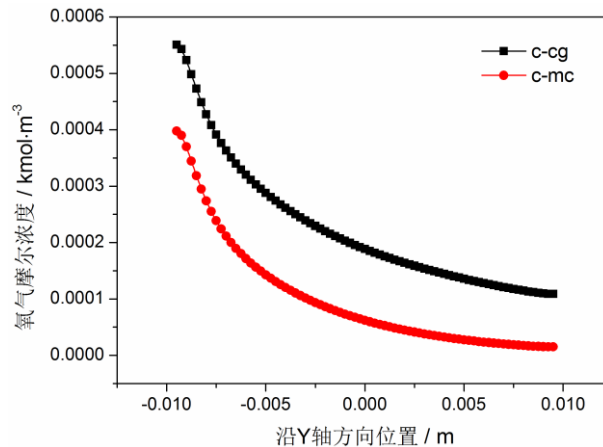


图 5-30 直流道电池界面氧气摩尔浓度沿流动方向分布

截面逐渐缩小，氧气的摩尔浓度下降的同时有所提升，此区域氧气的摩尔浓度变化平缓；反应气体到达末端，由于通道最窄，氧气摩尔浓度大幅提升的同时也加速氧气的反应消耗，氧气的摩尔浓度再次下降。之后，反应气体将在隔断区域重新混合再分配进入第二段流道。由于隔断区扩散面积增大，伴随着电化学反应的进行，氧气进入第二段流道的摩尔浓度较第一段流道出口有所下降。反应气体流经第二段流道，混合再分配进入第三段流道，氧气摩尔浓度的变化规律与第一段流道基本相同。且第一段流道的氧气摩尔浓度变化范围最大，第二段流道次之，第三段流道最小。此外，不同末端倾角下，出口处流道 4 的氧气摩尔浓度最低，流道 2 的氧气摩尔浓度最高，这是由于第二段流道和第三段流道相对于入口截面发生偏移造成的。不同末端倾角的三维流场，氧气的摩尔浓度变化范围基本一致，约为 $0.0048\sim 0.0032\text{ kmol m}^{-3}$ 。

5.5.4 压降

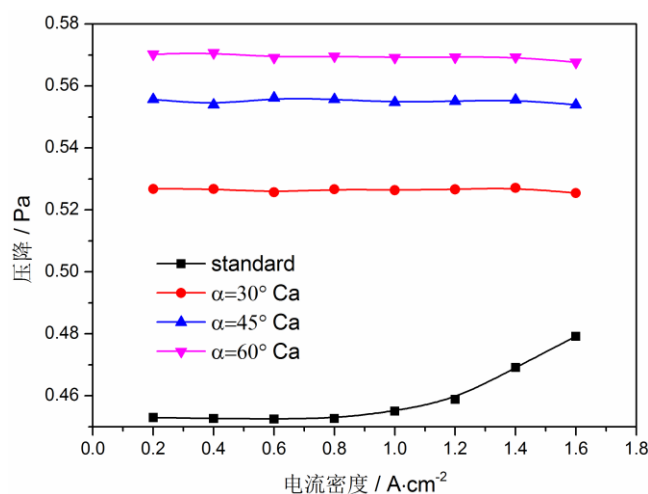


图 5-32 电池阴极进出口压降

图 5-32 为采用三维流道，电池阴极进出口压降随电流密度变化曲线图。从图上可以看出，三维流道电池的进出口压降高于常规流道的压降。由于三维流道末端通道高度变窄，以及各流道流体在流道间隙重新混合再分配，反应气体流经三维流道时局部阻力损失较直流道有较大增幅。流道末端倾角越大，流道的形状变化越剧烈，流动的局部阻力损失越大。因此，流道末端倾角为 60° 时，阴极进出口压降为三维流场中最大；倾角为 45° 次之；流道末端倾角为 30° 时，进出口压降最小。

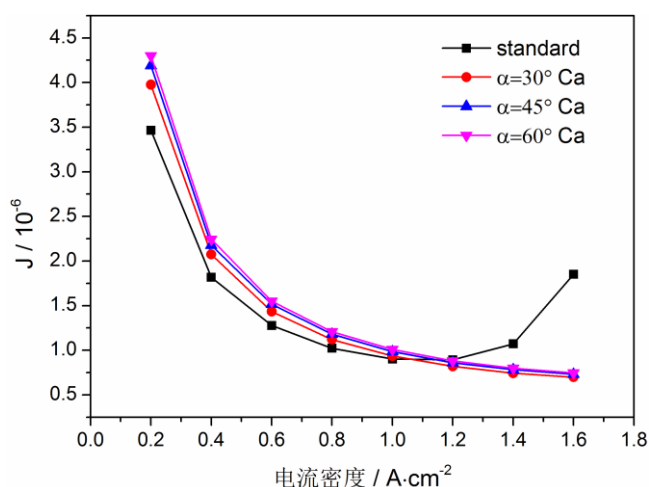


图 5-33 不同结构流道的付出收益比

图 5-33 为三维流道和常规流道, 电池的功耗与输出功率比值随电流密度的变化规律。结合电池的极化曲线, 可以发现电流密度大于 1.2 A cm^{-2} 时, 三维流道的综合性能优于常规流道。这是由于在较高电流密度下, 三维流道电池性能显著提升, 电池输出功率的变化对 J 值影响占主要因素, 尽管此时三维流道的压降大于常规流场。

5.5.5 协同角与有效传质系数

图 5-34 为电流密度分别为 0.2 A cm^{-2} 和 1.6 A cm^{-2} 时, 不同倾角的三维流道与常规流道的阴极流道平均协同角。流道平均协同角, 指的是流道流体速度 \vec{v} 与流体浓度梯度 ∇c 的平均夹角。燃料电池运行过程中, 流体流动方向与流体浓度梯度方向几乎垂直, 减小流道平均协同角是优化电池设计, 提高电池性能的关键。从图上看, 三维流道可以有效减小流道平均协同角。电流密度 0.2 A cm^{-2} 时, 常规流道的阴极流道协同角约为 80° , 而三维流道的协同角均维持在 65° 附近。从计算结果来看, 流道末端倾角对协同角影响不大, 不同倾角流道的协同角差值在计算误差范围之内, 这与电池性能变化规律相吻合。电流密度 1.6 A cm^{-2} 时, 常规流道的协同角有一定幅度的减小。这是由于电流密度增大, 电池电化学反应所需的反应气体流量增大, 电池在高电流的驱动力下, 为保证自身基本反应引起的。与此不同的是, 三维流道的传质协同角仍维持 65° 附近。这说明三维流道能够加强流道内的有效传质, 使流道内气体满足不同电流的需要。

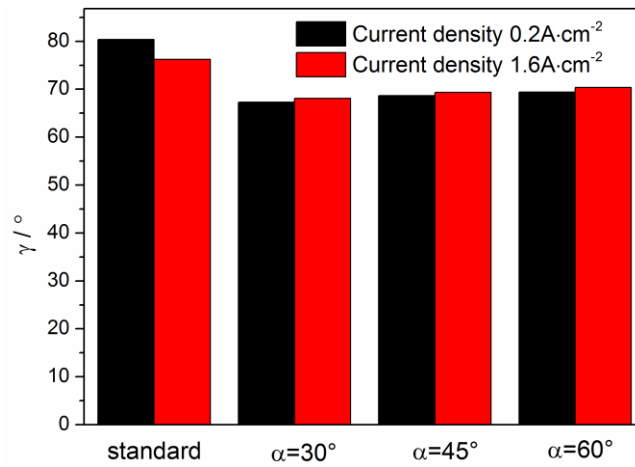


图 5-34 阴极流道平均协同角

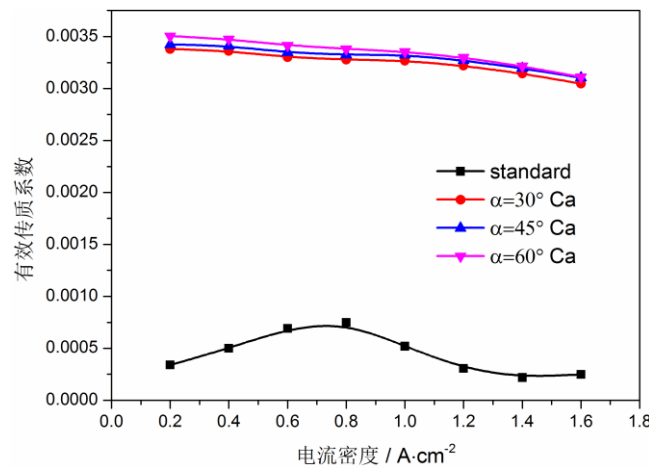


图 5-35 流道有效传质系数

图 5-35 不同电流密度下，不同倾角的三维流道与常规流道的有效传质系数。有效传质系数，质子交换膜法向速度分量与此方向浓度梯度的乘积。从图上可以看出，三维流道的有效传质系数远大于常规流道。常规流道，有效传质系数随着电流密度的增加先增大后减小。而三维流道，有效传质系数随着电流密度的增加呈平缓下降趋势。高电流密度下，大量的气体通过流道扩散到电池内部参与电化学反应，流道内的反应气体量较低电流密度有所减小，从而有效传质系数有较小幅度的减小。

5.6 本章小结

本章从三维流道水传输特性与传质特性着手，研究了三维单流道电池和三维流道电池的运行特性，主要结论如下：

（1）三维流道结构可以提升电池内气体流速，且流道末端倾角越大，电池内气体流速越大；

（2）三维流道的水传输特性研究表明，由电化学反应产生的液态水主要由有效气体流道排出电池外，但有部分液态水通过水流道排出，这对实现“水气分离”、避免流道内发生“水堵”“水淹”有积极作用；

（3）三维单流道电池和三维流道电池的研究表明，阴极采用三维流道，可以有效强化反应气体的扩散传质，增强电化学反应程度，提升电池性能；

（4）同常规直流道相比，三维流道阴极流道有效传质系数增大，以及反应气体速度与流体浓度梯度的平均夹角减小，这与电池性能的变化规律相吻合。这说明传质场协同理论适用于三维流道，可作为流场优化的指导准则。

6 催化层载体碳腐蚀机理研究

6.1 引言

电池反应过程中，质子交换膜需具备较高的离子导电率，常常需对反应气体加湿处理。同时，电池电化学反应迅速产生大量热和高焓值水蒸汽。膜电极长时间处在高温（相对于环境温度）高湿环境下，加之碳氧化的平衡电动势仅为 0.207 V，燃料电池的碳载体在电池水/热作用下的氧化腐蚀不可避免。碳腐蚀使电池性能下降的同时，也会影响电池寿命。而寿命与可靠性问题是制约 PEMFC 大规模商业化发展的主要问题之一。催化剂及其所在的膜电极组件为燃料电池的心脏，Pt 以其优良的分子吸附特性、离解行为以及电催化活性，是目前燃料电池中普遍采用的商用的催化剂。因 Pt 纳米颗粒极易发生团聚，所以催化剂大多采用担载以提高颗粒的稳定性和分散性。炭黑因其良好导电能力成为燃料电池常用的载体材料。目前 Pt /C 载体型催化剂是 PEMFC 最常用的催化剂，由纳米级的 Pt 颗粒（3~5 nm）和支撑这些 Pt 颗粒的大比表面积活性炭（20~30 nm）构成，如图 6-1（a）所示。一旦电池内发生碳载体的腐蚀，高度分散的 Pt 金属粒子会发生团聚或流失，会造成 Pt 载量下降和比表面积下降，直接造成电池电化学性能降低，如图 6-1（b）所示。通过催化层载体碳腐蚀机理研究，提高催化剂的稳定性，可大幅提高电池的运行寿命和运行稳定性。

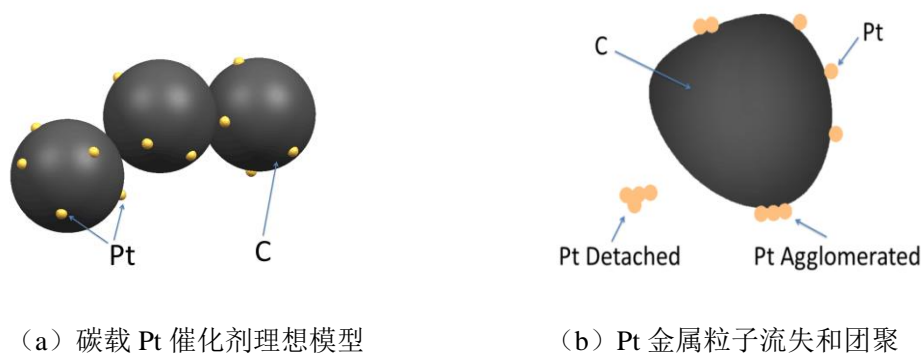


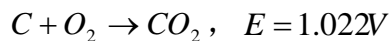
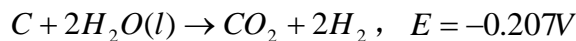
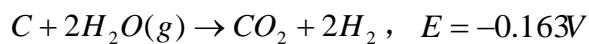
图 6-1 催化剂理想模型和碳腐蚀模型

目前燃料电池的碳腐蚀研究主要是集中在对催化剂载体碳材料的改性或者是开发新的催化剂载体材料^[171, 172]，忽略了碳水电化学反应的动力学机制，即反应能否发生以及反应的速率。在水淹以及燃料供应不足时会导致电压异常，致使碳腐蚀速率加快。本章基于文献中^[173]的一维模型，通过模拟计算电池的电位，从腐蚀电位入手，研究电池处于不同运行工况时，电池的固相电势，膜相电势变化，分析电池腐蚀程度，为抑制碳腐蚀提供指导意义。同时，基于热力学分析，根据碳水电化学反应的平衡常数，研究温度、相对湿度、压力对碳载体腐蚀速率的影响。

6.2 燃料电池碳反应过程

6.2.1 碳反应

常规情况下，碳具有稳定性，同时具备良好的导电能力和导热能力，是电池制作催化层的常用载体。在点燃或高温情况下，碳可以与氧气或水发生氧化还原反应。



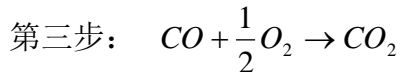
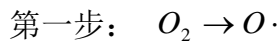
根据计算反应的吉布斯自由能变化，可以得出碳与水蒸气、液态水以及氧气反应的能斯特电压分别为-0.163 V， -0.207 V 和 1.022 V。碳与水蒸气反应的可逆电动势为-0.163 V，表示电压高于 0.163 V 时，碳水反应理论上开始发生，电池出现碳腐蚀现象。而碳氧反应的可逆电动势为 1.022 V，即碳氧完全反应减少的吉布斯自由能可以转化为 1.022 V 电压。

一般情况下，碳与氧气在高温点燃的条件下化合生成二氧化碳。据范特霍夫准则^[174]，温度每升高 10℃，化学反应的速率增加 2~4 倍。反之，温度降低，化学反应速率将减慢。由于质子交换膜电池操作温度低于 100℃，远低于碳氧化合温度，因此碳与氧气在常温下直接化合的速率相当慢，可以忽略不计。但在电池内湿润环境下，电池电压提供腐蚀电势，外加 Pt 催化剂的作用下，电池内发生碳水氧化还原反应概率增

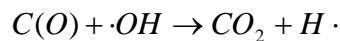
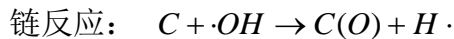
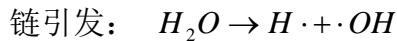
大。

6.2.2 碳反应机理

高志崇等^[175]根据高炉内焦炭燃烧的火焰温度推测碳燃烧反应的机理为：第一步，氧气吸收光子形成氧原子自由基；第二步，碳与游离态氧原子作用生成 CO；第三步，CO 与氧分子作用形成 CO₂，即碳与氧气燃烧反应的过程如下：



盖希坤等^[176]提出碳—水蒸气气化反应的实际是水蒸气解离生成自由基氧化碳反应的结果，水蒸气解离的速率决定碳与水蒸气反应的速率。碳—水蒸气气化反应过程如下：



自由基是在化合物分子在光热等外界条件下，共价键发生均裂而形成的具有不成对电子的原子或基团。结合碳氧和碳水反应机理可看出，碳氧反应速率取决于氧气分子的离解，而碳水反应速率取决于水的离解。氧分子中 O 之间的键能为 496 kJ mol⁻¹，水分子中 H 和 O 之间的键能为 463 kJ mol⁻¹，反应系统需提供足够的热量才能使原子间化学键断裂，这也是常温下碳很稳定的原因。从键能大小可以看出，水分子离解较氧分子离解容易，即在相同外界条件下，碳水更容易反应。由此看来，电池反应条件下，电池催化层的碳腐蚀是由于碳水反应的缘故。

6.2.3 燃料电池碳反应过程

6.2.3.1 电池电位分析

根据燃料电池的反应原理，电子从阳极极板通过外电路达到阴极极板，质子从阳极催化层通过质子交换膜传输到阴极催化层，电池电位分析图如图 6-2 所示，其中， V_m 为固相电势， Φ 为膜相电势， $V_m^a - \Phi$ 为阳极电势， $V_m^c - \Phi$ 为阴极电势， $V_m^c - V_m^a$ 为电池电压。由于电极选择高电导率和高热导率的材料，极板固相电势变化较小，可以忽略不计。

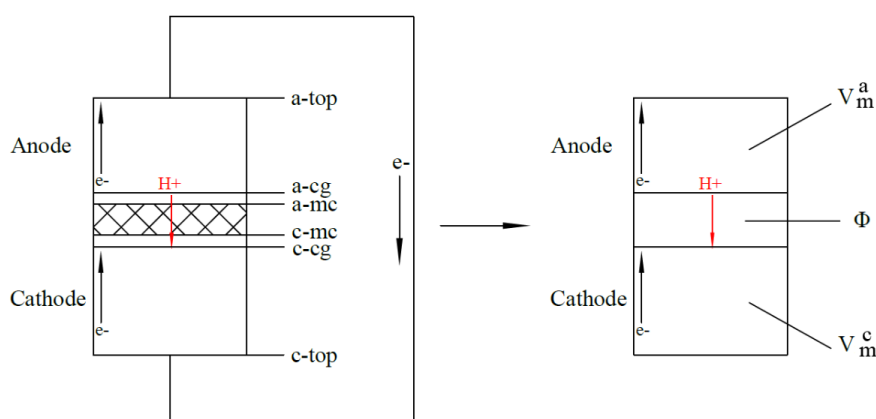


图 6-2 电池电位分析图

6.2.3.2 电池碳反应原理

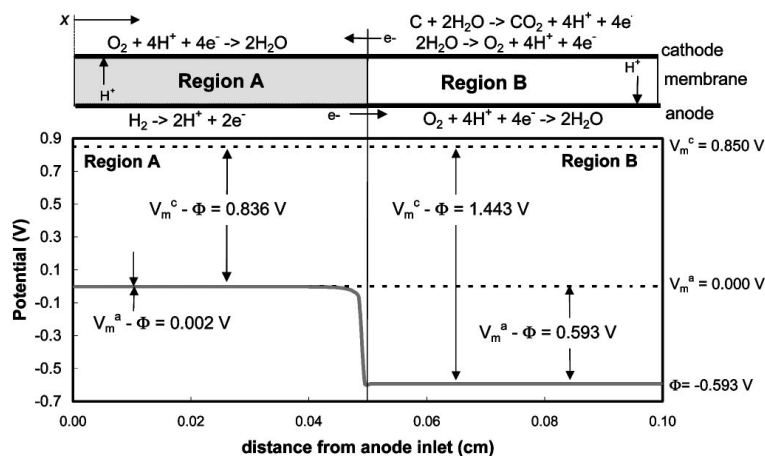
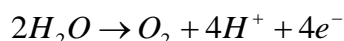
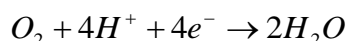
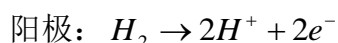


图 6-3 电池“反向电流衰退”现象原理图

已有研究发现在水淹以及燃料供应不足时会导致电压异常，加快碳腐蚀速率。Resier^[173]等发现电池内由于启停过程局部氢气缺乏将导致极高的阴极电势 (>1.44 V)，引起碳的氧化反应，电池内产生反向电流，其产生的机理如图 6-3 所示：

即电池启停过程引发的碳腐蚀，阴阳极参与的反应如下：



此外，电池运行过程中，液态水从流道中移除的速度小于其生成速率时，过剩的水分将滞留在电池内部，严重时导致扩散层水淹、催化层水淹和流道水淹，阻碍反应物的传输。陈奔等^[24]通过实验研究高氢气利用率燃料电池阳极闭口运行特性，发现阴阳极水淹导致阴阳极催化层不同程度的腐蚀。Kim^[177]和 Yang^[178]发现由于阳极水淹导致阳极燃料供应不足，也将引起阳极严重的碳腐蚀。水淹时，阴阳极参与的反应如图 6-4 所示：

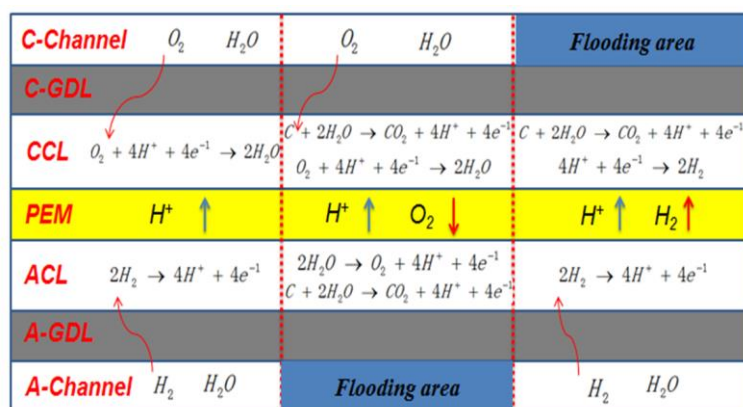
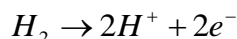
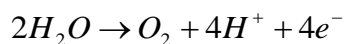


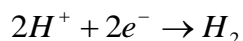
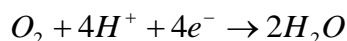
图 6-4 电池发生水淹时，碳反应过程

阳极水淹时：





阴极水淹时:



6.3 碳腐蚀模拟研究

6.3.1 数学模型

由于流道长度远大于质子交换膜厚度，燃料电池模型可以简化成沿反应气体流动方向的一维数学模型^[173]，其模型示意图如图 6-5 所示。模型左侧区域为电池正常运行区域，阳极氢气发生氧化反应，阴极氧气发生还原反应；模型右侧区域为电池发生碳氧化区域，图中为电池内可能发生的反应。电极水淹时阳极的析氧反应和阴极的析氢反应没有包括，因为析氢和析氧反应与电池本身的反应互为逆反应，产生的电流抵消电池发电过程的部分电流，只用在电池反应里考虑即可。具体的反应与电池运行工况相关。

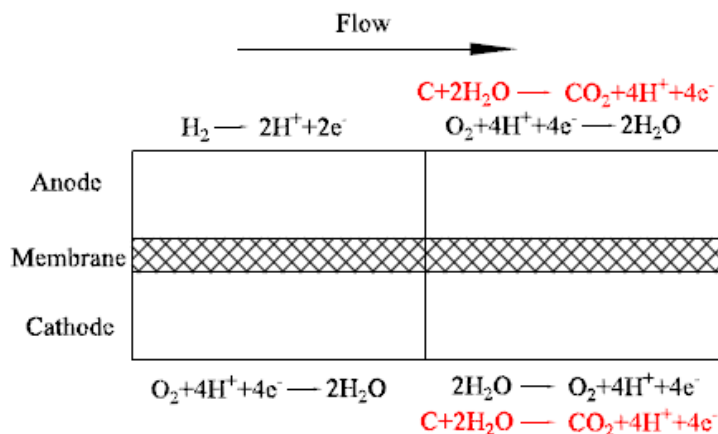


图 6-5 燃料电池一维简化模型

6.3.2 控制方程

电荷守恒方程^[173]:

$$\frac{kd_m}{F} \frac{d^2\Phi}{dx^2} + R_{an} + R_{cat} = 0 \quad (6-1)$$

其中, k 为质子交换膜的电导率, d_m 为质子交换膜的厚度, F 为法拉第常数, Φ 为膜相电势, R_{an} 和 R_{cat} 分别为阳极和阴极的电流密度。

静电流密度与交换电流密度的关系如下:

$$i = i_0 LA \left(\frac{P_r}{P_r^*} \right) \exp\left(-\frac{E_c}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{ref}}\right)\right) \quad (6-2)$$

其中, i_0 为交换电流密度, 交换电流密度与催化剂的担载量和催化剂的比表面积有关。

L_{pt} 和 A_{pt} 分别为电极上 Pt 的担载量和 Pt 的比表面积, L_C 和 A_C 分别为电极上 C 的担载量和 C 的比表面积。 P_r 和 P_r^* 为反应物分压和参考压力, T 和 T_{ref} 为反应温度和参考温度。 E_c 为活化能, R 为气体常数。从方程 6-2 可以看出, 静电流密度与 Pt 的担载量及 Pt 的比表面积成正比。电池内如果发生碳载体的腐蚀, 高度分散的 Pt 金属粒子会发生团聚或流失, 会造成 Pt 载量下降和比表面积的下降, 从而造成电池电化学性能降低。

根据巴尔特—沃尔默方程, 极化电势与电流的关系如下^[25]:

$$i = i_0 \left[\frac{C_R^*}{C_R^{0*}} \exp\left(\frac{\alpha n F \eta_{act}}{RT}\right) - \frac{C_P^*}{C_P^{0*}} \exp\left(\frac{-(1-\alpha) n F \eta_{act}}{RT}\right) \right] \quad (6-3)$$

结合上述两式, 阴阳极的静电流密度计算如下:

$$\begin{aligned} R_{an} = & \frac{i_{0,H2} L_{pt} A_{pt}}{n_{H2} F} \frac{P_{H2}}{P_{H2}^*} \exp\left\{\frac{\alpha_{H2} n_{H2} F}{RT} (V_m^a - \Phi - V_{H2}^{eq})\right\} \\ & - \frac{i_{0,O2} L_{pt} A_{pt}}{n_{O2} F} \frac{P_{O2}}{P_{O2}^*} \exp\left\{-\frac{(1-\alpha_{O2}) n_{O2} F}{RT} (V_m^a - \Phi - V_{O2}^{eq})\right\} \\ & + \frac{i_{0,C} L_C A_C}{n_C F} \left(\exp\left\{\frac{\alpha_C n_C F}{RT} (V_m^a - \Phi - V_C^{eq})\right\}\right) \end{aligned} \quad (6-4)$$

$$\begin{aligned}
 R_{\text{cat}} = & \frac{i_{0,\text{O}_2} L_{\text{pt}} A_{\text{pt}}}{n_{\text{O}_2} F} \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^*} \exp\left\{ \frac{\alpha_{\text{O}_2} n_{\text{O}_2} F}{RT} (V_{\text{m}}^{\text{c}} - \Phi - V_{\text{O}_2}^{\text{eq}}) \right\} \right. \\
 & - \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2}^*} \exp\left\{ -\frac{(1-\alpha_{\text{O}_2}) n_{\text{O}_2} F}{RT} (V_{\text{m}}^{\text{c}} - \Phi - V_{\text{O}_2}^{\text{eq}}) \right\} \Big) \\
 & + \frac{i_{0,\text{O}_2} L_{\text{c}} A_{\text{c}}}{n_{\text{c}} F} \left(\exp\left\{ \frac{\alpha_{\text{c}} n_{\text{c}} F}{RT} (V_{\text{m}}^{\text{c}} - \Phi - V_{\text{c}}^{\text{eq}}) \right\} \right)
 \end{aligned} \tag{6-5}$$

其中， α 为电荷传输系数， n 为转移电子数， V_{m} 为固相电势，上标 a 和 c 分别表示阳极和阴极， V^{eq} 为平衡电势。

6.3.3 边界条件

边界条件：

$$x=0, \quad \frac{d\Phi}{dx} = 0; \quad x=L, \quad \frac{d\Phi}{dx} = 0$$

具体参数设置和膜电极的物性参数如下表 6-1 和表 6-2：

表 6-1 参数设置

	碳反应	氢反应	氧反应
平衡电势 (V)	0.5	0.0	1.23
交换电流密度 (A/cm ²)	6.06×10 ⁻¹⁹	1.0×10 ⁻³	1.0×10 ⁻⁹
电荷传输系数	0.25	1.0	0.75
转移电子数	4	2	4

表 6-2 膜电极的物性参数

参数	数值	参数	数值
阳极固相电势 (V)	0	电极 C 比表面积 (cm ² /g)	6×10 ⁶
阴极固相电势 (V)	0.85	膜厚度 (μm)	15
电极 Pt 担载量 (g/cm ²)	4×10 ⁻⁴	电导率 (S/cm)	0.1
电极 Pt 比表面积 (cm ² /g)	6×10 ⁵	温度 (K)	338
电极 C 担载量 (g/cm ²)	4×10 ⁻⁴	压力 (Pa)	101315

6.3.4 结果与讨论

6.3.4.1 电池正常运行

电池正常运行时，阳极侧发生氢气的氧化反应，阴极侧发生氧气的还原反应。阳极侧氢气分压为 1，氧气分压为 0，同时阴极侧氧气分压为 1，即

$$\text{阳极侧 } \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2}^*} = 1, \quad \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2}^*} = 0$$

$$\text{阴极侧 } \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^*} = 0, \quad \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2}^*} = 1$$

根据计算得出： $\Phi \approx 0.0142\text{V}$ ，即 $V_m^a - \Phi \approx 0\text{V}$ 以及 $V_m^c - \Phi \approx 0.85\text{V}$ ，阳极电势和阴极电势与阴阳极固相电势几乎相等。

正常运行时，阴极电势高于碳水反应的理论电动势 0.207 V，电池阴极可能发生腐蚀，而阳极电势远低于 0.207 V，电池阳极处于稳定状态。

6.3.4.2 电池阳极饥饿

电池阳极饥饿，即氢气的供给不充足，常发生在电池的启动或关机过程。以电池启动过程为例：在流道上游部分，氢气的供给使流道原来存在的空气排出流道外；而流道的下游方向，氢气尚未到达，流道中仍充满空气。这样一来，流道可以分成两部分：富氢区域和饥饿区域。富氢区域的计算同电池正常运行过程，饥饿区域阳极侧氢气的分压为 0，而氧气的分压为 1，即

饥饿区域：

$$\text{阳极侧 } \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2}^*} = 0, \quad \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2}^*} = 1$$

$$\text{阴极侧 } \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^*} = 1, \quad \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2}^*} = 1$$

根据计算得出： $\Phi \approx -0.593\text{V}$ ，即 $V_m^a - \Phi \approx 0.593\text{V}$ 以及 $V_m^c - \Phi \approx 1.44\text{V}$ ，阳极电势

和阴极电势均有较大幅度的提高。阳极电势大于 0.207 V，阳极开始发生碳腐蚀；而阴极电势高达 1.44 V，阴极碳腐蚀在高电势下加剧^[138]。

6.3.4.3 电池阳极水淹

电池运行过程中，阳极采用纯氢气，一般为闭口系统，如不采用脉冲排水、流场设计不合理或是工作电流密度过高，阳极水淹不可避免。此外，电池阴极发生水淹时，过剩的水分会通过质子交换膜扩散至阳极，也会引起阳极水淹。水淹区域，阳极氧气的分压为 0，氢气的分压随着水淹程度取值不同。

阳极流道完全水淹时：

$$\text{阳极侧 } \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2}^*} = 0, \quad \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2}^*} = 0$$

$$\text{阴极侧 } \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^*} = 1, \quad \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2}^*} = 1$$

根据计算得出： $\Phi \approx -0.29\text{V}$ ，即 $V_m^a - \Phi \approx 0.29\text{V}$ 以及 $V_m^c - \Phi \approx 1.14\text{V}$ 。同电池饥饿类似，阳极电势大于 0.207 V，阳极开始发生腐蚀，阴极腐蚀加剧。

部分水淹时，令 $\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2}^*} = a$ ，阳极电流密度表达式如下：

$$\begin{aligned} R_{am} = & \frac{i_{0,\text{H}_2} L_{\text{pt}} A_{\text{pt}}}{n_{\text{H}_2} F} \cdot a \cdot \exp\left\{\frac{\alpha_{\text{H}_2} n_{\text{H}_2} F}{RT} (V_m^a - \Phi - V_{\text{H}_2}^{\text{eq}})\right\} \\ & + \frac{i_{0,\text{C}} L_{\text{C}} A_{\text{C}}}{n_{\text{C}} F} (\exp\left\{\frac{\alpha_{\text{C}} n_{\text{C}} F}{RT} (V_m^a - \Phi - V_{\text{C}}^{\text{eq}})\right\}) \\ & + \frac{i_{0,\text{C}} L_{\text{C}} A_{\text{C}}}{n_{\text{C}} F} (\exp\left\{\frac{\alpha_{\text{C}} n_{\text{C}} F}{RT} (V_m^c - \Phi - V_{\text{C}}^{\text{eq}})\right\}) \end{aligned}$$

图 6-6 为膜相电势随氢气的分压变化曲线。随着氢气分压的减小，膜相电势呈下降趋势。膜相电势减小，阳极电势和阴极电势相应增大，电池碳腐蚀反应加剧。氢气分压从 0.1 减小至接近 0 时，膜相电势从 -0.00816 V 减小至 -0.291 V。改进流道结构设计，加强流道的排水，降低流道水淹面积，是抑制电池碳腐蚀的有效途径。

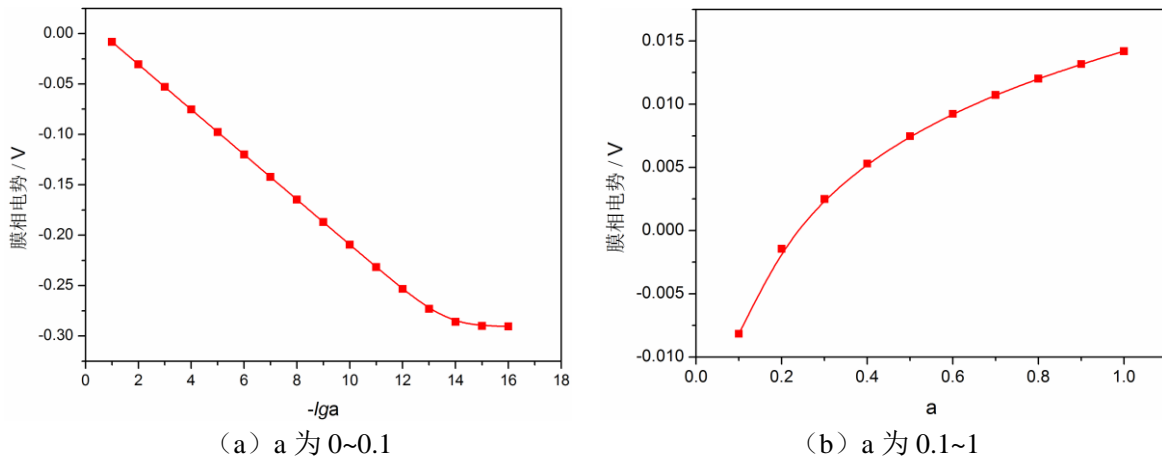


图 6-6 膜相电势随氢气的分压变化曲线

6.3.4.4 电池阴极水淹

氢氧燃料电池，流道中由参与化学反应的氧气形成的微弱流动，无法克服壁面对液滴的附着力，大大增加了电池积水的几率。电池阴极水淹时，令 $\frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^*} = b$ ，阴极电

流密度表达式如下：

$$R_{cat} = \frac{i_{0,O_2} L_{pt} A_{pt}}{n_{O_2} F} \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^*} \exp\left\{ \frac{\alpha_{O_2} n_{O_2} F}{RT} (V_m^c - \Phi - V_{O_2}^{eq}) \right\} - b \cdot \exp\left\{ -\frac{(1 - \alpha_{O_2}) n_{O_2} F}{RT} (V_m^c - \Phi - V_{O_2}^{eq}) \right\} \right) + \frac{i_{0,C} L_C A_C}{n_C F} \left(\exp\left\{ \frac{\alpha_C n_C F}{RT} (V_m^c - \Phi - V_C^{eq}) \right\} \right)$$

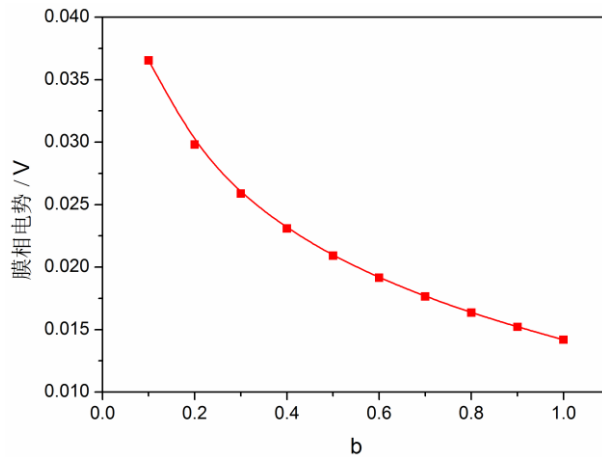


图 6-7 膜相电势随氧气的分压变化曲线

图 6-7 为膜相电势随氧气的分压变化曲线。与阳极水淹相反，随着氧气分压的减小，膜相电势呈上升趋势。膜相电势增大且数值为正值，阳极电势和阴极电势相应减小。这说明阴极水淹时，阴阳极碳腐蚀的几率下降。但水淹影响反应气体的传输，对电池性能产生不良影响。

6.4 碳反应速率分析

6.4.1 反应平衡常数

对于任何一个化学反应，平衡常数可以用来衡量反应进行的程度。平衡常数越大，反应进行得越完全。理想气体标准平衡常数，即平衡时，系统中产物分压之乘积与反应物分压之乘积的比值。化学反应一般式： $aA + bB \rightarrow lL + mM$ ，其平衡常数为

$$K^\ominus = \left[\frac{\left(\frac{P_L}{P^\ominus}\right)^l \left(\frac{P_M}{P^\ominus}\right)^m}{\left(\frac{P_A}{P^\ominus}\right)^a \left(\frac{P_B}{P^\ominus}\right)^b} \right]_{(\text{平衡})} \quad (6-6)$$

标准的化学平衡常数与反应标准的吉布斯自由能变化相关，其关系式如下^[174]：

$$\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{T} = -R \ln K^\ominus \quad (6-7)$$

其中， K^\ominus 为化学反应的标准平衡常数， $\Delta_r G_m^\ominus$ 为标准的吉布斯自由能变化， R 为气体常数， T 为反应温度（标准情况下， $T = 298.15\text{K}$ ）。

上式定压下对 T 求偏微商，并将吉布斯—亥姆霍兹方程代入，得到标准平衡常数只是温度的函数，即

$$\frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} \quad (6-8)$$

温度变化不大时， $\Delta_r H_m^\ominus$ 为常数，则由 298.15 K 的标准平衡参数可求出不同温度下的平衡参数。

$$\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (6-9)$$

6.4.2 电池碳腐蚀平衡常数

针对碳腐蚀反应，令参与反应的水蒸气物质的量为 $a \text{ mol s}^{-1}$ ，平衡时反应产生 CO_2 为 $x \text{ mol s}^{-1}$ ，总质量流量 $n_0 \text{ mol s}^{-1}$ （包括未反应的氮气和氧气），则反应的平衡常数 K^\ominus 为：

$$K^\ominus = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) = \frac{(p_{\text{CO}_2}/p_0)(p_{\text{H}_2}/p_0)^2}{(p_{\text{H}_2\text{O}}/p_0)^2} = \frac{(x/n_0)(2x/n_0)^2}{[(a-2x)/n_0]^2} \quad (6-10)$$

其中， ΔG 为反应的吉布斯自由能变化， p_{CO_2} 、 p_{H_2} 、 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 p_0 分别为对应的 CO_2 ， H_2 ， H_2O 的分压力以及电池工作压力。

由于碳腐蚀反应是由电池反应产生大量高温水蒸气和液态水诱发的，即将电池内发生反应后的水蒸气含量作为碳腐蚀反应物的含量。水蒸气的摩尔流量可表示为，

$$a = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{(p_0 - p_{\text{H}_2\text{O}})} n_0 = \frac{RH \cdot p_{\text{sat,H}_2\text{O}}}{(p_0 - p_{\text{H}_2\text{O}})} n_0 \quad (6-11)$$

$$n_0 = (4.76\lambda - 1) \frac{I}{4F} \quad (6-12)$$

其中， RH 为水蒸气的相对湿度， $p_{\text{sat,H}_2\text{O}}$ 为饱和水蒸气压， λ 为过量系数， I 为工作电流， F 为法拉第常数。将水蒸气的物质的量代入平衡常数计算公式，由于反应平衡时总流量远大于碳反应流量，则

$$K^\ominus = \frac{(x/n_0)(2x/n_0)^2}{[(a-2x)/n_0]^2} = \frac{4x^3}{(a-2x)^2 \cdot n_0} \approx \frac{4x^3}{n_0 a^2} \quad (6-13)$$

从而碳腐蚀速率可用如下公式表示：

$$x = \left[\frac{n_0 a^2}{4} \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \right]^{1/3} \quad (6-14)$$

6.4.3 碳腐蚀速率

根据碳腐蚀速率计算公式可知，碳腐蚀速率与反应温度，水蒸气流量、过量系数和工作电流相关。计算时，工作电流 I 取值 300 A。

6.4.3.1 压力对碳腐蚀速率的影响

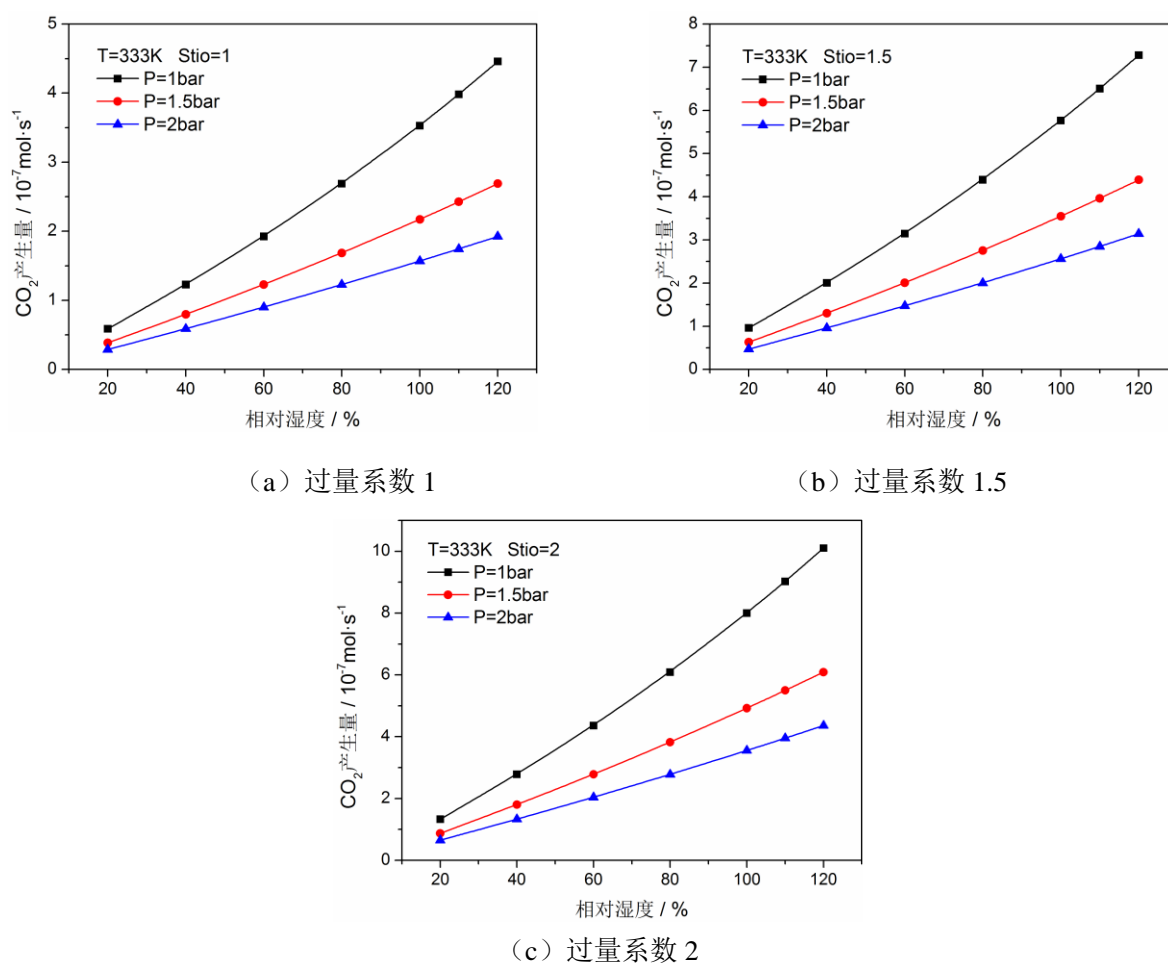


图 6-8 不同压力下， CO_2 产生量与相对湿度的关系

图 6-8 为工作温度 333 K 时，不同压力下，碳腐蚀反应 CO_2 产生量随阴极出口空气相对湿度的变化曲线。随着相对湿度的增大，反应物水蒸气浓度增大，促使反应平衡常数增大，反应平衡向产生 CO_2 的方向移动， CO_2 产生量增大。且相对湿度越大，曲线曲率增大，即 CO_2 的产生量增长越快。而相对湿度一定时，随着操作压力的升高， CO_2 的产生量减小。这是由于提高操作压力，水蒸气的分压减小，反应受到抑制。同时，操作压力的提升，可以提高电池的性能。因此，提升操作压力，是减轻燃料电池

碳腐蚀的有效途径之一。此外，不同过量系数下， CO_2 产生量的变化规律一致。过量系数增大，反应物水蒸气量增大， CO_2 产生量增大，即图 6-8 (a)、(b)、(c) 的纵坐标取值范围增大。

6.4.3.2 温度对碳腐蚀速率的影响

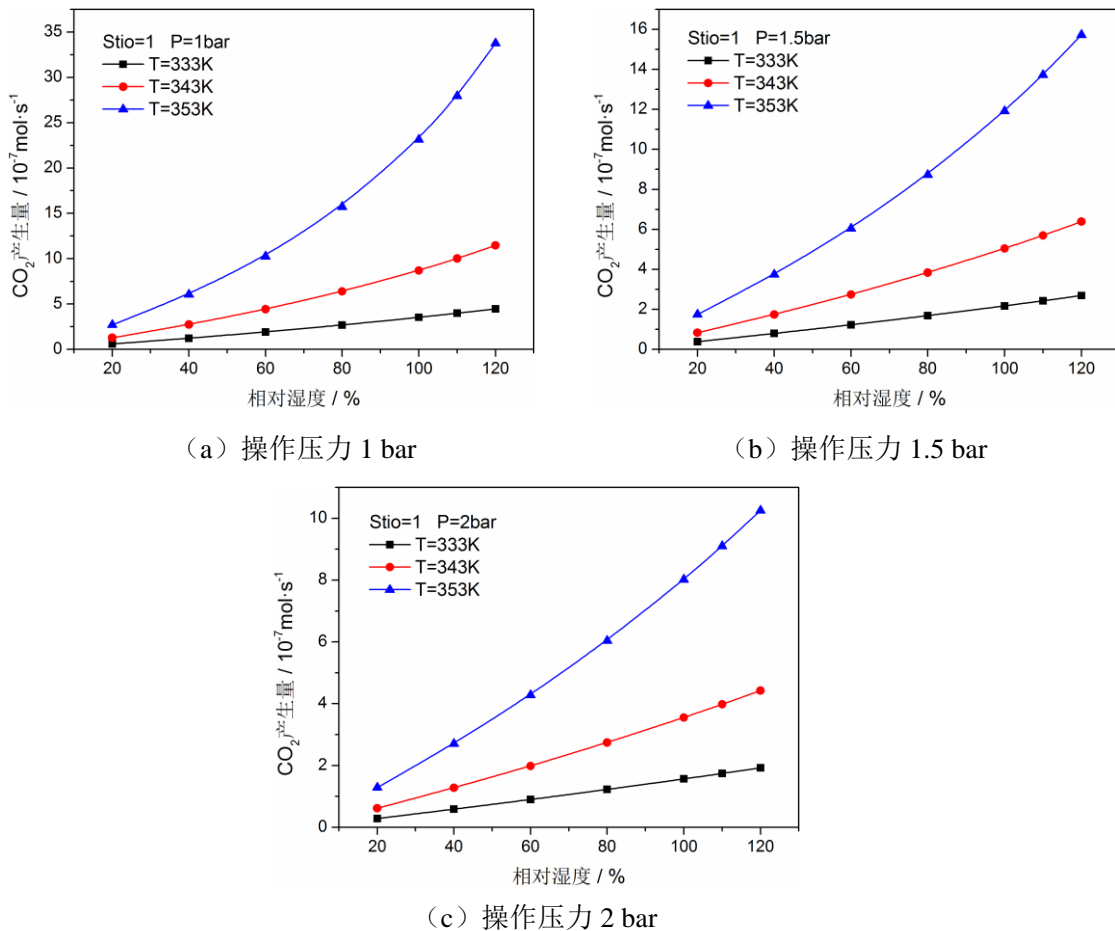


图 6-9 不同温度下， CO_2 与相对湿度的关系（过量系数为 1）

图 6-9 为过量系数为 1 时，不同温度下，碳腐蚀反应 CO_2 产生量随阴极出口空气相对湿度的变化曲线。相对湿度一定时，随着操作温度的升高， CO_2 的产生量增大。温度升高，根据平衡常数与温度关系，反应平衡常数增大，碳腐蚀愈加严重，产物 CO_2 量增大。而随着相对湿度增大， CO_2 的增长率的增大较图 6-8 更为显著。此外，随着操作压力的增大，碳腐蚀有所抑制，产物 CO_2 量有着明显的减少。操作压力为 1 bar 时， CO_2 的物质的量高达 $3.5 \times 10^6 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ；而操作压力为 2 bar 时， CO_2 的物质的

量减少至 $1.05 \times 10^{-6} \text{ mol s}^{-1}$ 。

6.4.3.3 过量系数对碳腐蚀速率的影响

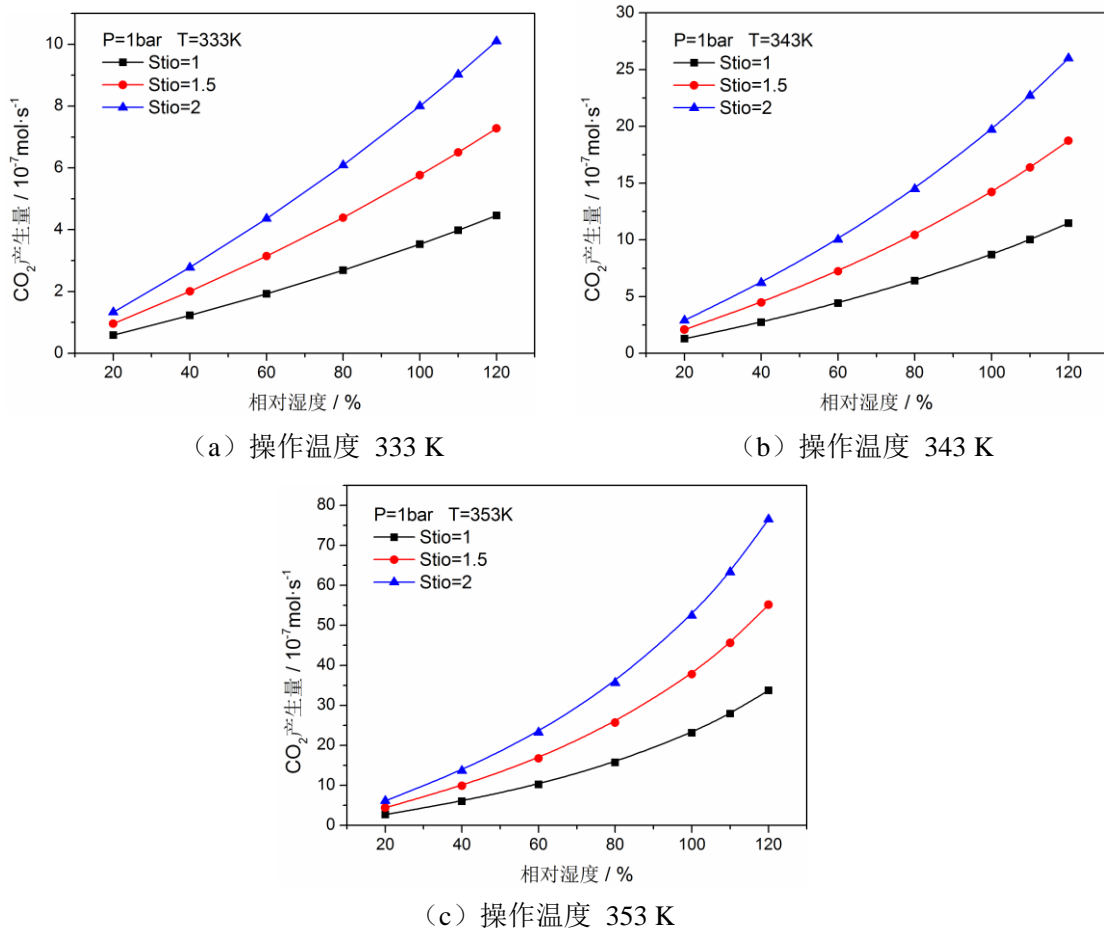


图 6-10 不同过量系数， CO_2 与相对湿度的关系 ($P=1 \text{ bar}$)

图 6-10 为操作压力 1 bar 时，不同过量系数下，碳腐蚀反应 CO_2 产生量随阴极出口空气相对湿度的变化曲线。与图 6-8 和图 6-9 类似，随着相对湿度的增大， CO_2 产生量随之增大。而随着过量系数增大， CO_2 产生量也随之增大，但两者之间不是线性关系。过量系数由 1 增大到 2 时， CO_2 产量的增长略大于 2。这是由于在温度一定情况下，碳腐蚀系统中水蒸气的物质的量与过量系数的比例关系是 $4.76\lambda - 1$ ，水蒸气的物质的量增大倍数大于过量系数增大倍数。此外，温度的升高有利于化学反应的进行， CO_2 的产生量增加。

6.4.3.4 过量系数和压力对碳腐蚀速率的影响

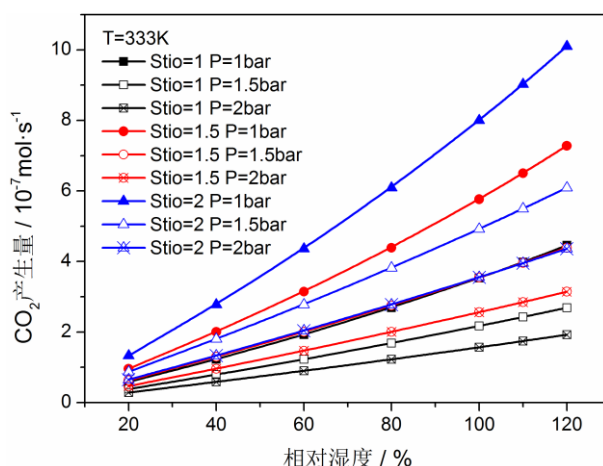


图 6-11 333 K 时，CO₂ 与相对湿度的关系 (P=1 bar)

图 6-11 为 333 K 时，碳腐蚀反应 CO₂ 产生量随阴极出口空气相对湿度的变化曲线。从图上明显看出，过量系数为 1 以及操作压力为 2 bar 时，CO₂ 的产生量最小；而过量系数为 2 以及操作压力为 1 bar 时，CO₂ 的产生量最大。随着相对湿度的增大，CO₂ 产量的最大值与最小值之差也随之增大。这说明提高系统压力，减小反应气体的过量系数以及降低电池内气体的相对湿度，能有效减缓电池的碳腐蚀反应。

6.4.3.5 结果验证

Takeuchi^[145]通过实验和模拟，研究正常运行时电池的碳腐蚀情况，得到电池的碳腐蚀速率与电池电压、工作电流密度、相对湿度、交换电流密度、质子交换膜厚度等参数有关。根据温度 353 K 时，碳腐蚀速率与相对湿度的关系，通过曲线拟合得到碳腐蚀速率 C 和相对湿度百分数 RH 的关系如下：

$$\lg C = 0.0088RH - 3.70 \quad (6-15)$$

根据尾气流量，将文献^[145]中碳腐蚀速率由 wt.%/hr 换算成 mol s⁻¹。比较 T=353 K 时，相对湿度从 40% 增长到 100%，根据平衡常数计算得出的碳腐蚀速率与文献^[145]拟合得到的碳腐蚀速率，可以发现两者变化趋势一致，如图 6-12 所示。随着相对湿度的增加，碳腐蚀速率增大，且碳腐蚀速率维持在 10⁻⁶ mol s⁻¹ 附近。这证实根据平衡常

数计算碳腐蚀速率有一定的指导意义，温度、相对湿度以及压力对碳腐蚀速率的影响规律为有效避免碳腐蚀提供依据。

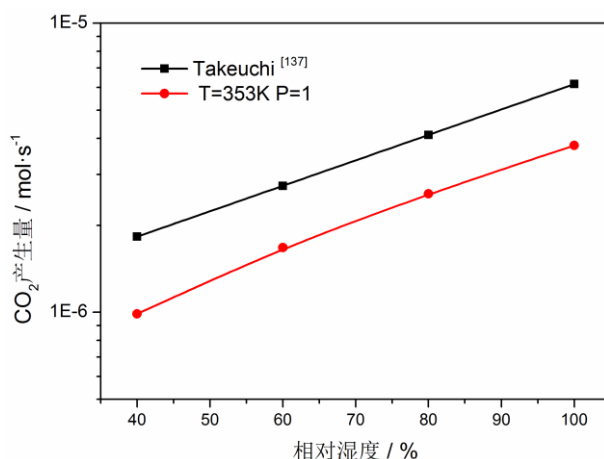


图 6-12 碳腐蚀速率比较

6.5 本章小结

本章通过腐蚀电位计算，得到不同工况下电势特性，并从热力学角度分析电池碳腐蚀反应机理，研究影响碳腐蚀速率的因素。主要结论如下：

(1) 电池正常运行时，电池的阴阳极电势较阴阳极固相电势变化较小，电池阴极存在碳腐蚀可能，但阳极维持稳定；

(2) 电池启动或停机过程中，阳极“饥饿”会造成电池的阴阳极电势明显升高，阴阳极均有碳腐蚀的可能性，且阴极的碳腐蚀尤为严重，优化电池启停方案，改进流场设计，避免电池内出现局部缺氧十分必要；

(3) 电池阳极水淹时，类似于阳极“饥饿”，电池的碳腐蚀较正常运行严重；电池阴极水淹时，碳腐蚀几率有所降低，但是输出电压大幅降低，电池性能下降。良好的水管理，是减少碳腐蚀，提高电池性能的关键；

(4) 根据平衡常数计算，降低工作温度、提高系统压力，减小反应气体的过量系数以及降低反应气体相对湿度能有效减缓电池的碳腐蚀反应速率，良好的水热管理对控制碳腐蚀速率非常重要。

7 总结和展望

7.1 全文总结

本文基于强化传质理论，采用数值模拟与和实验相结合，研究了燃料电池流场优化以及水热管理，其主要结论如下：

(1) 研究流道加凸台对电池性能的影响。通过模拟单流道加凸台，得到加凸台能有效强化反应气体质量传输，是电池性能提升的一种有效方法；矩形凸台较半圆形凸台，性能提升更为显著，但压降也随之增大。而通过对五种不同极板结构的单电池进行研究，可知阴极流道加凸台比阳极流道加凸台对电池的性能影响更大。无论是单流道还是单电池，反应气体对流传质中速度矢量和浓度梯度之间的夹角越小，电池性能越优。有效传质系数可以用来衡量电池的传质能力，作为电池结构优化的标准。

(2) 研究电池的温度分布特性和热平衡。电池的温度分布特性，电池反应气体的出口温度受冷却水温度控制，对电池整体温度影响不大，阴阳极出口温度的高低受电流密度的影响较大；且阴极质子交换膜与催化层界面、催化层与扩散层界面温度均高于阳极各界面温度；高电流密度，高相对湿度工况下，电池内会出现局部温度过高，需通过降低冷却水入口温度来使电池维持在合理工作温度范围内。同时，结合实验，研究反应过程中水-水蒸气相变对电池堆热平衡的影响。实验研究验证了相变热量对电堆热平衡的影响不可以忽略；电池加热过程中，可以通过提高冷却水流量来提升对流换热热量；而在冷却过程中，电池产热量可以完全被冷却水带走，电池的热平衡系数可达到 1.0。此外，电堆比热容可作为系统热平衡的新准则，同时也可用来验证实验数据的准确性。

(3) 研究不同流道模型，液态水传输特性。开口系统中，不考虑相变时，入口空气流速越大，剪切力越大，液滴移除的速度越快，且疏水流道更有利于系统的排水；而考虑相变的情况下，疏水流道的液滴悬浮于流道中，亲水流道液滴覆盖在流道底面，亲水性流道液态水运动速度较快。闭口系统中，采用渐变接触角流道，液滴可以不依

靠外力，在初始动能和表面能的作用下自发地脱离流道。相对于传统流道，变接触角流道有利于液态水的移除，缩短了流道内液体运动时间。阴极脉冲吹扫可以有效移除入口区域的水分，且电池电压、阴极流道水含量对脉冲吹扫即时响应，其余区域参数有一定延迟。不同吹扫时间，电池的动态排水特性基本相同。

(4) 从三维流道流动特性与水传输特性着手，研究三维单流道电池和三维流道电池的运行特性。三维流道可以提升电池内气体流速，且部分液态水可以通过水流道排出，水流道移除的液态水量随气体入口流速的增大而增大，这对避免流道内发生“水堵”、“水淹”有积极作用。三维单流道电池和三维流道电池的研究表明，阴极采用三维流道，可以有效强化反应气体的质量传输，增强电化学反应程度，提升电池性能。同常规直流道相比，三维流道阴极流道有效传质系数增大，并且流道平均协同角减小。

(5) 通过建立一维模型，模拟计算电池的电位，分析电池在不同运行工况下的电势特性。参考腐蚀电势，得到电池正常运行时，电池阴极存在碳腐蚀可能；阳极饥饿或水淹时，阴阳极均有碳腐蚀的可能性，阴极腐蚀加剧；阴极发生水淹时，碳腐蚀几率有所降低，但是电池性能大幅下降。并从热力学角度分析电池碳腐蚀反应机理，即电压高于 0.163 V 时，碳水反应理论上开始发生，电池出现碳腐蚀现象。根据化学平衡常数计算，得到提高系统压力，减小反应气体的过量系数以及降低反应气体相对湿度能有效减缓电池的碳腐蚀反应速率。

7.2 主要创新点

本文的创新点主要包括以下几个方面：

(1) 结合场协同原理，提出燃料电池有效传质系数，采用对流传质中速度矢量和浓度梯度之间的协同角和有效传质系数评价电池流道结构的优越性；

(2) 考虑电池内界面温度和反应气体出口温度的分布规律，采用热阻网络分析验证电池的温度分布和热量传输特性。并通过理论分析和实验验证相结合，得到相变热量对电池热平衡的影响，指导冷却系统的设计。同时提出电堆比热容概念，作为系统热平衡的新准则，且可用来验证实验数据的准确性；

(3) 通过模拟研究渐变接触角优化表面对电池液态水移除的影响，并对液滴在优化流道中的运动特性进行定量分析；

(4) 提出新型三维流道结构，将传质强化和优化排水相结合，实现电池运行过程中的性能提升和“水气分离”。

7.3 研究展望

本文对燃料电池强化传质、温度分布及热平衡、液滴运动特性及脉冲吹扫、碳腐蚀和三维流场进行了研究，工作中有很多方面不完善，需进一步改善。

(1) 根据单电池内部的温度分布特性，设计冷却水系统，并结合模拟计算，优化冷却水分配，包括冷却水流量，温度等；

(2) 结合电池的控制策略，优化脉冲吹扫的周期和吹扫持续时间，进一步研究脉冲进气方式对电池性能的影响；

(3) 通过组装可视化燃料电池，研究电池运行过程中，电池工作温度，操作压力，相对湿度等与碳腐蚀之间的关系；

(4) 建立三维流道全电池模型，对其性能进行数值模拟研究，并结合优化算法，优化流场结构。

致谢

本论文是在导师刘志春教授的悉心指导下完成的。刘志春老师渊博的学识，勤勉敬业的精神，谦逊豁达的为人，使我受益匪浅、终生难忘。科研上，刘老师兢兢业业，以身作则，以极大的耐心和责任心，对我提出指导意见并帮助我解决科研难题；生活上，刘老师平易近人，对我也提供了许多帮助。在此，向刘老师致以崇高的敬意和诚挚的谢意。

特别感谢刘伟老师和涂正凯老师。刘伟老师，严谨的工作态度，对科研的热情，高尚的人格魅力，深深影响着我。在刘伟老师课题组，是人生一大幸事。涂正凯老师，治学严谨，视野开阔，精益求精的工作作风令人钦佩。同时，涂老师在我的研究中给予耐心的指导和支持。在此向他们表示衷心的感谢。

感谢课题组杨金国老师，王英双老师，他们在实验和生活中给予我极大的帮助。感谢范爱武老师、杨昆老师，黄晓明老师，单峰老师，袁芳老师，隆瑞老师在例会中给我提出的宝贵意见，让我不断进步。

感谢热科学与工程实验室同窗好友给我的帮助和支持。感谢裴后昌博士在燃料电池专业知识方面的指导，感谢师弟曾祥兵在实验台搭建上的帮助。汪冬冬、邹毅、邱子朝、刘帆、葛亚、王敬韬、周萍、何松、赵靖、王思、余颖、涂润春、田巍、胡汉林、孙鹤楠、张雅娴、王世成、徐晨怡、李骥、郭剑、贾晖、陈彬彬、张晓屿、马雷、刘家驹、杨杰、包子佳、李林、潘瑶、江驰、杨瑞琦、李佳玉、舒良锁、郑年本、王俊博、廖全文、戴东东、刘鹏、李保德、王新婷、辛凤、张轩翊、高山、肖辉、王一帆、赖孝天、梁运民、吕金艺、董志敏、蔡根春，与你们共同学习，共同生活的日子永生难忘。在此祝愿我们课题组乘风破浪，再书华章。

特别感谢我的父母，他们勤劳朴实，默默付出，给予我极大的支持和鼓励。感谢我的爱人桂颖，在我遇到困难和挫折时，鼓励我，关心我，陪我一起度过难关。感谢公公、婆婆背后的支持。同时，也要感谢我的女儿，给我生活带来了的欢乐。我还要感谢所有关心我学习和成长的亲戚朋友，求学路上的每一份成长和进步都离不开他们

华中科技大学博士学位论文

的支持和鼓励。在此，祝愿他们身体健康、永远快乐！

一路走来，母校华中科技大学的一草一木，都是那样熟悉。熟悉的校园，依旧充满活力和希望。站在回忆的路口，母校优良的学习风气，严谨的科研氛围，充满魅力的校园，都让我感慨万千。美丽的华中科技大学，我把青春留在这里，你把珍贵的知识财富，成人成才的道理，脚踏实地的品质交给了我。感谢华中科技大学，祝愿母校更加繁荣昌盛！

参考文献

- [1] 庄贵阳. 节能减排与中国经济的低碳发展. 气候变化研究进展, 2008, 4(5): 303-308.
- [2] 江泽民. 对中国能源问题的思考. 中国石油企业, 2008, 30(4): 5-19.
- [3] 赵永志, 蒙波, 陈霖新, 等. 氢能源的利用现状分析. 化工进展, 2015, (09): 3248-3255.
- [4] 林才顺, 魏浩杰. 氢能利用与制氢储氢技术研究现状. 节能与环保, 2010, (2): 42-43.
- [5] 衣宝廉. 燃料电池——高效、环境友好的发电方式. 第 1 版. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [6] Wang Y, Chen K S, Mishler J, et al. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. Applied Energy, 2011, 88(4): 981-1007.
- [7] Arsalis A, Nielsen M P, Kær S K. Modeling and off-design performance of a 1 kWe HT-PEMFC (high temperature-proton exchange membrane fuel cell)-based residential micro-CHP (combined-heat-and-power) system for Danish single-family households. Energy, 2011, 36(2): 993-1002.
- [8] Djilali N. Computational modelling of polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells: Challenges and opportunities. Energy, 2007, 32(4): 269-280.
- [9] Zhang Q, Lin R, T´acher L, et al. Experimental study of variable operating parameters effects on overall PEMFC performance and spatial performance distribution. Energy, 2016, 115: 550-560.
- [10] 梁宝臣, 田建华. 质子交换膜燃料电池(PEMFC)的原理及应用. 天津理工大学学报, 2001, 17(3): 21-24.
- [11] Scott K, Shukla A K. Polymer electrolyte membrane fuel cells: Principles and advances. Reviews in Environmental Science and Bio/technology, 2004, 3(3): 273-280.
-

- [12] 梁灵威, 方伟强, 万珍平, 等. 微小型质子交换膜燃料电池性能测试分析. 电源技术, 2013, 37(1): 16-18.
- [13] Appleby A J. From Sir William Grove to today: fuel cells and the future. *Journal of Power Sources*, 1990, 29(1-2): 3-11.
- [14] Mond L, Langer C. A new form of gas battery. *Proceedings of the Royal Society of London*, 1889, 46: 296-304.
- [15] Hammerschmidt A. Fuel cell propulsion of submarines. In: *Advanced Naval Propulsion Symposium 2006*. USA: 2006.
- [16] 崔淑娟. 燃料电池电动汽车的能源问题. *城市车辆*, 2009, (1): 45-46.
- [17] 李忠东. 丰田 Mirai 氢燃料电池车续航 502km. *汽车与配件*, 2015, (32): 43-45
- [18] 崔东周, 肖金生, 潘牧, 等. 质子交换膜燃料电池水、热、气管理. *电池*, 2004, 34(5): 373-375.
- [19] Kanani H, Shams M, Hasheminasab M, et al. Model development and optimization of operating conditions to maximize PEMFC performance by response surface methodology. *Energy Conversion and Management*, 2015, 93: 9-22.
- [20] Avril S, Arnaud G, Florentin A, et al. Multi-objective optimization of batteries and hydrogen storage technologies for remote photovoltaic systems. *Energy*, 2010, 35(12): 5300-5308.
- [21] Yang W J, Wang H Y, Lee D H, et al. Channel geometry optimization of a polymer electrolyte membrane fuel cell using genetic algorithm. *Applied Energy*, 2015, 146: 1-10.
- [22] Su A, Ferng Y M, Shih J C. CFD investigating the effects of different operating conditions on the performance and the characteristics of a high-temperature PEMFC. *Energy*, 2010, 35(1): 16-27.
- [23] Perng S W, Wu H W, Wang R H. Effect of modified flow field on non-isothermal transport characteristics and cell performance of a PEMFC. *Energy Conversion and Management*, 2014, 80(80): 87-96.
-

- [24] Chen B, Wang J, Yang T, et al. Carbon corrosion and performance degradation mechanism in a proton exchange membrane fuel cell with dead-ended anode and cathode. *Energy*, 2016, 106: 54-62.
- [25] Spiegel C. PEM fuel cell modeling and simulation Using Matlab. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 110(2): 567-571.
- [26] Manso A P, Marzo F F, Barranco J, et al. Influence of geometric parameters of the flow fields on the performance of a PEM fuel cell. A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(20): 15256-15287.
- [27] Shimpalee S, Greenway S, Van Zee J W. The impact of channel path length on PEMFC flow-field design. *Journal of Power Sources*, 2006, 160(1): 398-406.
- [28] Yoon Y G, Lee W Y, Park G G, et al. Effects of channel and rib widths of flow field plates on the performance of a PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2005, 30(12): 1363-1366.
- [29] Hu G, Fan J, Chen S, et al. Three-dimensional numerical analysis of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) with conventional and interdigitated flow fields. *Journal of Power Sources*, 2004, 136(1): 1-9.
- [30] Gamburgzev S, Appleby A J. Recent progress in performance improvement of the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). *Journal of Power Sources*, 2002, 107(1): 5-12.
- [31] 于景荣, 衣宝廉, 韩明, 等. Nafion 膜厚度对质子交换膜燃料电池性能的影响. *电源技术*, 2001, 25(6): 384-386.
- [32] Gerteisen D, Heilmann T, Ziegler C. Enhancing liquid water transport by laser perforation of a GDL in a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2008, 177(2): 348-354.
- [33] Zhou P, Wu C W. Numerical study on the compression effect of gas diffusion layer on PEMFC performance. *Journal of Power Sources*, 2007, 170(1): 93-100.
- [34] 刘福利, 辛明道. 质子交换膜燃料电池阳极内流动与传质特性模拟. *热科学与技术*, 2005, 4(3): 233-236.
-

- [35] 刘璿, 郭航, 叶芳, 等. 质子交换膜燃料电流道淹没与传质强化. 工程热物理学报, 2006, 27(s2): 53-56.
- [36] Han S H, Choi N H, Choi Y D. Simulation and experimental analysis on the performance of PEM fuel cell by the wave-like surface design at the cathode channel. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(6): 2628-2638.
- [37] Jang J Y, Cheng C H, Huang Y X. Optimal design of baffles locations with interdigitated flow channels of a centimeter-scale proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2010, 53(4): 732-743.
- [38] Liu H C, Yan W M, Soong C Y, et al. Effects of baffle-blocked flow channel on reactant transport and cell performance of a proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2005, 142(1): 125-133.
- [39] Venkatraman M, Shimpalee S, Van Zee J W, et al. Estimates of pressure gradients in PEMFC gas channels due to blockage by static liquid drops. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(13): 5522-5528.
- [40] Wang X D, Duan Y Y, Yan W M. Novel serpentine-baffle flow field design for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2007, 173(1): 210-221.
- [41] Ghanbarian A, Kermani M J. Enhancement of PEM fuel cell performance by flow channel indentation. *Energy Conversion and Management*, 2016, 110: 356-366.
- [42] Perng S W, Wu H W, Yan J. A three-dimensional numerical investigation of trapezoid baffles effect on non-isothermal reactant transport and cell net power in a PEMFC. *Applied Energy*, 2015, 143: 81-95.
- [43] Tiss F, Chouikh R, Guizani A. A numerical investigation of reactant transport in a PEM fuel cell with partially blocked gas channels. *Energy Conversion and Management*, 2014, 80(2): 32-38.
- [44] Kuo J K, Chen C K. Evaluating the enhanced performance of a novel wave-like form gas flow channel in the PEMFC using the field synergy principle. *Journal of Power Sources*, 2006, 162(2): 1122-1129.

- [45] Kuo J K, Yen T H, Chen C K. Three-dimensional numerical analysis of PEM fuel cells with straight and wave-like gas flow fields channels. *Journal of Power Sources*, 2008, 177(1): 96-103.
- [46] Kuo J K, Yen T S, Chen C K. Improvement of performance of gas flow channel in PEM fuel cells. *Energy Conversion and Management*, 2008, 49(10): 2776-2787.
- [47] Heidary H, Kermani M J, Advani S G, et al. Experimental investigation of in-line and staggered blockages in parallel flowfield channels of PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(16): 6885-6893.
- [48] Guo Z Y, Li D Y, Wang B X. A novel concept for convective heat transfer enhancement. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1998, 41(14): 2221-2225.
- [49] Chen Q, Ren J, Guo Z Y. Field synergy analysis and optimization of decontamination ventilation designs. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2008, 51(3-4): 873-881.
- [50] Berning T, Djilali N. Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a Pem fuel cell - a parametric study. *Journal of Power Sources*, 2002, 106(1): 284-294.
- [51] Kandlikar S G, Lu Z. Thermal management issues in a PEMFC stack – A brief review of current status. *Applied Thermal Engineering*, 2009, 29(7): 1276-1280.
- [52] Zhang G S, Kandlikar S G. A critical review of cooling techniques in proton exchange membrane fuel cell stacks. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(3), 2412-2429.
- [53] Sohn Y J, Park G G, Yang T H, et al. Operating characteristics of an air-cooling PEMFC for portable applications. *Journal of Power Sources*, 2005, 145(2): 604-609.
- [54] Adzakpa K P, Ramousse J, DubéY, et al. Transient air cooling thermal modeling of a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2008, 179(1): 164-176.
- [55] Wei S, Peppley B A, Karan K. An improved two-dimensional agglomerate cathode model to study the influence of catalyst layer structural parameters. *Electrochimica*
-

- Acta, 2005, 50(16–17): 3359-3374.
- [56] Kandlikar S. Microscale and macroscale aspects of water management challenges in PEM fuel cells. *Heat Transfer Engineering*, 2008, 29(7): 575-587.
- [57] Müller E A, Stefanopoulou A G. Analysis, modeling, and validation for the thermal dynamics of a polymer electrolyte membrane fuel cell system. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 2005, 3(2): 389-404.
- [58] Hakenjos A, Muentert H, Wittstadt U, et al. A PEM fuel cell for combined measurement of current and temperature distribution, and flow field flooding. *Journal of Power Sources*, 2004, 131(1–2): 213-216.
- [59] Hakenjos A, Hebling C. Spatially resolved measurement of PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2005, 145(2): 307-311.
- [60] Guo H, Wang M H, Ye F, et al. Experimental study of temperature distribution on anodic surface of MEA inside a PEMFC with parallel channels flow bed. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(17): 13155-13160.
- [61] Zhang G, Shen S, Guo L, et al. Dynamic characteristics of local current densities and temperatures in proton exchange membrane fuel cells during reactant starvations. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(2): 1884-1892.
- [62] Zhang G, Guo L, Ma L, et al. Simultaneous measurement of current and temperature distributions in a proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(11): 3597-3604.
- [63] Wang M H, Guo H, Ma C F. Temperature distribution on the MEA surface of a PEMFC with serpentine channel flow bed. *Journal of Power Sources*, 2006, 157(1): 181-187.
- [64] Pei H C, Liu Z C, Zhang H N, et al. In situ measurement of temperature distribution in proton exchange membrane fuel cell I a hydrogen–air stack. *Journal of Power Sources*, 2013, 227(227): 72-79.
- [65] 裴后昌. 质子交换膜燃料电池水热管理研究[博士学位论文]. 武汉: 华中科技大学图书馆, 2014
-

- [66] Shimpalee S, Dutta S. Numerical prediction of temperature distribution in PEM fuel cells. *Numerical Heat Transfer*, 2000, 38(2): 111-128.
- [67] Wang Y, Sohn Y J, Lee W Y, et al. Three-dimensional modeling and experimental investigation for an air-breathing polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC). *Journal of Power Sources*, 2005, 145(2): 563-571.
- [68] Cao T F, Mu Y T, Ding J, et al. Modeling the temperature distribution and performance of a PEM fuel cell with thermal contact resistance. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2015, 87(ICA): 544-556.
- [69] Cheng C H, Chang M H. Predictions of internal temperature distribution of PEMFC by non-destructive inverse method. *Journal of Power Sources*, 2005, 139(1): 115-125.
- [70] Dutta S, Shimpalee S, Van Zee J W. Three-dimensional numerical simulation of straight channel PEM fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2000, 30(2): 135-146.
- [71] Shan Y, Choe S Y. Modeling and simulation of a PEM fuel cell stack considering temperature effects. *Journal of Power Sources*, 2006, 158(1): 274-286.
- [72] Ramousse J, Lottin O, Didierjean S, et al. Heat sources in proton exchange membrane (PEM) fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2009, 192(2): 435-441.
- [73] Zong Y, Zhou B, Sobiesiak A. Water and thermal management in a single PEM fuel cell with non-uniform stack temperature. *Journal of Power Sources*, 2006, 161(1): 143-159.
- [74] Afshari E, Jazayeri S A, Barzi Y M. Effect of water phase change on temperature distribution in proton exchange membrane fuel cells. *Heat and Mass Transfer*, 2010, 46(11-12): 1295-1305.
- [75] Afshari E, Jazayeri S A. Effects of the cell thermal behavior and water phase change on a proton exchange membrane fuel cell performance. *Energy Conversion and Management*, 2010, 51(4): 655-662.
- [76] Khajeh-Hosseini-Dalasm N, Fushinobu K, Okazaki K. Phase change in the cathode side of a proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(20):

- 7003-7010.
- [77] Khajeh-Hosseini-Dalasm N, Fushinobu K, Okazaki K. Transient phase change in the cathode side of a PEM fuel cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(10): 352-352.
- [78] Jung C Y, Shim H S, Koo S M, et al. Investigations of the temperature distribution in proton exchange membrane fuel cells. *Applied Energy*, 2012, 93(5): 733-741.
- [79] Ju H, Meng H, Wang C Y. A single-phase, non-isothermal model for PEM fuel cells. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2005, 48(7): 1303-1315.
- [80] Xue X, Tang J. PEM fuel cell dynamic model with phase change effect. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 2005, 2(4): 274-283.
- [81] Lee Y, Kim Y, Jang Y, et al. Effects of external humidification on the performance of a polymer electrolyte fuel cell. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 2007, 21(12): 2188-2195.
- [82] Jung S H, Kim S L, Min S K, et al. Experimental study of gas humidification with injectors for automotive PEM fuel cell systems. *Journal of Power Sources*, 2007, 170(2): 324-333.
- [83] Sridhar P, Perumal R, Rajalakshmi N, et al. Humidification studies on polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2001, 101(1): 72-78.
- [84] Lee H K, Kim J I, Park J H, et al. A study on self-humidifying PEMFC using Pt-ZrP-Nafion composite membrane. *Electrochimica Acta*, 2004, 50(2-3): 761-768.
- [85] Yang T H, Yoon Y G, Kim C S, et al. A novel preparation method for a self-humidifying polymer electrolyte membrane. *Journal of Power Sources*, 2002, 106(1-2): 328-332.
- [86] Wang L, Xing D M, Liu Y H, et al. Pt/SiO₂ catalyst as an addition to Nafion/PTFE self-humidifying composite membrane. *Journal of Power Sources*, 2006, 161(1): 61-67.
- [87] Buechi F N, Srinivasan S. Operating proton exchange membrane fuel cells without external humidification of the reactant gases. *Journal of the Electrochemical Society*,
-

- 1997, 144(8): 2767-2772.
- [88] Casalegno A, Antonellis S D, Colombo L, et al. Design of an innovative enthalpy wheel based humidification system for polymer electrolyte fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(8): 5000-5009.
- [89] Kang S, Min K, Yu S. Two dimensional dynamic modeling of a shell-and-tube water-to-gas membrane humidifier for proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(4): 1727-1741.
- [90] Huizing R, Fowler M, Mérida W, et al. Design methodology for membrane-based plate-and-frame fuel cell humidifiers. *Journal of Power Sources*, 2008, 180(1): 265-275.
- [91] Cave P, Mérida W. Water flux in membrane fuel cell humidifiers: Flow rate and channel location effects. *Journal of Power Sources*, 2007, 175(1): 408-418.
- [92] Lv W Z, Liu Z X, Wang C, et al. Proton exchange membrane fuel cell with humidifying zone. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2010, 18(5): 856-862.
- [93] Tu Z K, Zhang H N, Luo Z P, et al. Evaluation of 5 kW proton exchange membrane fuel cell stack operated at 95 °C under ambient pressure. *Journal of Power Sources*, 2013, 222(222): 277-281.
- [94] Liu F Q, Yi B L, Xing D M, et al. Development of novel self-humidifying composite membranes for fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2003, 124(1): 81-89.
- [95] Liu F Q, Yi B L, Xing D M, et al. Nafion/PTFE composite membrane for PEMFC. *Electrochemistry*, 2002, 8(1): 86-92.
- [96] Yu J R, Yi B L, Xing D M, et al. Primary study on degradation mechanism of polystyrenesulfonic acid membrane and its composite membrane in fuel cells. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2002, 23(9): 1795-1796.
- [97] Siegel N P, Ellis M W, Nelson D J, et al. A two-dimensional computational model of a PEMFC with liquid water transport. *Journal of Power Sources*, 2004, 128(2): 173-184.
- [98] Bazylak A, Sinton D, Djilali N. Dynamic water transport and droplet emergence in PEMFC gas diffusion layers. *Journal of Power Sources*, 2008, 176(1): 240-246.
-

- [99] Owejan J P, Owejan J E, Gu W, et al. Water transport mechanisms in PEMFC gas diffusion layers. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(10): B1456-B1464.
- [100] Yan Q G, Toghiani H, Wu J X. Investigation of water transport through membrane in a PEM fuel cell by water balance experiments. *Journal of Power Sources*, 2006, 158(1): 316-325.
- [101] Karan K, Atiyeh H, Phoenix A, et al. An experimental investigation of water transport in PEMFCs the role of microporous layers. *Electrochemical and solid-state letters*, 2007, 10(2): B34-B38.
- [102] Um S, Wang C Y. Computational study of water transport in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2006, 156(2): 211-223.
- [103] Wu H, Li X G, Berg P. On the modeling of water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(27): 6913-6927.
- [104] Wu H, Berg P, Li X G. Non-isothermal transient modeling of water transport in PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2007, 165(1): 232-243.
- [105] Zhan Z G, Wang C, Fu W G, et al. Visualization of water transport in a transparent PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(1): 1094-1105.
- [106] Bernardi D M, Verbrugge M W. A mathematical model of the solid-polymer-electrolyte fuel cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 1992, 139(9): 2477-2491.
- [107] Eikerling M, Kharkats Y I, Kornyshev A A, et al. Phenomenological theory of electro-osmotic effect and water management in polymer electrolyte proton-conducting membranes. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, 145(145): 2684-2699.
- [108] Thampan T, Malhotra S, Tang H, et al. Modeling of conductive transport in proton-exchange membranes for fuel cells. *Chemical Engineering Faculty Publications*, 2000, 147(9): 3242-3250.
- [109] Paddison S J, Paul R, Zawodzinski T A. A statistical mechanical model of proton and water transport in a proton exchange membrane. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147(2): 617-626.
-

- [110] Ge S H, Li X G, Yi B L, et al. Absorption, desorption, and transport of water in polymer electrolyte membranes for fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(6): A1149-A1157.
- [111] Majsztrik P W, Satterfield M B, Bocarsly A B, et al. Water sorption, desorption and transport in Nafion membranes. *Journal of Membrane Science*, 2007, 301(1): 93-106.
- [112] Anderson R, Zhang L F, Ding Y L, et al. A critical review of two-phase flow in gas flow channels of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(15): 4531-4553.
- [113] Kandlikar S G, See E J, Gopalan P, et al. Two-phase flow in GDL and reactant channels of a proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(12): 6620-6636.
- [114] Li H, Tang Y H, Wang Z W, et al. A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2008, 178(1): 103-117.
- [115] Misran E, Hassan N S M, Daud W R W, et al. Water transport characteristics of a PEM fuel cell at various operating pressures and temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(22): 9401-9408.
- [116] Peng Q, Lai M C. Numerical study of water management in the air flow channel of a PEM fuel cell cathode. *Journal of Power Sources*, 2007, 164(1): 222-237.
- [117] Jiao K, Zhou B. Innovative gas diffusion layers and their water removal characteristics in PEM fuel cell cathode. *Journal of Power Sources*, 2007, 169(2): 296-314.
- [118] Amara M E A B, Nasrallah S B. Numerical simulation of droplet dynamics in a proton exchange membrane (PEMFC) fuel cell micro-channel. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(2): 1333-1342.
- [119] Banerjee R, Kandlikar S G. Liquid water quantification in the cathode side gas channels of a proton exchange membrane fuel cell through two-phase flow visualization. *Journal of Power Sources*, 2014, 247(3): 9-19.
- [120] Zhu X, Sui P C, Djilali N. Three-dimensional numerical simulations of water droplet
-

- dynamics in a PEMFC gas channel. *Journal of Power Sources*, 2008, 181(1): 101-115.
- [121] Qin Y, Li X, Jiao K, et al. Effective removal and transport of water in a PEM fuel cell flow channel having a hydrophilic plate. *Applied Energy*, 2014, 113(1): 116-126.
- [122] He W S, Yi J S, Nguyen T V. Two-phase flow model of the cathode of PEM fuel cells using interdigitated flow fields. *Aiche Journal*, 2010, 46(10): 2053-2064.
- [123] Le A D, Zhou B. A general model of proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2008, 182(1): 197-222.
- [124] Rodatz P, Tsukada A, Mladek M, et al. Efficiency improvements by pulsed hydrogen supply in PEM fuel cell systems. In: *Proceedings of the 15th IFAC World Congress*. Barcelona: 2002.
- [125] Chen Y S, Yang C W, Lee J Y. Implementation and evaluation for anode purging of a fuel cell based on nitrogen concentration. *Applied Energy*, 2014, 113(1): 1519-1524.
- [126] Nikiforow K, Karim İki H, Keränen T M, et al. Optimization study of purge cycle in proton exchange membrane fuel cell system. *Journal of Power Sources*, 2013, 238(28): 336-344.
- [127] Lin Y F, Chen Y S. Experimental study on the optimal purge duration of a proton exchange membrane fuel cell with a dead-ended anode. *Journal of Power Sources*, 2017, 340: 176-182
- [128] Chen J, Siegel J B, Stefanopoulou A G, et al. Optimization of purge cycle for dead-ended anode fuel cell operation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(12): 5092-5105.
- [129] 蒋祖威. 脉冲排气质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 分布特性及性能影响因素研究 [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学图书馆, 2012.
- [130] Chen B, Tu Z K, Chan S H. Performance degradation and recovery characteristics during gas purging in a proton exchange membrane fuel cell with a dead-ended anode. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 129: 968-978
- [131] Choi J W, Hwang Y S, Seo J H, et al. An experimental study on the purge characteristics
-

- of the cathodic dead-end mode PEMFC for the submarine or aerospace applications and performance improvement with the pulsation effects. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(8): 3698-3711.
- [132] Oh H S, Kim K, Ko Y J, et al. Effect of chemical oxidation of CNFs on the electrochemical carbon corrosion in polymer electrolyte membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(2): 701-708.
- [133] Linse N, Gubler L, Scherer G G, et al. The effect of platinum on carbon corrosion behavior in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(22): 7541-7549.
- [134] Ishigami Y, Maeda I, Takada K, et al. Real-time visualization of CO₂ generated by corrosion of the carbon support in a PEFC cathode. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2012, 15(4): B51-B53.
- [135] Gallagher K G, Wong D T, Fuller T F. The effect of transient potential exposure on the electrochemical oxidation of carbon black in low-temperature fuel cells. *Ecs Transactions*, 2008, 11(1): B488-B493.
- [136] Ko Y J, Oh H S, Kim H. Effect of heat-treatment temperature on carbon corrosion in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(9): 2623-2627.
- [137] Stevens D A, Hicks M T, Haugen G M, et al. Ex situ and in situ stability studies of PEMFC catalysts effect of carbon type and humidification on degradation of the carbon. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(12): A2309-A2315.
- [138] Kim J, Lee J, Tak Y. Relationship between carbon corrosion and positive electrode potential in a proton-exchange membrane fuel cell during start/stop operation. *Journal of Power Sources*, 2009, 192(2): 674-678.
- [139] Wang X, Li W Z, Chen Z W, et al. Durability investigation of carbon nanotube as catalyst support for proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2006, 158(1): 154-159.
-

- [140] Maass S, Finsterwalder F, Frank G, et al. Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes. *Journal of Power Sources*, 2008, 176(2): 444-451.
- [141] De Bruijn F A , Papageorgopoulos D C, Sitters E F, et al. The influence of carbon dioxide on PEM fuel cell anodes. *Journal of Power Sources*, 2002, 110(1): 117-124.
- [142] Ishigami Y, Takada K, Yano H, et al. Corrosion of carbon supports at cathode during hydrogen/air replacement at anode studied by visualization of oxygen partial pressures in a PEFC—Start-up/shut-down simulation. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(6): 3003-3008.
- [143] Kim J H, Jo Y Y, Cho E A, et al. Effects of cathode inlet relative humidity on PEMFC durability during startup–shutdown cycling. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(5): B633-B642.
- [144] Oh H S, Lee J H, Kim H. Electrochemical carbon corrosion in high temperature proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(14): 10844-10849.
- [145] Takeuchi N, Fuller T F. Modeling and investigation of carbon loss on the cathode electrode during PEMFC operation. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(1): B135-B140
- [146] Shen Q, Hou M, Liang D, et al. Study on the processes of start-up and shutdown in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2009, 189(2): 1114-1119.
- [147] 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. *Journal of Power Sources*, 2009, 194(2): 847-853.
- [148] Litster S, Pharoah J G, Mclean G, et al. Computational analysis of heat and mass transfer in a micro-structured PEMFC cathode. *Journal of Power Sources*, 2006, 156(2): 334-344.
- [149] Ramousse J, Deseure J, Lottin O, et al. Modelling of heat, mass and charge transfer in
-

- a PEMFC single cell. *Journal of Power Sources*, 2005, 145(2): 416-427.
- [150] Siegel C. Review of computational heat and mass transfer modeling in polymer-electrolyte-membrane (PEM) fuel cells. *Energy*, 2008, 33(9): 1331-1352.
- [151] Park H S, Cho Y H, Cho Y H, et al. Performance enhancement of PEMFC through temperature control in catalyst layer fabrication. *Electrochimica Acta*, 2007, 53(2): 763-767.
- [152] Perng S W, Wu H W. Effects of internal flow modification on the cell performance enhancement of a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2008, 175(2): 806-816.
- [153] Yoshida T, Kojima K. Toyota MIRAI fuel cell vehicle and progress toward a future hydrogen society. *Electrochemical Society Interface*, 2015, 24(2): 45-49.
- [154] Fan A W, Deng J J, Guo J, et al. A numerical study on thermo-hydraulic characteristics of turbulent flow in a circular tube fitted with conical strip inserts. *Applied Thermal Engineering*, 2011, 31(14-15): 2819-2828.
- [155] Guo J, Fan A W, Zhang X Y, et al. A numerical study on heat transfer and friction factor characteristics of laminar flow in a circular tube fitted with center-cleared twisted tape. *International Journal of Thermal Sciences*, 2011, 50(7): 1263-1270.
- [156] Zhang X Y, Liu Z C, Liu W. Numerical studies on heat transfer and friction factor characteristics of a tube fitted with helical screw-tape without core-rod inserts. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2011, 60(1): 490-498.
- [157] Zhang X Y, Liu Z C, Liu W. Numerical studies on heat transfer and flow characteristics for laminar flow in a tube with multiple regularly spaced twisted tapes. *International Journal of Thermal Sciences*, 2013, 58(2): 157-167.
- [158] Yang C, Nakayama A, Liu W. Heat transfer performance assessment for forced convection in a tube partially filled with a porous medium. *International Journal of Thermal Sciences*, 2012, 54(1): 98-108.
- [159] Liu W, Liu Z C, Jia H, et al. Entransy expression of the second law of thermodynamics and its application to optimization in heat transfer process. *International Journal of Heat*

- and Mass Transfer, 2011, 54(13–14): 3049-3059.
- [160] Huang Z F, Nakayama A, Yang K, et al. Enhancing heat transfer in the core flow by using porous medium insert in a tube. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2010, 53(5–6): 1164-1174.
- [161] 程伟良, 韩晓娟, 孙宏玉. 质量传递过程中的场协同作用. *中国电机工程学报*, 2005, 25(13): 105-108.
- [162] Lin W, Husar A, Zhou T, et al. A parametric study of PEM fuel cell performances. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2003, 28(11): 1263-1272.
- [163] Ahmed D H, Sung H J. Effects of channel geometrical configuration and shoulder width on PEMFC performance at high current density. *Journal of Power Sources*, 2006, 162(1): 327-339.
- [164] Wan Z M, Shen J, Zhang H N, et al. In situ temperature measurement in a 5 kW-class Proton Exchange Membrane Fuel Cell stack with pure oxygen as the oxidant. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2014, 75(4): 231-234.
- [165] 吴文瀚. 上海氢燃料电池汽车产业发展环境分析. *上海汽车*, 2014, (9): 29-33.
- [166] Wan Z M, Liu J, Luo Z P, et al. Evaluation of self-water-removal in a dead-ended proton exchange membrane fuel cell. *Applied Energy*, 2013, 104(2): 751-757.
- [167] Gomaton P, Jewell W. Fuel parameter and quality constraints for fuel cell distributed generators. In: *Proceedings of the Transmission and Distribution Conference and Exposition, 2003 IEEE PES*, 2003, 401: 409-412.
- [168] 童亮, 余罡, 彭政, 等. 基于 VOF 模型与动网格技术的两相流耦合模拟. *武汉理工大学学报(信息与管理工程版)*, 2008, 30(4): 525-528.
- [169] Gong S, Cheng P. Numerical investigation of droplet motion and coalescence by an improved lattice Boltzmann model for phase transitions and multiphase flows. *Computers and Fluids*, 2012, 53(1): 93-104.
- [170] Reshetenko T V, Bender G, Bethune K, et al. Systematic study of back pressure and anode stoichiometry effects on spatial PEMFC performance distribution.
-

- Electrochimica Acta, 2011, 56(24): 8700-8710.
- [171] 曹春晖, 林瑞, 赵天天, 等. 用于燃料电池 Co@Pt/C 核壳结构催化剂的制备及表征. 物理化学学报, 2013, 29(1): 95-101.
- [172] Lv J J, Zheng J N, Wang Y Y, et al. A simple one-pot strategy to platinum-palladium@palladium core-shell nanostructures with high electrocatalytic activity. Journal of Power Sources, 2014, 265(11): 231-238.
- [173] Reiser C A, Bregoli L, Patterson T W, et al. A reverse-current decay mechanism for fuel cells. Electrochemical and solid-state letters, 2005, 8(6): A273-A276
- [174] 董元彦, 路福绥, 唐树戈, 等. 物理化学. 第 5 版. 北京: 科学出版社, 2013.
- [175] 高志崇, 崔国强, 左殿升. 碳燃烧反应机理探讨. 齐鲁工业大学学报, 2002, 16(2): 39-42.
- [176] 盖希坤, 卢艺, 杨瑞芹, 等. 碳-水蒸气气化反应新机理探讨. 化学世界, 2015, 56(8): 491-495.
- [177] Kim M, Jung N, Eom K S, et al. Effects of anode flooding on the performance degradation of polymer electrolyte membrane fuel cells. Journal of Power Sources, 2014, 266(1): 332-340.
- [178] Yang X G, Ye Q, Cheng P. In-plane transport effects on hydrogen depletion and carbon corrosion induced by anode flooding in proton exchange membrane fuel cells. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2012, 55(17-18): 4754-4765.

附录一 作者在攻读博士期间发表的论文

- [1] Liu Z C, **Shen J**, Pei H C, Tu Z K, Wang J, Wan Z M, Liu W. Effect of humidified water vapor on heat balance management in a proton exchange membrane fuel cell stack. *International Journal of Energy Research*, 2015, 39(4):504-515
- [2] **Shen J**, Liu Z C, Liu F, Liu W. Numerical simulation of water transport in a proton exchange membrane fuel cell flow channel. *Energies*, 2018, 11(7): 1770
- [3] **Shen J**, Zeng L P, Liu Z C, Liu W. Performance investigation of PEMFC with rectangle blocks in gas channel based on field synergy principle. *Heat and Mass Transfer*, 2018: 1-12
- [4] **Shen J**, Zeng L P, Tu Z K, Liu Z C, Liu W. Numerical investigation on temperature distribution of proton exchange membrane fuel cell at high current densities. *Journal of Porous Media*. (In proof)
- [5] Pei H C, **Shen J**, Cai Y H, Tu Z K, Wan Z M, Liu Z C, Liu W. Operation characteristics of air-cooled proton exchange membrane fuel cell stacks under ambient pressure. *Applied Thermal Engineering*, 2014, 63(1):227-233
- [6] Wan Z M, **Shen J**, Zhang H N, Tu Z K, Liu W. In situ temperature measurement in a 5 kW-class Proton Exchange Membrane Fuel Cell stack with pure oxygen as the oxidant. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2014, 75(4): 231-234
- [7] Wang D D, Liu Z C, **Shen J**, Jiang C, Chen B B, Yang J G, Tu Z K, Liu W. Experimental study of the loop heat pipe with a flat disk-shaped evaporator. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2014, 57: 157-164.
- [8] Wang D D, Liu Z C, **Shen J**, Liu W. Lattice Boltzmann simulation of effective thermal conductivity of porous media with multiphase. *Journal of Porous Media*, 2015, 18(10): 929-939.

- [9] Zeng X B, Ge Y, **Shen J**, Zeng L P, Liu Z C, Liu W. The optimization of channels for a proton exchange membrane fuel cell applying genetic algorithm. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2017,105: 81-89.
- [10] Chen B, Cai Y H, **Shen J**, Tu Z K, Chan S H. Performance degradation of a proton exchange membrane fuel cell with dead-ended cathode and anode. *Applied Thermal Engineering*, 2018,132: 80-86
- [11] Liu Z C, Zeng X B, Ge Y, **Shen J**, Liu W. Multi-objective optimization of operating conditions and channel structure for a proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2017, 111: 289-298
- [12] 沈俊, 周兵, 邱子朝, 涂正凯, 刘志春, 刘伟. 质子交换膜燃料电池强化传质研究. *化工学报*, 2014, 65(S1): 421-425
- [13] 万忠民, 沈俊, 裴后昌, 刘靖, 万军华, 涂正凯, 刘志春. 质子交换膜燃料电池堆散热特性研究. *工程热物理学报*, 2013(10): 1952-1955
- [14] 裴后昌, 涂正凯, 刘志春, 沈俊, 邱子朝, 刘帆, 刘伟. 低流速燃料电池重力辅助排水. *化工学报*, 2014, S1: 415-420
- [15] 陈奔, 王俊, 涂正凯, 潘牧, 沈俊, 刘志春, 刘伟. 高氢气利用率的质子交换膜燃料电池运行特性研究. *工程热物理学报*, 2016, 37(2): 372-377

附录二 作者在攻读博士期间参加的会议

- [1] **Shen J**, Wang D D, Liu Z C, et al. Numerical Simulation on PEMFC performance- the enhancing mass transport theory. The Heat Transfer Symposium 2014, Beijing, China, 2014.
- [2] **Shen J**, Liu F, Tu Z K, et al. Numerical simulation of water transport in a PEMFC flow channel. The 5th Asian Symposium on Computational Heat Transfer and Fluid Flow, Busan, Republic of Korea, 2015.
- [3] **Shen J**, Liu Z C, Liu W, et al. Simulation of gas purging characteristics in a proton exchange membrane fuel cell. Hydrogen Power Theoretical and Engineering Solutions International Symposium XIII, Singapore, 2018.
- [4] **沈俊**, 裴后昌, 涂正凯, 等. 闭口氢氧 PEMFC 尾气循环加湿分析. 2012 年中国工程热物理学会传热传质学术会议, 东莞, 2012
- [5] **沈俊**, 周兵, 邱子朝, 等. 质子交换膜燃料电池强化传质研究. 2013 年中国工程热物理学会传热传质学术会议, 重庆, 2013
- [6] **沈俊**, 涂正凯, 刘志春, 等. 高电流密度下燃料电池出口温度研究. 2014 年中国工程热物理学会传热传质学术会议, 西安, 2014

附录三 作者在攻读博士期间参与的科研项目

- [1] 国家“863”计划重大项目子课题：电堆传质传热模拟研究（项目编号：2012AA1106016）
- [2] 国家自然科学基金：基于减阻与耗散理论的聚合物材料换热器及其传热元件的优化设计理论与实验研究（项目编号：51376069）
- [3] 武汉环达电子科技有限公司：12kW 级燃料电池（堆）的电池传热传质优化设计
- [4] 上海汽车集团股份有限公司：三维双极板优化设计