



中国热管理网

WWW.REGUANLI.COM



浙江工业大学

硕士学位论文

论文题目: 树状分形流场高温质子交换膜
燃料电池的设计与性能研究

作者姓名: 李帅

指导教师: 鲁聪达 (教授)

企业导师: 曹忠波

学科专业: 机械工程

培养类别: 全日制专业学位硕士

所在学院: 机械工程学院

提交日期 2016年12月

浙江工业大学硕士学位论文（专业型）

树状分形流场高温质子交换膜燃料电池的设计与性能研究

作者姓名：李帅

指导教师：鲁聪达(教授)

企业导师：曹忠波

浙江工业大学机械工程学院

2016年10月

**Dissertation Submitted to Zhejiang University of Technology
for the Degree of Master**

**Design and Performance Research of High Temperature
Proton Exchange Membrane Fuel Cell with Fractal
Tree-like Flow Field**

Candidate: Li Shuai

Advisor: Prof. Lu Congda, Cao Zhongbo

**College of Mechanical Engineering
Zhejiang University of Technology
Oct 2016**

浙江工业大学

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的研究成果。除文中已经加以标注引用的内容外，本论文不包含其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果，也不含为获得浙江工业大学或其它教育机构的学位证书而使用过的材料。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人承担本声明的法律责任。

作者签名：李帅 日期：2016年 12月 5日

学位论文授权使用授权书

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，同意学校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。本人授权浙江工业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。

本学位论文属于

- 1、保密 ，在一年解密后适用本授权书。
- 2、保密 ，在三年解密后适用本授权书。
- 3、不保密 。

(请在以上相应方框内打“√”)

作者签名：李帅 日期：2016年 12月 5日

导师签名：李帅 日期：2016年 12月 5日

李帅
李帅

树状分形流场高温质子交换膜燃料电池的设计与性能研究

摘 要

以氢能为燃料的质子交换膜燃料电池具有无污染、高转化率、适用性强等特点，在固定电源、移动设备和交通运输方面得到广泛应用，但低于 80℃的工作温度存在催化剂易毒化、水热管理复杂等问题，阻碍了它的市场化。高温质子交换膜燃料电池将工作温度提升到 100℃-200℃，不但可以解决这些问题还可以提高电池的能量转化效率，但同时也对电池流场设计和材料特性等方面提出新的要求。

树状分形结构是一种自然优化的传质网络结构，本文从高温质子交换膜燃料电池流场设计关注点变化出发，设计了一种基于树状分形结构的流场，使得电池供气充足均匀，改善反应气体的输运特性，提高电池整体性能。本文主要工作如下：

(1) 简述了基于 Murray 定律的树状分形流场的设计思想，根据 Murray 定律和其推广公式计算流场尺寸，设计出一种结合平行流场的新的树状分形流场结构。

(2) 建立了基于树状分形和传统平行流场的高温质子交换膜燃料电池的三维稳态单相模型，并用计算流体力学的数值计算方法对电池的极化曲线、速度场分布、气体浓度分布、电流密度分布、压降值及分布进行数值计算和对比分析。仿真结果表明在相同条件下设计的新型树状分形流场比传统平行流场结构的最大输出功率密度提高了 23.9%，同时由气体分布和压降云图可以直观观察到具有更均匀的气体分布和压降分布。

(3) 根据高温下新的材料和实验特性，设计组装了基于树状分形流场的高温质子交换膜燃料单电池；搭建了测试平台进行电池性能测试。电池性能的实验测试结果和数值计算结果相近，极化曲线和功率密度曲线偏差很小，具有相同的整体趋势，验证了设计的树状分形流场优良的传质输运特性。

燃料电池的流场结构决定着反应气体的输送和分布，对电池性能具有很大影响。本文设计的新的对称树状分形流场结构，达到了减少流阻和均匀分布反应气体的目的，提高了电池内部反应气体的输运特性，提高了电池的整体性能，对高温质子交换膜燃料电池新的流场设计具有参考意义。

关键词：高温质子交换膜燃料电池，树状分形流场，数值计算，性能测试

论文类型：应用研究

DESIGN AND PERFORMANCE RESEARCH OF HIGH TEMPERATURE PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL WITH FRACTAL TREE-LIKE FLOW FIELD

ABSTRACT

The proton exchange membrane fuel cell which using hydrogen as fuel has many characteristics, such as no pollution, high conversion rate, high applicability, has been widely used in the application of fixed power supply, mobile devices and transportation. However, problems of catalyst poisoning and complex water thermal management has hinder its marketization duo to the working temperature below 80 °C. High temperature proton exchange membrane fuel cell will increase working temperature to 100°C to 200 °C, not only solve this problems, but also improve the energy conversion efficiency of the fuel cell. At the same time, it put forward new requirements in the design of fuel cell flow field and material properties.

Fractal tree-like structure is a kind of optimized natural network structure, in this dissertation, as the change of the high temperature proton exchange membrane fuel cell flow field design concerns, we design a flow field which based on fractal tree-like structure which makes the fuel cell supply adequate evenly, improve the reaction gas transport properties and fuel cell performance. In this dissertation, main works are as follows:

(1) Made a briefly introduce of the design thought of Murray's law and the tree fractal flow field, calculate the size of flow field according to the Murray's law and it's formula, design a new tree fractal structure of flow field with combination of parallel flow field.

(2) A steady-state phase and three-dimensional model of high temperature proton exchange membrane fuel cell which based on fractal tree-like structure and traditional parallel flow field has been established, and using computational fluid dynamics numerical calculation method to simulate the polarization curve of the fuel cell, distribution of gas concentration, current density distribution, pressure drop values and distribution. Simulation

results show that the design of new type compare to the traditional parallel flow field, the maximum output power density of fuel cell increased by 23.9%, at the same time, has more uniform distribution of gas distribution and the pressure drop.

(3) Based on the characteristics of new materials, a high temperature proton exchange membrane fuel cell which fractal tree-like structure flow field has been assembled, and a platform design for fuel cell performance test has been established. The results of fuel cell performance test and numerical calculation show that polarization curve and power density curve has same general trend, and the deviation is very small, has been verified the design of the tree fractal flow field has excellent mass transportation.

The flow field structure of fuel cell decided the reaction gas transmission and distribution, has great influence to the fuel cell performance. This dissertation designed a new fractal tree-like flow field structure to reduce the flow resistance and uniform distribution of reaction gas, and improved the fuel cell internal transport properties of reaction gas and the overall performance of the fuel cell, have a significant reference on the design of high temperature proton exchange membrane fuel cell new flow field.

Key words: high temperature proton exchange membrane fuel cell, fractal tree-like flow field, numerical calculation, performance test

Type of thesis: Applied Research

目 录

摘要	I
ABSTRACT	III
目录	V
第 1 章 绪论	1
1.1 前言	1
1.2 质子交换膜燃料电池	2
1.2.1 质子交换膜燃料电池的工作原理	2
1.2.2 质子交换膜燃料电池的性能	3
1.3 高温质子交换膜燃料电池	5
1.3.1 发展高温质子交换膜燃料电池的必要性	5
1.3.2 高温质子交换膜燃料电池的优点及挑战	6
1.3.3 高温质子交换膜的传质原理	6
1.3.4 高温质子交换膜燃料电池的研究现状	8
1.4 燃料电池流场形式研究	11
1.4.1 传统流场的研究	11
1.4.2 新型流场的研究	12
1.4.3 高温 PEMFC 的流场形状探究	15
1.5 研究内容	16
第 2 章 高温 PEMFC 的树状分形流场设计	19
2.1 MURRAY 定律及推广	19
2.2 基于树状分形的高温 PEMFC 流场设计	21
2.3 本章小结	24
第 3 章 高温 PEMFC 的数学模型	25
3.1 模型基本假设	25
3.2 基本流体力学模型	25
3.2.1 质量守恒方程	25
3.2.2 动量守恒方程	26
3.2.3 组分守恒方程	26
3.2.4 能量守恒方程	27
3.3 电化学反应模型	28
3.3.1 电荷守恒方程	28
3.3.2 电化学反应方程	28

3.3.3 反应物消耗和水的生成	29
3.4 本章小结	30
第 4 章 高温 PEMFC 的数值计算与结果	31
4.1 计算模型	31
4.2 边界条件	32
4.3 电化学参数	33
4.4 求解过程和方法	34
4.5 数值计算结果及分析	35
4.5.1 极化曲线	35
4.5.2 反应气体浓度分布	35
4.5.3 电流密度分布	38
4.5.4 压降值及分布	40
4.6 本章小结	42
第 5 章 树状分形流场的高温 PEMFC 实验研究	43
5.1 单电池制备与组装	43
5.1.1 单电池部件及材料	43
5.1.2 单电池组装	46
5.2 高温 PEMFC 测试系统平台	48
5.2.1 供气系统	48
5.2.2 性能测试系统	50
5.2.3 热管理系统	50
5.3 单电池的测试	52
5.3.1 实验测试准备	52
5.3.2 实验结果及分析	52
5.4 本章小结	54
第 6 章 结论与展望	55
6.1 结论	55
6.2 展望	56
参考文献	57
致谢	63
攻读学位期间参加的科研项目和成果	65

第 1 章 绪 论

1.1 前言

能源匮乏和环境危机是制约经济发展的重要因素。科学探测早已证实，地球上的化石类能源储量有限，而以燃烧为基础的低效高污染的能源使用方式更是驱使人类对不可再生资源进行疯狂攫取，这一切深深加重了人类社会的能源短缺问题。同时化石能源的生产和消耗关系着全球变暖和环境污染，由其导致的极端天气时有发生，特别是如今的雾霾天气严重影响了人们的生活健康，控制温室气体和污染物的排放已迫在眉睫，所以寻找到一种清洁能源来代替传统的化石能源是人类解决能源和环境危机的有效办法。氢能，是公认的清洁能源，被誉为 21 世纪最具发展前景的二次能源^[1]，作为一种储量丰富、环境友好无污染、利用效率高的优秀能源，它有助于解决能源危机、全球变暖以及环境污染等问题，其开发利用得到了世界范围内的高度关注。不仅氢是自然界中最丰富的元素，氢能是来源最广泛的能源，而且迄今为止人类广泛使用的燃料都是碳氢化合物。当碳基燃料概念被氢基燃料所取代，氢能电源-燃料电池横空出世。

燃料电池是将氢气的化学能直接转化为电能的装置，具有转换效率高、零排放等特点，是最佳的氢能利用技术^[2]。与传统的热机相比，利用燃料电池进行的能量转换过程中没有燃烧放热环节，不受卡诺循环的限制，这使得氢化学能--电能的转换效率大大提高，纯电效率达到 50%以上，电加热效率更是高于 90%^[3]。

从目前的发展来看，燃料电池已经被广泛运用于多个领域，它的经济意义总结如下：

(1) 同传统的热电厂相比，燃料电池尤其是大规模燃料电池发电站，利用天然燃料发电可以大幅度提高能量转换率，排放到大气中的污染物可以大幅度减少。

(2) 电网负载调节可以通过大型的燃料电池发电站的电能储能进行调节，从而改善现在电网的运行状态。

(3) 对于一些边远地区的没有连接电网设施的地方，通过燃料电池建立的局域输电网络可以提供电力和热能的供应，这些地方包括气象和水文观测台等，同时还可以作为紧急备用电源，为医院等独立的设施提供电力供应。

(4) 以燃料电池为动力源的电动车采用数十千瓦输出功率的电池，随着电动车的发展普及，人口密集地区的生态状况将得到大幅度改善。

(5) 燃料电池运用于宇宙飞船、潜艇和水下装置时，可以通过电池反应来提供电能，同时生成的水还能作为洁净的饮用水。

(6) 输出功率为几十瓦或几十毫瓦的小型燃料电池可以用于手机、笔记本电脑等

移动设备和一些更加专业领域的设备。

基于以上原因，燃料电池得到了人们的广泛关注，也已经为解决人类面临的经济和生态问题做出了卓越的贡献，毫无疑问，燃料电池对人类的贡献将日益增加。

1.2 质子交换膜燃料电池

根据燃料电池电解质的不同，燃料电池主要分为以下几类：碱性燃料电池（AFC）、质子交换膜燃料电池（PEMFC）、直接甲醇燃料电池（DMFC）、熔融碳酸盐燃料电池（MCFC）、磷酸燃料电池（PAFC）、固体氧化物燃料电池（SOFC）。表 1-1 简述了燃料电池的分类和基本情况。

表 1-1 燃料电池的分类

电池类型	电解质	燃料	氧化剂	工作温度	电荷载体	主要应用
碱性燃料电池 (AFC)	KOH	纯氢	纯氧	室温~250℃	OH ⁻	航天，特殊 地面应用
质子交换膜 燃料电池 (PEMFC)	聚合物膜	H ₂	O ₂ /空气	温室~100℃ (HT-PEMFC 100-200℃)	H ⁺	固定式、便携 式、车载移动 电源
直接甲醇燃料 电池(DMFC)	聚合物膜	CH ₃ OH	O ₂ /空气	温室~100℃	H ⁺	微型移动 动力源
熔融碳酸盐 燃料电池 (MCFC)	熔融碳酸盐	H ₂ /CH ₄ / 重整气	O ₂ /空气	650~ 700℃	CO ₃ ²⁻	便携式和车 载式移动 电源
磷酸燃料电池 (PAFC)	H ₃ PO ₄	重整气	O ₂ /空气	100~ 200℃	H ⁺	固定式电源、 区域性供电
固体氧化物 燃料电池 (SOFC)	氧化钇、稳定 的氧化锆	CO/H ₂ /CH ₄	O ₂ /空气	90~ 1000℃	O ²⁻	区域供电， 联合循环 发电

质子交换膜燃料电池（Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC）又称为聚合物电解质膜燃料电池（Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC），是一种以含氢燃料与空气作用产生电力与热力的燃料电池。相比于其它燃料电池，得益于较低的操作温度，高的电流密度和零排放以及无噪音，质子交换膜燃料电池在研究和发展方面更为热门。

1.2.1 质子交换膜燃料电池的工作原理

图 1-1 表示的是单个 PEMFC 电池，如图所示，电池通常由一个阳极，一个阴极和一个夹在两极之间质子交换膜（PEM）组成。

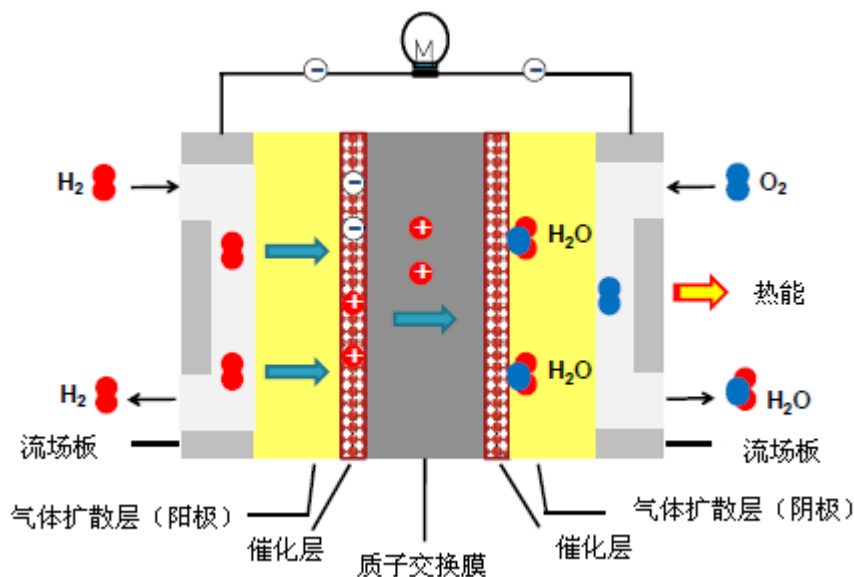


图 1-1 质子交换膜燃料电池工作原理图^[4]

在阳极，氢气经过双极板上的流场经过气体扩散层（Gas diffusion layer）扩散到催化剂层（Catalyst），在阳极催化剂层表面，氢分子被催化分裂成电子和氢离子，质子通过中间的质子交换膜传输到阴极的催化剂层表面，而电子不能通过中间膜而是通过外电路传导到阴极，从而产生电流；与此同时，在阴极的空气经过双极板上的流场经过气体扩散层扩散到催化剂层，氧气和来自阳极的质子和电子反应产生水和热。该反应过程表示如下：

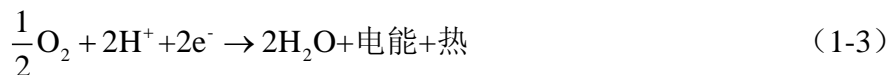
在阳极，氢气氧化反应产生离子和电子(HOR):



在阴极，氧气、电子和质子还原反应产生水(ORR):



总反应是氢气与氧气反应产生水、热和电能:



1.2.2 质子交换膜燃料电池的性能

燃料电池的性能由操作条件、电池内部的传质、电化学反应动力学、电池设计及加工精度等诸多因素决定。极化曲线图是燃料电池的电流-电压曲线图，表示在不同电压下电流的输出，可以用来表示电池总性能，如图 1-2 所示。因为不同尺寸的 PEMFC 产生不同的电流值，为了使燃料电池的性能表达更为规范，规定电流为燃料电池有效

反应面积上的电流值，用电流密度 $A \cdot cm^{-2}$ 的形式表示。

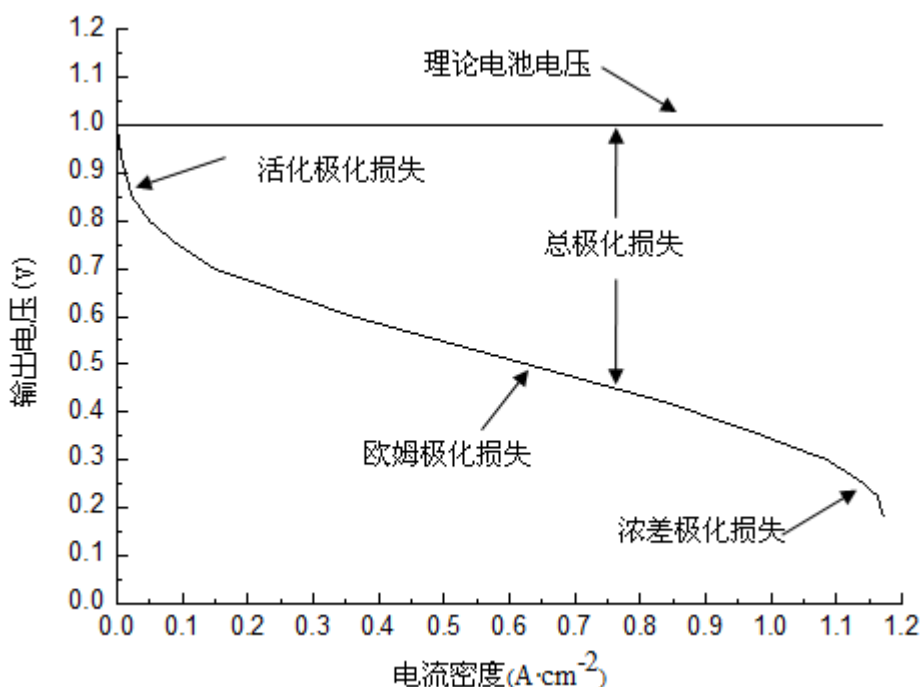


图 1-2 燃料电池极化曲线

可逆电池电势（理论上的最大值）， $E_r(V)$ 由下面公式的到：

$$E_r = -\frac{\Delta g}{nF} \quad (1-4)$$

其中： $\Delta g(J \cdot mol^{-1})$ 是总体反应过程中每摩尔氢气所具有吉布斯自由能， n 是每摩尔氢气所转移的电子数， F 是法拉第常数。

理论上在足够的燃料通入条件下，燃料电池能提供任何大小的电流，同时还能保持恒定的热力学定义下的电压值，但由于不可逆的损失存在，PEMFC 输出的电压值低于可逆电压值，并且随着电流密度的增加，总体损失也增加。在实际应用中存在三种极化损失：活化极化损失、欧姆极化损失和浓差极化损失。

活化极化损失是表示在图 1-2 中最开始最明显的电压降，是由电极表面上的缓慢的反应而产生的，其中有一部电压损失产生在质子和电子传输到电极或者来自电极电化学反应过程中；欧姆极化损失是电子和质子传输通过电极的压降阻力损失，这种压降体现在极化曲线的中间段，在这个阶段，极化曲线几乎是线性的；在非线性压降的高电流密度范围内产生的损失为浓差极化损失，一方面是由于从流道的入口到出口方向是反应物消耗进行的方向，使得电极表面反应物浓度差改变造成浓差损失，另一方面是由于没有充足的反应物传输到电极表面而造成的传质损失。因此充足的反应物是一个得到较高电流的重要的控制因素。

电池在不同电流密度下的操作电压通过可逆电压减去所有由于不可逆性产生的电压损失得到，因此燃料电池的实际输出电压等于开路电压减去极化损耗：

$$E_{cell} = E_{open} - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (1-5)$$

其中 E_{cell} 和 E_{open} 是操作电压和开路电压; η_{ohm} , η_{act} 和 η_{conc} 分别表示活化极化损失、欧姆极化损失和浓差极化损失引起的电压损失。

1.3 高温质子交换膜燃料电池

1.3.1 发展高温质子交换膜燃料电池的必要性

质子交换膜燃料电池能够将氢的化学能直接转化为电能，是一种先进的清洁高效发电技术，具有发电效率高、无污染、无噪声、冷启动快以及比功率高等优点，加上对人体无化学危险、对环境无害，适合应用在日常生活，因此得到了广泛的应用。它的应用主要分为以下三个方面：

(1) 固定式发电站

对固定应用而言，燃料电池设计的技术难度要降低很多，且多数商业化的燃料电池均为固定式。因为燃料电池系统的独立性，在较为偏远的地区或者国家电网没有覆盖的区域有着更加重要的意义，比如偏远的气象站、研究所，甚至军事基地和空间站。PEMFC 低温工作、静音和零排放的特性可以满足家庭、学校、商场、公园等场所的应用。结合废热发电，高功率高效率的固定式燃料电池发电站的应用范围更广^[5]。

(2) 移动设备

移动设备在日常生活中的重要性日益突显，微型燃料电池因其寿命长、质量轻和充电方便等优点，在移动设备中的应用较常规电池有着独特的优势^[6]。目前主要发展的应用有笔记本电脑、PDA、手机和充电宝，主要的研究参数有工作温度以及快速激活等。

(3) 交通运输

以内燃机为动力源的汽车已经成为有害气体排放的主要来源，各国都已强制或者鼓励汽车制造商最大限度地降低汽车的排放，燃料电池满足环保对车辆船舶排放的要求，这为燃料电池带来了全新的机遇。以 PEMFC 为动力的源的电动车是未来电动车的发展方向，引起了世界上各大汽车集团的关注和研究开发，仅 2015 年就限量生产了两款燃料电池汽车：丰田 Mirai 和现代 ix35 FCEV，其他各制造厂商也纷纷展出了自己的燃料电池汽车，如本田 FCX Clarity 和梅赛德斯奔驰 F-Cell。此外，还有燃料电池大巴（2005 丰田世博大巴）、叉车（Sysco 食品公司、FedEx、Genco 物流公司）、摩托车（Intelligent Energy 公司 ENV）、无人机（Horizon 电池科技）、船（HYDRA）以及潜艇（德国海军 U212A）。

尽管在上述领域低温质子交换膜燃料电池(LT-PEMFC，工作温度低于 80℃)都得到很大的发展，但是还有一些缺点阻碍了它的广泛商业化，这些缺点总结如下：

(1) 水热管理比较复杂。传统质子交换膜燃料电池（PEMFC）广泛采用全氟、部分含氟质子交换膜（如杜邦公司 Nafion 膜），对电池内部的湿度环境颇为依赖。该膜工作温度为 80℃，质子交换膜既要通过水合作用保持良好的导电性，又要排出阴极

电化学反应生成的液态水避免造成电极水淹现象,使得水热管理比较复杂。为提高电池的发电效率,电池装置内须考虑设计加湿装置,降低 PEMFC 便携性的同时提高了生产成本;

(2) 催化剂易中毒。燃料电池工作中所用的氢气通常是由石油或者甲醇等燃料转化产生的氢气而不是通过电解制得的纯净氢气。通过初步净化后,工业氢气还含有一氧化碳(CO)和许多其他杂质。而低温质子交换膜燃料电池对杂质的容忍度非常低,阳极反应气中的 CO 和 S 容易吸附在催化剂表面,造成催化剂的中毒现象;

(3) 电极反应的活性较低,低温的工作环境限制了其进一步提升。

通过研究表明,提高质子交换膜燃料电池的工作温度,不但可以解决催化剂易受 CO 毒化、水热管理复杂等问题,还可以提高质子交换膜燃料电池的能量转化效率^[7]。针对以上问题,国内外学者提出了工作温度超过 100℃的高温质子交换膜燃料电池的思路。

1.3.2 高温质子交换膜燃料电池的优点及挑战

高温质子交换膜燃料电池(High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell, HT-PEMFC)一般是指工作温度在 100-200℃之间的 PEMFC^[8],相对来说,工作在 100℃以下的传统的 PEMFC 可称之为低温质子交换膜燃料电池(Low Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell, LT-PEMFC)。

相比于 LT-PEMFC, HT-PEMFC 具有巨大优势,主要体现在以下几点^[9]:

(1) 改善阴极动力学;

(2) 提高催化剂的耐受性。以钯基催化剂为例,其 80℃时对 CO 耐受性为 0.001%~0.002% (摩尔分数),温度升高到 130℃时的耐受性提高到 0.1%,而 200℃时则高达 3%,说明提高工作温度能大大提高催化剂对 CO 的耐受性^[10]。高于 130℃时可直接使用重整氢气而不需要经过纯化步骤,简化进气系统,降低成本^[11];

(3) 简化水管理和提高气体传输速率。生成的水直接变成水蒸汽,不会造成阴极的水淹现象;温度的提高加快了气体的扩散,加快反应速率;

(4) 高温下提高了电极动力学使得催化剂的选择多样性;

(5) 其他优点比如与环境温差大,热交换快,提高废热利用率,提高系统效率。

尽管 HT-PEMFC 有着以上的优点,但它也还存在着很多挑战。首先,在电池使用中会存在磷酸损失和热分布不均导致的膜损伤等问题,这些问题将会影响电池的整体性能以及缩短使用寿命,如何设计合适流场使得电池反应分布均匀是需要进一步研究的;同时由于 HT-PEMFC 工作在高温的酸性环境下,对电池组件的材料特性也有了更高的要求。

1.3.3 高温质子交换膜的传质原理

高温 PEM 是高温质子交换膜燃料电池的核心部件,是固态的传输质子的介质,

负责将质子从阳极传输到阴极完成整个电化学反应。

对于高温燃料电池而言，它所用的质子交换膜必须在高温下能够保持良好的质子电导率、热稳定性和机械稳定性^[8]。在常温下使用的一般为杜邦公司的 Nafion 膜，它的工作温度在 80℃左右，如图 1-3 所示，当温度大于 80℃时，膜的质子传导率降低得非常迅速，Nafion 不再适用，而此时基于聚苯并咪唑（PBI）的膜的质子传导率随着温度的升高而增大，符合高温 PEM 的要求。

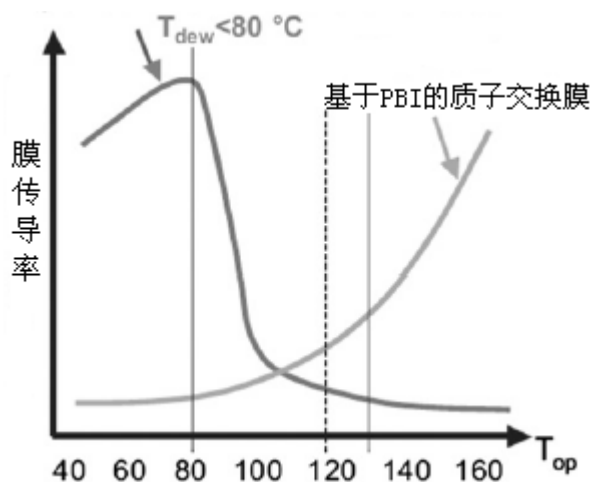
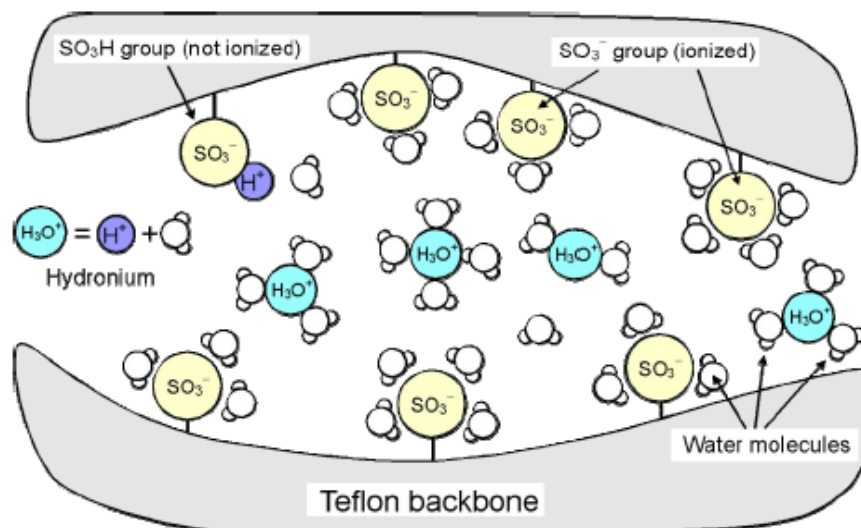
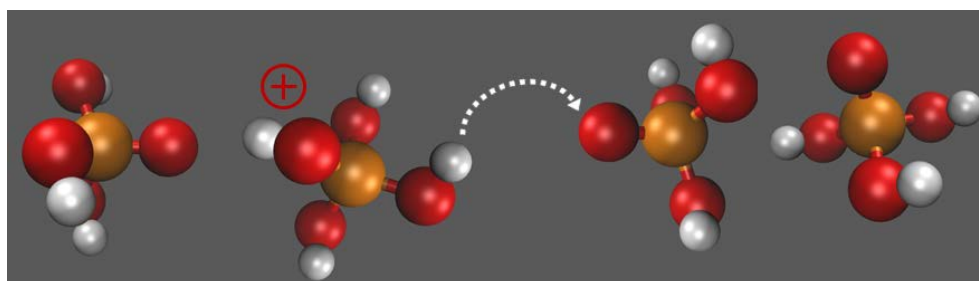


图 1-3 膜传导率曲线图^[7]

PBI 膜以其优越的性能受到了研究者的广泛关注，该膜可以与质子传导率高的物质掺杂，以达到提膜质子传导率的目的。聚苯并咪唑结构中咪唑环上 $N=C$ 的氮原子具有较强的碱性，容易被质子化，因此，聚苯并咪唑易被酸掺杂。PBI 掺杂无机酸膜具有诸多优点：120℃以上仍具有较高的质子传导率；制备简单，成本低廉；在低湿度甚至无水条件下使用，且保持良好的电导以及热稳定性能。可大大简化燃料电池的水热管理系统。与 PBI 掺杂的无机酸主要有硫酸、磷酸、盐酸、高氯酸和硝酸，纯磷酸分子之间可发生质子自传导，无水状态下质子扩散速率比其他无机酸高很多，所以在高温质子交换膜中一般选用磷酸与 PBI 掺杂得到掺杂磷酸的 PBI 膜 (PBI/H_3PO_4)^[12]。

低常温和高温质子交换膜的传质机理不同。在低常温和高温 PEMFC，大部分用的是杜邦公司的 Nafion 膜，如图 1-4 所示，磺酸官能团 ($-SO_3H^+$) 作为质子传输的载体，在水存在的情况下， H^+ 从磺酸官能团分离出来，与水分子结合形成水合氢离子 (H_3O^+)，所以 Nafion 膜需要 100% 的加湿^[13]。

图 1-4 Nafion 膜的质子传导机理^[13] (PEMFC 中应用 Nafion 膜)图 1-5 Grotthuss 机理^[13] (HT-PEMFC 基于磷酸的 PBI 膜)

在 HT-PEMFC 中,水被更少挥发的流体比如磷酸取代。基于磷酸的 PBI 膜是目前最具潜力的 HT-PEM,它的传质为 Grotthuss 机理,如图 1-5 所示,该机理认为载体分子静止,质子沿氢键链在载体分子间定向移动,该过程又称为跳跃机理。阳阴极和膜中传质原理用等式表示为^[14]:



该过程不需要水的参与,所以在 HT-PEMFC 的操作中反应气体不需要加湿,简化了进气系统。

1.3.4 高温质子交换膜燃料电池的研究现状

通过以上的介绍,可以看出 HT-PEMFC 从理论上具有很多优势,但是也存在着一一些挑战。认识它的机理有助于提升它在实际应用中的性能,充分发挥出高温优势,因此对 HT-PEMFC 各方面的研究在近几年一直是热点。

质子交换膜作为燃料电池的核心组件,其性能直接决定了整个电池的输出性能和使用寿命。对于掺杂磷酸的 PBI 膜,磷酸的负载量从对立的两个方面影响电池的性能。

一方面随着磷酸负载量的增加，质子的传导率增加，从而提高了电池的性能；然而另一方面，磷酸掺杂程度越高，膜的机械性能就会下降，而且因为孔隙率的减少，质量运输阻力增加，降低了电池性能^[15]。T Sousa 等用不同的磷酸负载量做了实验，发现最优的磷酸最优的体积质量分数为 0.3-0.5^[16]。磷酸含量可以通过温度和浸泡时间的改变来控制^[12]。

高温 PEM 燃料电池需要维持 120-180℃的工作温度，在启动放电前需要预热，在大功率放电时需要冷却，快速预热启动和温度控制问题同样受到广泛的关注。

HT-PEMFC 有高的电流密度，可以迅速根据要求改变输出满足功率需求，有相对简单的水热管理，对于电动汽车是非常合适的。电池在低温下的启动主要是避免冰的形成而将气体通道堵住，HT-PEMFC 因为生成的气态水会更容易排出，流道内的液态水含量很少，更有利于电池的冷启动^[17]，学者们对 HT-PEMFC 电动汽车如何快速升温启动做了如下研究。

胡章蓉^[18]对燃料电池堆的低温储存和冷启动方法进行了综述并分析了这些方法各自的优缺点，综述表明燃料电池可以通过固有设备和自身所存储的能量进行自启动。

Andreasen^[19]对 HT-PEMFC 的加热策略进行了对比分析。文中采用直接电加热和热空气加热两种方式进行了实验。实验结果显示采用热空气加热的方法比电加热方法更加均匀，也可以更有效的使电池温度升到设定值。

Debanand^[20]对基于掺杂磷酸的 HT-PEMFC 的预热过程中不同的加热技术基于启动的时间和膜的温度进行了仿真评估。要达到 HT-PEMFC 的设定温度，有四种预热的方法：（1）直接对双极板电加热；（2）对反应气体加热，通过气体与质子交换膜加热膜；（3）在双极板设计冷却液流场，通过加热冷却液加热电池；（4）在低电压高电流密度的情况下，电池内部电阻会产生大量的热预热电池。通过仿真后得出结论：在电池低于 100℃时，采用空气加热的方式能用较少的能源快速启动电池，超过 120℃时，空气加热变得无效，此时可以让电池在高电流密度下运行，生的热聚集在膜内可以加快电池的启动过程。通过电阻加热和空气加热的方式能显著减少电池的启动时间。

Y. Wang^[21]建立了一个动态的 HT-PEMFC 的启动过程模型，研究了不同的启动策略，得到的结论是最好的启动的配置是冷却液加热和反应物加热相结合。

Abdul^[22]对 HT-PEMFC 的启动过程做了大量的研究，他研究了启动过程的开路电压沸腾相变现象、阳极过电势的敏感度研究以及 CO 中毒动力学的瞬态分析。

黄好^[23]建立了一个 HT-PEMFC 的启动过程模型。有两种不同的启动方法：一种是恒电压启动，一种是恒电流启动。研究表明，恒电压启动对恒电流启动能更快达到操作温度。为了减少启动时间，对辅助启动的两种方法也进行了研究，分别是辅助加热双极板和可变电压启动的方法。可变电压启动是说在电池刚开始启动的过程中，使用启动电压为 0.1V，随着温度的提高而提高电压可以加快启动过程。

数值模拟能够直观并形象地展现燃料电池的内部传输和电化学反应现象，逐渐成为了一个有用且高效的研究工具；同时随着温度的提高，电池其它部件以及操作条件

也需要进行优化设计。所以在高温质子交换膜燃料电池的数值模拟和实验探究方面,研究人员做了大量的研究。

Peng^[24]利用计算流体力学软件对建立采用掺杂磷酸的 PBI 膜的三维单相不等温的 HT-PEMFC 模型进行了数值计算。该模型主要考虑的是流场内部反应气体的对流与扩散传输,还考察了气体组分的浓度变化以及电化学反应生成热、欧姆极化热对于电池性能的影响。数值计算结果表明热效应对电池的影响很大,电流密度会随着操作温度的上升而增大,同时电池流场的宽度和分布以及集流板的脊背面积是提高电池性能的重要参数,但该模型忽略了集流板、扩散层和催化层的欧姆热。

T Souse^[25, 26]对基于磷酸的 PBI 膜的 HT-PEMFC 进行了不同操作条件的模型,包括等温和不等温以及瞬态及动态建模,通过对不同流场设计的电池模型进行数值计算。这个模型的主要特色是在 3D 环境中应用了凝聚的薄膜作为催化层。

Jiao^[27]在建立的三维高温 PEM 燃料电池模型中,根据现有的实验数据,综合考虑了 PBI 膜的电导率随着温度、磷酸掺杂程度和环境相对湿度的变化情况,并对燃料电池的设计条件和工作条件作了系统的讨论和分析。

Zhang^[28, 29]通过实验分别探究了高温质子交换膜燃料电池的动态响应和相对湿度对其的影响。他搭建了实验测试平台,并且详细介绍了测试系统以及实验装置的型号和连接,另外他还用循环伏安法技术和交流阻抗技术来分析相对湿度对 HT-PEMFC 动力学性能的影响,但他没有说明测试用电池的材料选择及组装过程。

随着从低温到高温质子交换膜燃料电池的研究,HT-PEMFC 在不久的将来可能是商业化的改变。在高温下运行的 PEMFC 在工业上的运用更具有前途。HT-PEMFC 有高的电流密度,可以迅速根据要求改变输出满足功率需求,特别是在汽车行业是非常适合的。Yongfeng Liu^[30]综述了用于陆地运输的基于辅助单元的 HT-PEMFC。作者综述了柴油技术改革和 HT-PEMFC 电池堆的发展,基于柴油的 HT-PEMFC 系统的描述和评估,和技术角度分析了 HT-PEMFC 的辅助单元。他指出在陆地的运输中,HT-PEMFC 的多功能有更好表现,尤其是对水的产生速率有更简单系统和对燃料纯度有更好的容忍度,有着更好的市场前景。

HT-PEMFC 的系统设计是与燃料生产处理系统、发电系统结合^[4]。HT-PEMFC 系统因为高的 CO 等杂质的耐受力,不需要 CO 去除这一步骤,而且反应物进气不需要加湿,简化了整个系统,减少了成本。微型燃料电池热电联产系统(Micro-CHP)将制氢、发电和产热水有机结合,能很好的满足家庭及小型商业用户对电力和热量的需求,具体有广阔的市场空间和发展前景。对于 HT-PEMFC 来说,因为与环境温差比较大,它的热量更容易回收,能达到更高的效率,所以对 HT-PEMFC CHP 的研究越来越多。

HT-PEMFC 产生的热量也可以通过热交换器进行回收利用,Xin Gao^[5]优化了一个热电发动机的子系统来回收 HT-PEMFC 的多余的热量,这样提高了电池的转化率利用率。Alexandros^[31, 32]对不同功率的 HT-PEMFC 的热电联产的系统进行了研究,他研究

了基于 HT-PEMFC 的 1kWe 的热电联产系统用于丹麦住宅区的独栋的房子。

Behzad^[33]对 30kWe 的用于住宅区微型热电联产厂的 HT-PEMFC 进行了数学建模和参数研究。文章指出相对基于 LT-PEMFC 更够获得更高的电力效率。Barreras 等人^[34]对用于热电联产的 HT-PEMFC 的设计、制备和测试操作做了总结，对阴极和阳极的流场几何形状进行了设计，优化设计了电池堆的供气、密封、预热系统以及组装，最后进行了实验条件的探究，这对以后的用于 CHP 的 HT-PEMFC 都具有参考意义。

1.4 燃料电池流场形式研究

双极板流场的设计直接影响到电池内部反应气体的分布和传输、水管理、燃料利用率，最终影响电池的输出性能，是 PEMFC 最重要的研究点之一^[35]。PEMFC 流场设计的第一要点就是均匀性，因为不均匀的流场分布会引起催化剂层反应气体的分布不均，导致部分活化区域反应不充分，使得局部电流密度偏低，进而直接影响 PEMFC 的性能。

高温质子交换膜燃料电池从理论上带来了许多优势，为了能充分发挥出高温的优势，学者们从各个角度研究，努力提高高温燃料电池的性能，但对于流场的研究还很少。中低温燃料电池在流场设计方面的研究时间比较长，取得了较大的进展，设计和研究了多种流场形式和优化结构，主要有传统的流场结构和新型的流场结构，对高温燃料电池的流场设计具有参考意义。

1.4.1 传统流场的研究

如图 1-6 为传统的点状流场、平行流场、蛇形流场和交指型流场四种流场结构，流场结构和特点总结如下：

点状流场结构如图 1-6 (a)，这种流场结构在很大程度上放弃了流道，优点是压降较小，但流体流速低，而且反应气体会往流动阻力小的地方流动，使得反应气体的分布很不均匀，在低温质子交换膜燃料电池中，该流场还存在着角落水淹的现象。

如图 1-6 (b)，平行流场是通过将气体分配到并联的流道中来覆盖整个表面，它的特点是流程短，压降小，但在低温质子交换膜燃料电池中会造成不同流道中的气体的浓度分布不均匀，造成局部区域的供气不足，对电池的性能产生负面影响。

如图 1-6 (c) 所示的蛇形流场是由一条弯曲的流道，反应气体从入口进入，随着弯曲流道到出口，这种流场的气体推动力强，流场的压降较大。在常温质子交换膜燃料电池中，该种流场相比平行流场可以较容易排除液态水，但是其通道比较长，转弯多，会造成较大的压损，在高温下，生成的水为气态水，不需要高的压降来排出水，还会造成较大的外部功率损耗。

交指型流场的结构如图 1-6 (d) 所示，气体通道出口、入口不连续，入口端封闭。这样气体必须经气体扩散层流出，因而在气体扩散层形成强制对流，这样产生的剪切

力可以很好的提高排水能力，同时也加快了反应物与生成物的传输，提高了电流密度。但交指流场压力降较高，反应气体均匀分配能力不足，同时也需要较大的额外功，另外在设计不好的情况下容易发生短路，降低了电极与反应物的利用率。

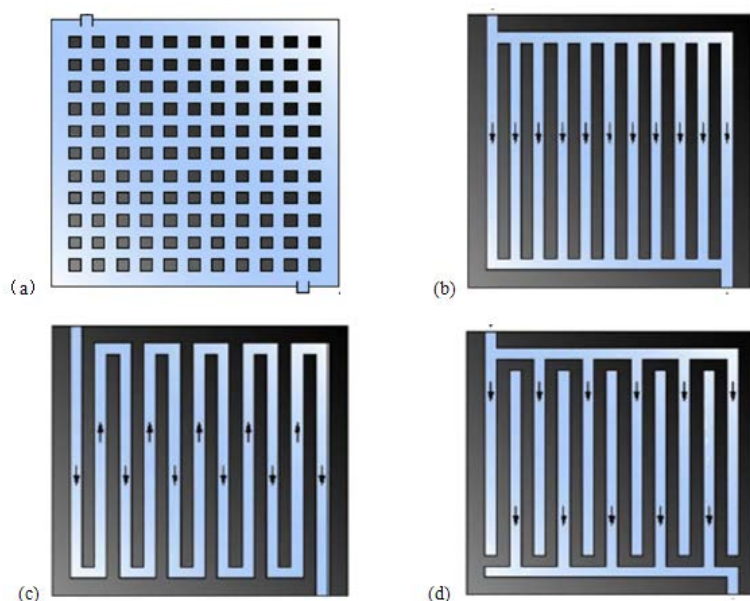


图 1-6 四种传统流场 (a) 点状流场, (b) 平行流场, (c) 蛇形流场, (d) 交指流场

1.4.2 新型流场的研究

质子交换膜燃料电池新型流场的设计主要包含分形设计^[36]、启发式仿生设计^[37]、正式仿生设计^[38]。分形结构在电子冷却、工程热力学等领域有了比较广泛的应用，而对于质子交换膜燃料电池的流场应用来说，Tuber^[37]等 2004 年提出一种基于分形算法的多通道分形结构，如图 1-7，是最早的分形结构设计。Tuber 还对其性能进行了测试，并与蛇形流场和平行流场做了对比，测试得到的电流密度设计的分形结构流场相较平行流场仅提高了一点，而蛇形流场是三种中相对性能最高且最为稳定，他还指出电池流道内出现水淹现象而造成堵塞影响电池性能。虽然这种设计的分形结构流场没有取得很好的性能，但是这种采用分形算法来构建流场结构的方法值得借鉴。

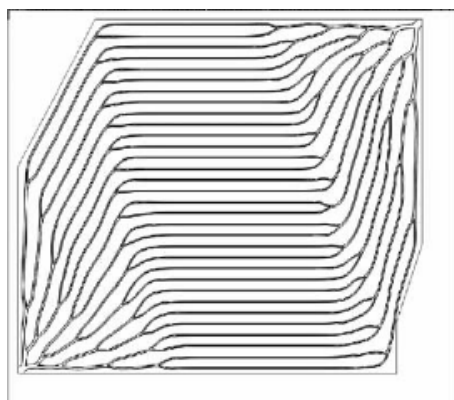


图 1-7 多通道分形结构^[37]

Ramos-Alvarado^[36]等采用分形构形理论建立了不同级数的分形结构，如图 1-8 所示，仿真结果表明流场结构随着分形级数的增大，电流密度逐渐增大，并且取得更均匀的分布。然而随着分形级数的增大，流场的出口变多导致双极板的加工变得更加困难，因此目前并没有实验数据的支持。但是研究表明分形流场可以取得比较小而均匀的压力分布，可以对这种结构进一步优化来提升电池性能以及减少加工成本。

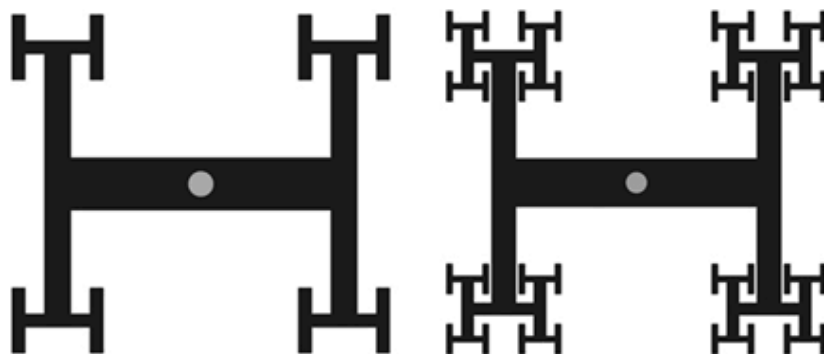


图 1-8 不同分级数的分形结构^[36]

在质子交换膜燃料电池的新型流场研究中，仿生物结构也是设计的热点。这些仿生物结构是启发式仿生设计，这些启发式生物系统包括树叶、肺、血液。

Kloess^[39]结合了仿生学和蛇形及交指形流场的优点设计了两种流场——仿树叶叶脉和哺乳动物肺部的流场形式，结构如图 1-9 所示，数值模拟结果得出仿树叶叶脉和哺乳动物肺部的流场形式相对交指流场和蛇形流场有着更小的气体流，且有着更均匀的气体扩散，但这种流场在实际应用中可能会出现水淹现象。

Roshandel^[40]提出了仿树叶脉络的仿生流场（如图 1-10 所示），数值计算结果表明采用这种仿叶脉的流场形式的燃料电池相对于平行流场和蛇形流场有着更高的功率密度，以及有着更均匀的气体浓度和压降分布。

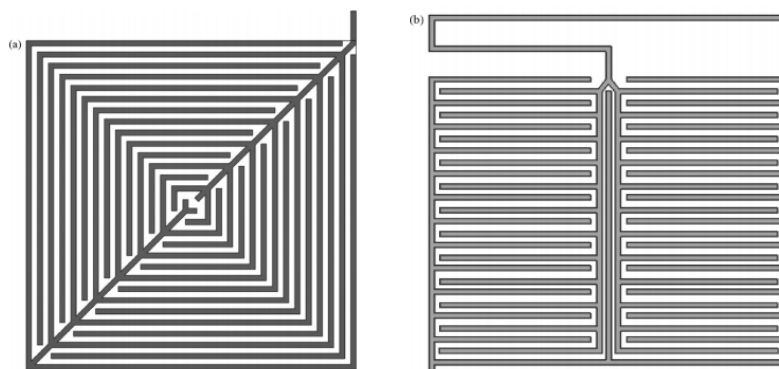
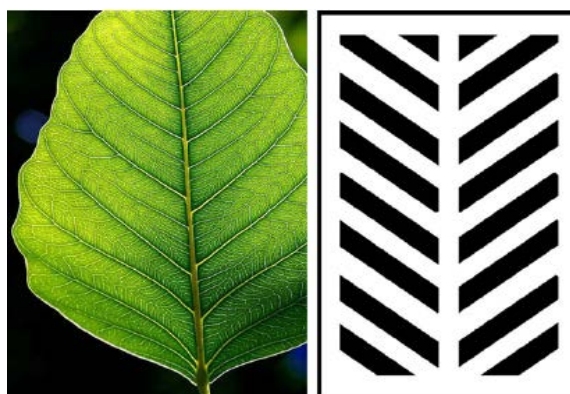
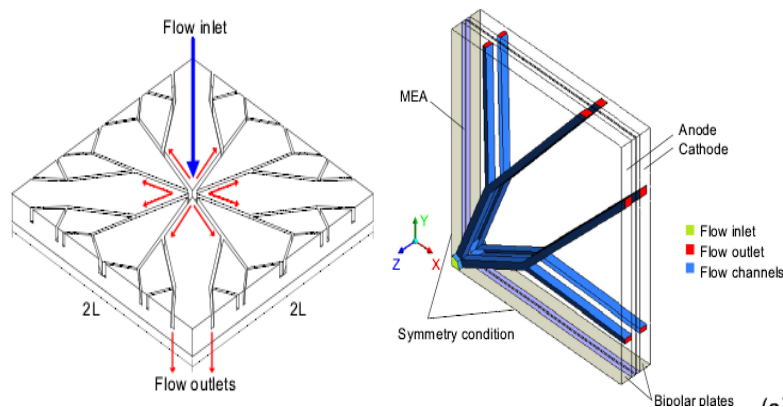


图 1-9 仿树叶叶脉和哺乳动物肺部流场形式^[39]

图 1-10 仿树叶脉络流场^[40]

Tao Chen^[41]也基于叶片脉络使用仿生相似理论为质子交换膜燃料电池设计仿生流场的双极板。通过数值模拟证明了仿生流场的分支级数和位置将影响质子交换膜燃料电池性能。分支的位置对出口速度有很大的影响，分支越多，更有利于水的排放。最后，作者还研究了仿生流场不同的操作参数（温度、压力、相对湿度和化学计量学）对质子交换膜燃料电池的性能影响。这样一种优良的流场的质子交换膜燃料电池的双极板结构可以实现。

Daniel^[42]利用计算流体动力学（CFD）分析了燃料电池的三维模型。流场设计为径向，树状几何图形连接中心入口流向周边的燃料电池，如图 1-11 所示。对作为 PEM 燃料电池的流场通道，有着不同级数的三个流场形状进行了研究。用极化和功率曲线表征燃料电池的性能，并与传统的流场形式比如蛇形流场和平行流场的燃料电池做对比。流场分析的结果表明，树状分形流场可以提供一个相对较低的压降以及均匀的流场分布。发现随着分形级数增加，燃料电池可以得到一个更大的有效面积以产生更高的电流。

图 1-11 仿生流场燃料电池示意图^[42]

Nannan Guo^[43]设计的一系列仿生流场设计灵感来自树叶的脉络结构。如图 1-12 所示，两种不同的配置，交指型的和非交指型的两种结构来实现多层次结构。使用 Murray 定律设计的仿生流场与恒定的通道宽度做比较。数值和实验研究都对这个仿生设计进行探讨。对不同流场设计的流道和气体扩散层的质量、速度、压力分布以及燃

料电池的性能进行了研究。结果表明，相比传统设计，交指型的仿生设计提高了20%-25%的燃料电池的性能。

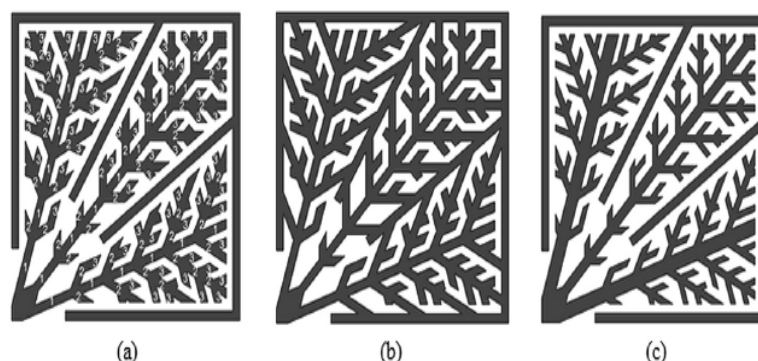


图 1-12 (a) 恒定流道宽度的交指型仿生流场 (b) 恒定流道宽度的非交指型仿生流场 (c) 用 Murray 定律确定的不同流道宽度的交指型流场^[43]

优化流场需要平衡反应气体分布、水管理、电子传输、压降和制造简单。本文以上回顾了 PEMFC 新的流场设计并讨论和评价这些设计，以上的研究表明：利用仿生的树形结构流场的燃料电池比传统的常见流场能取得较小均匀的压降和更均匀更大的电流密度，取得更好的电池性能以及使用 Murray 定律得到的通道宽度而设计的仿生流场比使用恒定通道宽度的流场取得更好的电池性能。然而，这些新的流场设计虽然在仿真中取得比较理想的结果，但是缺少设计标准和标准尺寸，而且加工比较困难^[44]，对于简化 HT-PEMFC 的流场设计还需要进一步改进。

1.4.3 高温 PEMFC 的流场形状探究

目前对高温质子交换膜燃料电池的流场研究中，主要是基于平行流场、蛇形流场、交指型流场和点状流场等常见流场形式，通过模拟和实验分析其极化曲线、反应气体浓度分布和速度场分布、以及电池电流密度分布等情况对流场形状进行比较分析研究。

Justo Lobato^[45]应用有限元软件 COMSOL 模拟了四通道蛇形流场、平行流场和点状流场对 HT-PEMFC 的性能影响。他还通过电流分布测量的方法对四通道蛇形流场、点状流场、平行流场、交指型流场探究流场几何结构对电池性能的影响^[46]。结果表明四通道蛇形流场和点状流场反应物的扩散更有效，相对于平行流场和交指型流场能得到比较均匀的电流密度。

解书艳^[47]基于 fluent 软件对基于单蛇形流场、多蛇形流场和平行流场的电池进行仿真分析，得到仿真结果后，从电池内的氧气浓度分布、液态水分布以及电流密度分布等几个方面综合考虑，认为单蛇形流场优于平行流场优于多蛇形流场。但作者考虑的最高工作温度为 100℃，并不能代表 HT-PEMFC 的工作情况。

Rodolfo Taccani^[48]针对高温 PEMFC 下的五蛇形通道、四蛇形通道和平行通道三种设计进行了研究。实验结果显示，蛇形流场能够带来更好的电池性能，但是会造成较

大的压损。

陈士忠^[49]采用不同结构的蛇形流场板组合而成的4种不同流场的HT-PEMFC燃料电池模型,在相同的操作条件下,利用多物理场直接耦合分析软件进行模拟分析,得到极化曲线、阴极氧气浓度及阴极流道中心压力变化。

孙红^[50]建立了一个二维、单相、稳态数学模型模拟研究高温质子交换膜燃料电池阴极氧气和水蒸气分布规律,分析流道深度及宽度对电池阴极中氧气、水蒸气浓度分布的影响。结果表明在高温质子交换膜燃料电池阴极中,氧气浓度沿着流道方向降低,而水分浓度则升高;从催化剂层到扩散层,氧气浓度升高,而水分浓度降低。在一定范围内增大流道深度,电池阴极催化剂层和扩散层内氧气浓度越大,水分浓度越小。在一定范围内增大流道宽度,电池阴极扩散层和催化剂层内氧气浓度越小,水分浓度越大。研究结果对高温质子交换膜燃料电池的流场结构参数的优化具有重要参考价值。

以上文献综述表明,在高温质子交换膜燃料电池中,压降过大仍然是传统的蛇形流场、交指形流场普遍存在的问题,压降大不仅会消耗很多的泵能,还容易引起气体分配不均匀,造成电池性能不稳定且寿命变短。尽可能减小压降是流场设计时必须考虑的一个问题。平行流场在HT-PEMFC中有着更多的优势,平行流场是通过将气体分配到并联的流道中来覆盖整个表面,它的特点是流程短压降小,但会造成气体流动缓慢而且不同流道中的气体的浓度分布不均匀,造成局部区域的供气不足,对电池的性能产生负面影响。所以如何加快气体流动和分布均匀是HT-PEMFC流场的一个设计点。

1.5 研究内容

高温质子交换膜燃料电池将工作温度提升在100℃以上,有效解决了常温质子交换膜燃料电池存在的水热管理复杂、容易催化剂中毒等问题,取得了更好的性能。燃料电池双极板上的好流场结构能带来良好的物质输送特性,使得燃料电池能获得比较均匀的电流密度,是影响电池性能和效率及成本的重要因素。常温质子交换膜燃料电池的流场设计往往主要关注生成的液态水的管理和流场压力损失,而高温下反应生成气态水,使得流场关注点发生变化,电池供气充足均匀以及电池温度管理成为了主要设计点。

树状分形结构广泛存在于自然界中,这种结构是大自然长期进化后的结果,在传质与运输方面有很多优异的特性。在国家自然科学基金(51175472)的支持下,本文设计了基于树状分形的对称流场,并通过数值模拟和实验研究来确定这种新型流场的性能。对此本文主要研究了以下内容:

(1) 根据树状分形基本结构结合平行流场,根据Murray定律和其推广公式计算流场尺寸,设计出一种新的树状分形流场结构。

(2) 从基本流体力学和电化学反应两大部分建立基于了磷酸掺杂的PBI膜的高

温质子交换膜燃料电池的数学模型。

（3）建立树状分形和平行流场的三维稳态单相模型，并对电池的传质过程、电荷传输以及电化学反应进行模拟，得到电池的极化曲线和功率密度曲线。同时还从反应气体浓度、电流密度分布以及压降值及分布等方面对比探究两种流场结构对高温质子交换膜燃料电池性能的影响。

（4）根据高温质子交换膜燃料电池的材料和测试特性，选择合适的基本部件材料并进行前处理，设计组装出基于树状分形流场的高温质子交换膜燃料单电池，并搭建测试平台对组装好的单电池部分特性进行实验测试，以验证数值计算结果的准确性和探究由于高温带来的对材料特性和实验测试的挑战。

第 2 章 高温 PEMFC 的树状分形流场设计

流场结构是影响电池性能及效率和成本的重要因素，好的流场结构能带来良好的物质输送特性以获得比较均匀的电流密度，提高电池性能和使用寿命。在高温质子交换膜燃料电池中，由于工作温度大于 100℃，电化学反应生成的是气态水，与低常温质子交换膜燃料电池不同的是，因为高温质子交换膜的运输的机理不同，不需要保持一定的含水量来保持质子传导率，也不需要大的压降排出液态水以防止阴极的水淹现象；同时，温度的提高显著加快了电极活化过程，加快了电池反应速率，使得流场关注点从生成的液态水的管理和流场压降变成电池供气充足均匀以及电池温度管理。

树状分形结构广泛存在于自然界中，这种结构是大自然长期进化后的结果，在传质与运输方面有很多优异的特性，研究人员的大量研究表明，树状分形结构的流场设计在热交换器和常温质子交换膜燃料电池的流场应用中能够取得更均匀的气体分布和温度分布以及更小的压降，这与高温质子交换膜燃料电池的流场设计要求很契合，所以本章提出基于树状分形结构的 HT-PEMFC 的流场设计。

2.1 Murray 定律及推广

分形网络中母管和子管的最优化关系是由 Murray 于 1926 年经过合理的数学假设（流道内流体为牛顿流体；流道为圆形直管；流道内流体粘滞系数为常数；流道内流体的流动为层流）首次提出在流体体积固定的前提下血管的直径存在最优比例关系（Murray Law）^[51]，几何特征为母管半径/直径的立方应该等于子管半径/直径的立方和。Murray 假定哺乳动物血液循环系统中的分形结构是通过大自然长期选择进化而成的流体输运过程中能耗最小的最佳组合方式，这种结构消耗最小的生物功。在血管分叉网络系统中，维持血液循环所需的能量 E 主要由两部分组成，即血液流动所需能量 E_μ （克服血液粘性阻力所做的功）和维持新陈代谢所需的能量 E_m 。

根据 Hagen-Poiseuille 方程得到克服阻力所做的功的表达式为：

$$E_\mu = pq = \frac{128\mu l q^2}{\pi D^4} \quad (2-1)$$

其中 p 是血管的压降； q 是血管过断截面流量； μ 是动力粘度； D 和 l 分别是血管的直径和长度。

新陈代谢所需能量随着循环系统的体积增长而线性增加，将其表示为：

$$E_m = bV = b\pi D^2 l / 4 \quad (2-2)$$

其中常数 b 为是单位体积血液在单位时间内的消耗的能量，表示为新陈代谢系数； V 是血管的体积。

所以总能耗 E 表示为:

$$E = E_{\mu} + E_m = \frac{128\mu l q^2}{\pi D^4} + \frac{b\pi D^2 l}{4} \quad (2-3)$$

在给定流量 q 和血管长度 l 的条件下, 上述方程中只有直径 D 是变量, 因此能耗最小时应有总能耗 E 对直径 D 的微分为 0, 表示如下:

$$\frac{dE}{dD} = \frac{dE_{\mu}}{dD} + \frac{dE_m}{dD} = -\frac{512\mu l q^2}{\pi D^5} + \frac{b\pi D l}{2} = 0 \quad (2-4)$$

得到流量 q 和直径 D 的关系为:

$$q^2 = \frac{b\pi^2 D^6}{1024\mu} \quad (2-5)$$

$$\text{即 } q = kD^3 \quad (2-6)$$

其中 k 为常数。

将方程(2-5)应用到血管分叉系统中的一个单独分叉, 如图 2-1,

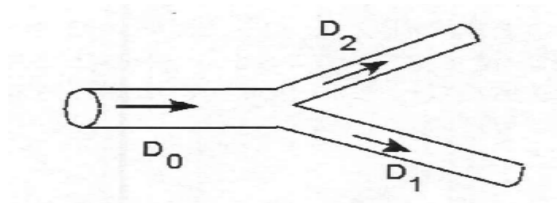


图 2-1 Murray 定律示意图

由质量守恒可得:

$$kD_0^3 = kD_1^3 + kD_2^3 \quad (2-7)$$

$$\text{即: } D_0^3 = D_1^3 + D_2^3 \quad (2-8)$$

其中: D_0 、 D_1 、 D_2 分别为如图 2-1 的前级总管和后级分管直径。

特殊情况下, 当 $D_1=D_2$ 时, 可以得到:

$$D_0 / D_1 = 2^{\frac{1}{3}} \quad (2-9)$$

由于在 Murray 定律的推导过程中并没有对于分形结构的对称性进行假设或者近似, 没有限定分形结构是对称的或者是双分叉结构, 因此 Murray 定律同样也适用于非对称和多分叉的情况。比如对于三分叉的情况, 相应的 Murray 定律的表示应该为

$D_0^3 = D_1^3 + D_2^3 + D_3^3$, 其中 D_3 是第三个分叉子管的直径。

公式 2-8 和 2-9 都为 Murray 定律的表现形式。不仅血管分形系统, 还有其它很多

生物分形系统都符合 Murray 定律。研究者还在不同的生物输运系统中发现了 Murray 定律，尤其是在哺乳动物的呼吸系统，比如气体在肺部流动和血液在毛细血管床中的流动等问题，还可以通过最小化流阻来优化。尽管 Murray 定律是一个纯理论结果，但是大量的生理实测数据都较好地遵从该定律。因此这一定律一直被认为是生物分形输运系统的基本定律和普遍原理^[52]。不仅如此，尽管 Murray 定律是从生物系统中得到，但是同样适用于非生命系统^[53, 54]。

在 Murray 定律提出时，假设血管是圆形，为了方便加工，一般采用的流道横截面形状为矩形而不是圆形。Stephenson 等人^[55]将 Murray 进行了推广，得到了适用于任意几何形状和规模的流体网络优化原则。通过考虑广义定律的局限性，定义了子-母最优流道面积率 Γ ，表示为：

$$\Gamma = \frac{A_d}{A_p} \quad (2-10)$$

其中 A_d 表示子管流道的横截面面积， A_p 表示母管流道的横截面面积。

对于由母流道分为 N 个子分支的任何横截面形状不变的流道，通过计算推导得到子-母最优流道面积率 Γ 为：

$$\Gamma = N^{\frac{2}{3}} \quad (2-11)$$

Bejan^[56]的研究表明在节点处一分为二是最好的分流方式，即本文流场设计中取 $N=2$ 。

对于分叉结构的长度关系，它的研究还没有直径深入，还没有类似 Murray 定律的基本原理确定最优化的长度关系。现在比较通用的方法是近似认为其长度比例关系和直径比例关系相同^[57]，即

$$L_i / L_{i+1} = 2^{\frac{1}{3}} \quad (2-12)$$

在下一节，本文将利用上述的 Murray 定律及其推广公式对高温质子交换膜燃料电池双极板的树状分形流场结构几何尺寸进行计算。

2.2 基于树状分形的高温 PEMFC 流场设计

树状分形网络结构已被各国学者开展了大量的研究，在电子冷却^[58, 59]、工程热力学^[60, 61]以及微流道^[62, 63]和燃料电池等领域有了比较广泛的应用，在电子冷却等方面的这些研究表明树状分形结构的流场的散热效果比传统的流场好，具有温度均匀性好、压降小的明显优势；在燃料电池等领域很多学者对树状分形网络的传输特性进行了研究，研究表明，树状分形网络相较于平行通道结构具有更优秀的传质性能。

目前常见主要有三种形式的树状分形网络：Y 型、H 型、T 型^[64]，如下图 2-2 所示：

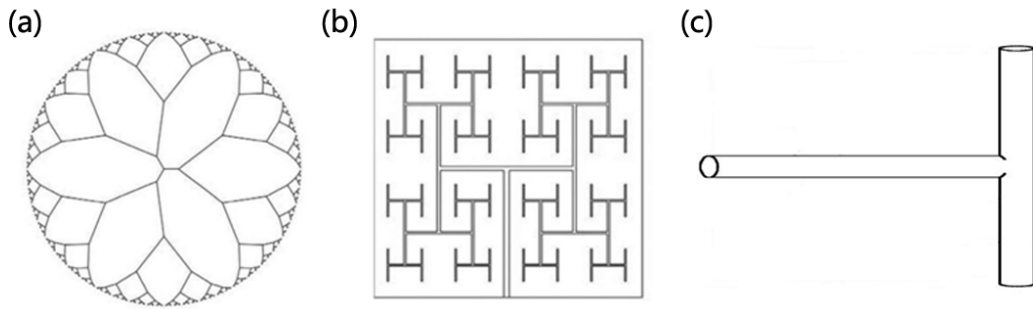


图 2-2 三种基础分形结构：(a) Y 型 (b) H 型 (c) T 型

在这三种基础分形形状中，因为 H 型可以看作是由两个 T 型分形网络经过一定的迭代法则迭代而成，所以又以 Y 型和 T 型的研究居多。但是由于 Y 型分形结构的分叉角度可变，考虑双极板流场的可加工性与加工成本，选择 T 型，同时结合平行流场，使得分叉角度为 180° ，增大分形级数，得到如下图 2-3 的结构作为本文流场设计的结构。

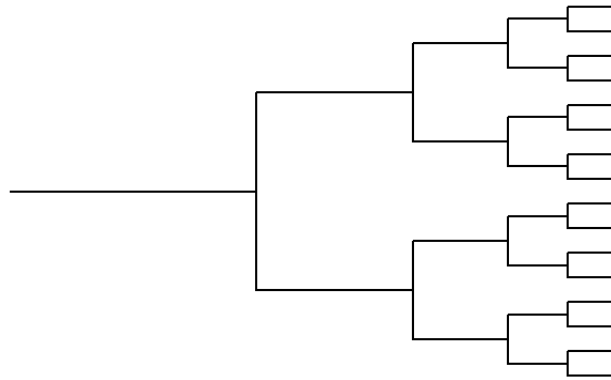


图 2-3 流场设计结构示意图

根据前文的设计思路和理论基础，本文设计的流场形状是对称的结构，流场两边为分形区域，中间是平行反应区域。流道横截面形状设计为矩形以便于加工。为了均匀分配反应气体同时增加反应面积，反应气体从一个总的入口流入，经过起始主干道后进入分形区域，在此区域中，反应气体在每个分支点进行分流，进入下一级更小的流道，流道的宽度越来越小，流场覆盖的面积增加。经过四级分支后，流道数目达到 $2^4=16$ 条，此时反应气体进入平行反应区域以获得更多的反应面积。同时为了促进气体的流动，出口采用和入口相同尺寸的分形区域，使流场取得对称结构。基于树状分形的 HT-PEMFC 流场设计原理图如下图 2-4:

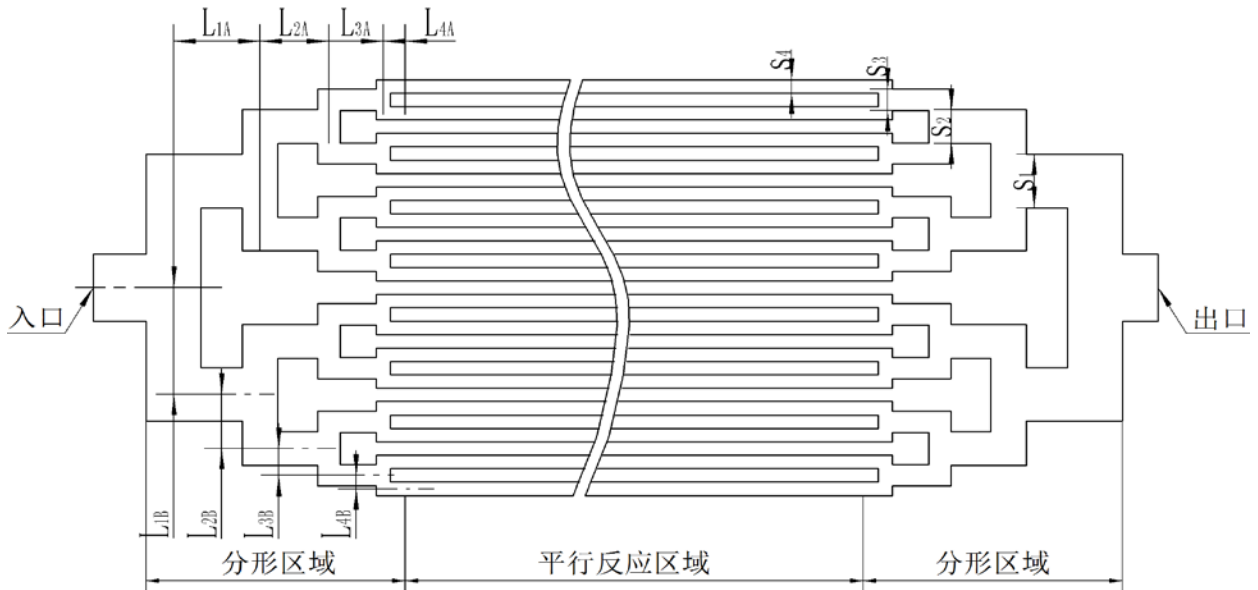


图 2-4 树状分形的 HT-PEMFC 流场设计原理

在燃料电池中，流道的尺寸对电池的性能产生很重要的影响^[65, 66]。现行流道设计研究中一般的流道的尺寸为：流道宽度在 0.5~3mm 之间；脊部宽度在 0.5~3mm 之间；流道深度在 0.2~2.5mm 之间^[35]。为了方便与标准面积的电池做性能对比，本文电池的活化面积设定为 25cm²。平行区域流道宽度取 0.8mm，脊背宽也取为 0.8mm，整个流场深度取 1mm。本文根据上一节阐述的 Murray 定律及其推广定律并且结合上述的流场设计计算得出流道尺寸。

计算得出的树状分形结构流道的具体尺寸在下表 2-1 中列出。

表 2-1 分形区域流道几何参数列表

分支数	流道宽度 S (mm)	分支长度 L _A (mm)	分支长度 L _B (mm)	深度 H (mm)
1	3.12	5	6.4	1
2	2.01	3.96	3.2	1
3	1.27	3.15	1.6	1
4	0.8	2.5	0.8	1

根据具体尺寸在三维软件 UG 中建模得到的流场结构如下图 2-5 所示

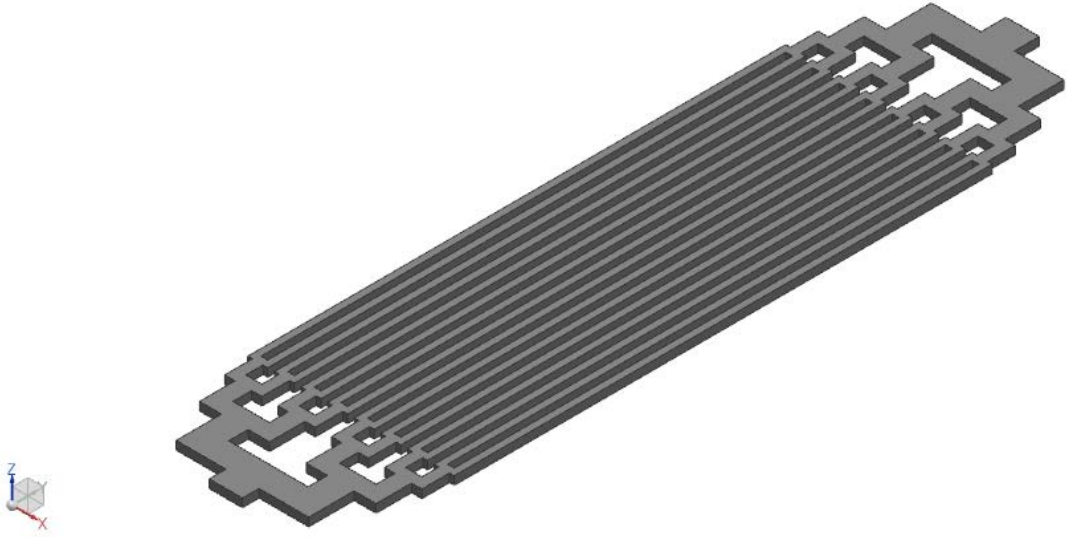


图 2-5 树状分形流场模型

2.3 本章小结

本章内容的前一部分简单介绍了可用于流场几何设计的树状分形理论，重点介绍了 Murray 定律的由来和推广，在后一部分详细介绍了本文用于高温质子交换膜燃料电池的流场设计思路，确定流场结构并且根据理论计算流道的具体尺寸。设计出基于树状分形的流场结构。

第3章 高温 PEMFC 的数学模型

高温质子交换膜燃料电池是一个耦合了流-热-电的复杂动态系统，而且不同的流场形状和操作条件对电池性能都有着一定的影响。对燃料电池进行实验研究费用很高，并且由于电池内部反应的复杂性和技术的限制，用实验方法很难测得电池内部的多组分扩散和电化学反应过程。利用数学模型来准确模拟高温质子交换膜燃料电池工作过程中的传质传热、电化学反应过程和电池运行状态具有十分重要的意义。本章较为详尽地叙述了高温质子交换膜燃料电池仿真计算的基本数学模型，为后续仿真及实验分析提供相关的理论基础。

3.1 模型基本假设

由于高温质子交换膜燃料电池实际运行情况的复杂性，本文在建立模型的过程中在不影响模拟结果的情况下对模型做出以下基本假设：

- (1) 由于电池内部低的流体流速以及小的压力梯度，故电池内气体流动假设为层流以及不可压缩的；
- (2) 由于低压以及 HT-PEMFC 操作，气体混合遵守理想气体定律；
- (3) 反应气体不会渗透穿过 PBI 质子交换膜；
- (4) 对于高温燃料电池而言，工作温度在 100℃ 以上，反应生成的水以气态形式存在，不考虑水在膜上运输；
- (5) 电化学反应在催化层表面进行；
- (6) 膜和电极均匀且各向同性；
- (7) 组件之间的接触电阻忽略不计。

3.2 基本流体力学模型

对于高温质子交换膜燃料电池，其基本流体力学模型主要包括质量守恒、动量守恒、组分守恒和能量守恒方程。

3.2.1 质量守恒方程

质量守恒方程表示是单位时间内一个流体微元增加的质量与同一时间内流入该微元体的物质的净质量相等。方程第一项描述质量随时间的累计，第二项描述质量流量的变化。在假设流体为连续介质和低速流条件下，连续方程为：

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho)}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon\rho\vec{u}) = S_m \quad (3-1)$$

其中 ε 为多孔介质的孔隙率； ρ 为流体密度（单位： $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ）； \vec{u} 为流体速度矢量（单位： $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ）； S_m 为质量源项。

$$\text{在阳极催化剂层上: } S_m = S_{\text{H}_2} = -\frac{M_{\text{H}_2}}{2F} j_a$$

$$\text{在阴极催化剂层上: } S_m = S_{\text{O}_2} + S_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{2F} j_c - \frac{M_{\text{O}_2}}{4F} j_c$$

$$\text{在其他区域: } S_m = 0$$

其中 F 表示法拉第常数； M_{H_2} 、 M_{O_2} 、 $M_{\text{H}_2\text{O}}$ 分别代表 H_2 、 O_2 及水蒸汽的摩尔质量（单位： $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ）； j_a 、 j_c 表示电池阳极和阴极的体交换电流密度（单位： $\text{A}\cdot\text{m}^{-3}$ ）。

3.2.2 动量守恒方程

单位时间内，一个流体微元动量变化率与作用在该微元上的压力的和相同，用动量方程就述为：

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho\vec{u})}{\partial t} + \nabla\cdot(\varepsilon\rho\vec{u}\vec{u}) = -\varepsilon\nabla P + \nabla\cdot(\varepsilon\mu\nabla\vec{u}) + S_u \quad (3-2)$$

其中 P 为流体压力（单位： Pa ）； μ 为动力粘度（单位： $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ）； \vec{u} 为流体速度矢量（单位： $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ）； ε 为多孔介质孔隙率； S_u 为电池的动量源项。

在电池的流道和扩散层中：

$$S_u = 0$$

下式为动量源项，描述了在阴阳极多孔介质中由于 Darcy 阻力所产生的压力降：

$$S_u = -\frac{\mu}{K}\varepsilon v$$

其中 K 代表多孔介质的渗透率（单位： m^2 ）； ε 代表多孔介质的孔隙率。

3.2.3 组分守恒方程

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho x_i)}{\partial t} + \nabla\cdot(v\varepsilon\rho x_i) = \nabla\cdot(\rho D_i^{\text{eff}}\nabla x_i) + S_{s,i} \quad (3-3)$$

其中 ε 表示孔隙率； x_i 表示气体的质量分数； D^{eff} 表示气体的有效扩散系数； $S_{s,i}$ 表示组分源项；下标 i 表示组分。

方程左边两项分别表示是组分动态项和平流项，方程右边第一项表示在多孔介质中的 Fick 扩散。

在多孔介质中，气体的分子往往被毛细孔管壁所阻碍。为计入这些阻碍的影响，

需要修正扩散流通量。通常是通过引入修正的或有效的扩散率而实现的。根据 Bruggemann 修正，在多孔电极中的有效扩散率可以表示为：

$$D_{ij}^{eff} = D_{ij} \varepsilon^{1.5} \quad (3-4)$$

其中 ε 表示多孔结构的孔隙率，即孔体积和总体积的比值。

考虑扭曲系数 τ 的影响，上式表示为：

$$D_{ij}^{eff} = D_{ij} \varepsilon^\tau \quad (3-5)$$

扭曲系数描述了由于流动路径的曲折或盘旋所引起的附加阻抗。

在高温条件下，另一种有效扩散率的修正更为精确：

$$D_{ij}^{eff} = D_{ij} \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (3-6)$$

当一个扩散过程涉及三个或者更多的物质时，多成分扩散起作用。在低密度下，多成分气体扩散可以用 Maxwell-Stefan 方程来近似描述：

$$\frac{dx_i}{dz} = RT \sum_{j \neq i} \frac{x_i N_j - x_j N_i}{p D_{ij}^{eff}} \quad (3-7)$$

其中 x_i, x_j 表示气体 i, j 的摩尔分数； N_i, N_j 表示气体 i, j 的摩尔通量（单位： $\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1}$ ）； R 是气体常数（单位： $\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ ）。该方程使得我们能够通过把构成混合物的其他所有物质 i 和物质 j 的相互作用的效果相加，计算物质 i 在 z 方向上的分布。

D_{ij}^{eff} 是有效二元扩散率（ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ），可以用下面方程得到：

$$D_{ij}^{eff} = \frac{a}{p} \left(\frac{T}{\sqrt{T_{c,i} T_{c,j}}} \right)^b (P_{c,i} P_{c,j})^{\frac{1}{3}} \left(\sqrt{T_{c,i} T_{c,j}} \right)^{\frac{5}{12}} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{\frac{1}{2}} \varepsilon^{1.5} \quad (3-8)$$

其中 T_c, P_c 表示组分 i, j 的温度和压力； M 表示组分的摩尔质量；对于氢气、氧气这两种非极性气体，通常取 $a=0.0002745$, $b=1.832$ ，而对于水蒸气通常取 $a=0.000364$, $b=2.334$ 。

3.2.4 能量守恒方程

对于整个电池，能量守恒方程都可以表示为公式 3-9，式中左边从左至右依次为非稳态项和对流项，右边从左至右依次为扩散项和能量源项。

$$\frac{\partial(\varepsilon \rho c_p T)}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon \rho c_p \vec{u} T) = \nabla \cdot (\lambda_{eff} \nabla T) + S_T \quad (3-9)$$

其中 C_p 表示比热容（单位： $\text{J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$ ）； λ_{eff} 表示有效热导率（单位： $\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ ）； S_T 为电池能量的源项； T 表示温度（单位： K ）。

对多孔介质中的比热容修正如下：

$$(\rho_s C_p)_{eff} = (1 - \varepsilon) \rho_s C_{p,s} + \varepsilon \rho C_p \quad (3-10)$$

其中 ρ_s 、 $C_{p,s}$ 分别表示的是多孔介质中固体的密度和比热容； ε 表示多孔介质的孔隙率。

3.3 电化学反应模型

3.3.1 电荷守恒方程

质子交换膜燃料电池的电势是双电势即固相电势和膜相电势差异的结果。其电荷守恒方程表示为：

$$\nabla \cdot (\sigma_{sol} \nabla \phi_{sol}) + S_{sol} = 0 \quad (3-11)$$

$$\nabla \cdot (\sigma_{mem} \nabla \phi_{mem}) + S_{mem} = 0 \quad (3-12)$$

其中 σ_{sol} 、 σ_{mem} 分别表示固相、膜相的电导率（单位： $1 \cdot (\text{ohm} \cdot \text{m})^{-1}$ ）； ϕ_{sol} 、 ϕ_{mem} 分别表示固相、膜相的电势（单位：V）； S_{sol} 、 S_{mem} 分别表示电子、质子电流源项。

在本文高温质子交换膜燃料电池模型中，膜的电导率随温度变化可以由 Arrhenius 方程描述为：

$$\sigma_{mem} = \sigma_0 \exp \left[-\frac{E_{A,\sigma}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (3-13)$$

其中 $E_{A,\sigma}$ 是活化能； σ_0 是指前因子，其值取为 $12.99^{[28]}$ 。

在阳极和阴极，电流源项存在着一定的差异。

$$\text{在阳极侧：} \quad S_{sol} = -j_a, \quad S_{mem} = +j_a;$$

$$\text{在阴极侧：} \quad S_{sol} = +j_c, \quad S_{mem} = -j_c;$$

$$\text{其他区域：} \quad S_{sol} = 0, \quad S_{mem} = 0。$$

3.3.2 电化学反应方程

质子交换膜燃料电池中的电化学反应主要在催化层电极表面发生。电化学反应主要是指 Butler-Volmer 方程，基本阐述了电化学反应产生的电流随活化过电势指数增加，表示如下：

$$j_a = i_a^{ref} \left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2}^{ref}} \right)^{\beta_a} \left[\exp \left(\frac{\alpha_a F \eta_a}{RT} \right) - \exp \left(-\frac{\alpha_c F \eta_a}{RT} \right) \right] \quad (3-14)$$

$$j_c = i_c^{ref} \left(\frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^{ref}} \right)^{\beta_c} \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O}^{ref}} \right)^{\beta_c} \left[\exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta_c}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta_c}{RT}\right) \right] \quad (3-15)$$

其中 F 为法拉第常数。其值为 $F=96487 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； p 为反应物的分压； p^{ref} 为参考压力； β 为浓度指数，在电池阳极， $\beta_a = 0.5$ ；在电池阴极， $\beta_c = 1$ ； α 为传递系数，它的值取决于活化能的对称性，它表示反应界面电势的改变如何改变正向和逆向的活化能的大小。 α 的值总是介于 0~1 之间，对于“对称”反应， $\alpha = 0.5$ 。

i_a^{ref} ， i_c^{ref} 分别为阴阳极的参考交换电流密度，其值表达式为：

$$i_a^{ref} = i_{a,0}^{ref} \exp\left[-\frac{E_{A,a}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (3-16)$$

$$i_c^{ref} = i_{c,0}^{ref} \exp\left[-\frac{E_{A,c}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (3-17)$$

其中 $E_{A,a}$ ， $E_{A,c}$ 为活化能； $i_{a,0}^{ref}$ 、 $i_{c,0}^{ref}$ 为阳极和阴极在参考温度 T_0 下的参考电流密度，分别取值 1.0×10^8 ， $1.7 \times 10^{2[28]}$ ； η_a ， η_c 为催化层表面过电势，代表了为了克服同电化学反应相关的活化能垒而损失的电压，可以表示为：

$$\eta_a = \phi_{sol} - \phi_{mem} \quad (3-18)$$

$$\eta_c = \phi_{sol} - \phi_{mem} - V_0 \quad (3-19)$$

其中 V_0 为热力学平衡电势，即开路电压，等于燃料电池在给定温度压力下的理论电压，在高温质子交换膜燃料电池中 ($T > 373.15\text{K}$)，表示为^[28]：

$$V_0 = 1.17 - 2.756 \times 10^{-4} (T - 373.15) + 4.308 \times 10^{-5} \ln \left(\frac{\frac{p_{H_2}}{p^0} \left(\frac{p_{O_2}}{p^0} \right)^{0.5}}{\frac{p_{H_2O}}{p^0}}} \right) \quad (3-20)$$

以上的公式可以解出质子交换膜燃料电池的固相电势以及膜相电势的问题。

3.3.3 反应物消耗和水的生成

在质子交换膜燃料电池中，阳极和阴极分别为氢气和氧气的燃料气体是主要的消耗物，而水是电化学反应的产物。由法拉第定理和燃料电池原理，得出电流和反应物组分消耗之间的关系式为：

$$\dot{m} = \frac{M_i I}{nF} \quad (3-21)$$

所以，氢气、氧气的消耗率以及水的生成率分别表示为：

$$\dot{m}_{H_2} = -\frac{M_{H_2} I_a}{2F}, \quad \dot{m}_{O_2} = -\frac{M_{O_2} I_c}{4F}, \quad \dot{m}_{H_2O} = \frac{M_{H_2O} I_c}{2F} \quad (3-22)$$

其中 \dot{m}_{H_2} , \dot{m}_{O_2} 分别为氢气和氧气的消耗速率； \dot{m}_{H_2O} 为水的生成速率（单位：kg·s⁻¹）； M_i 为摩尔质量（单位：kg·mol⁻¹）； I_a , I_c 分别为阳极和阴极的电流（单位：A）。

3.4 本章小结

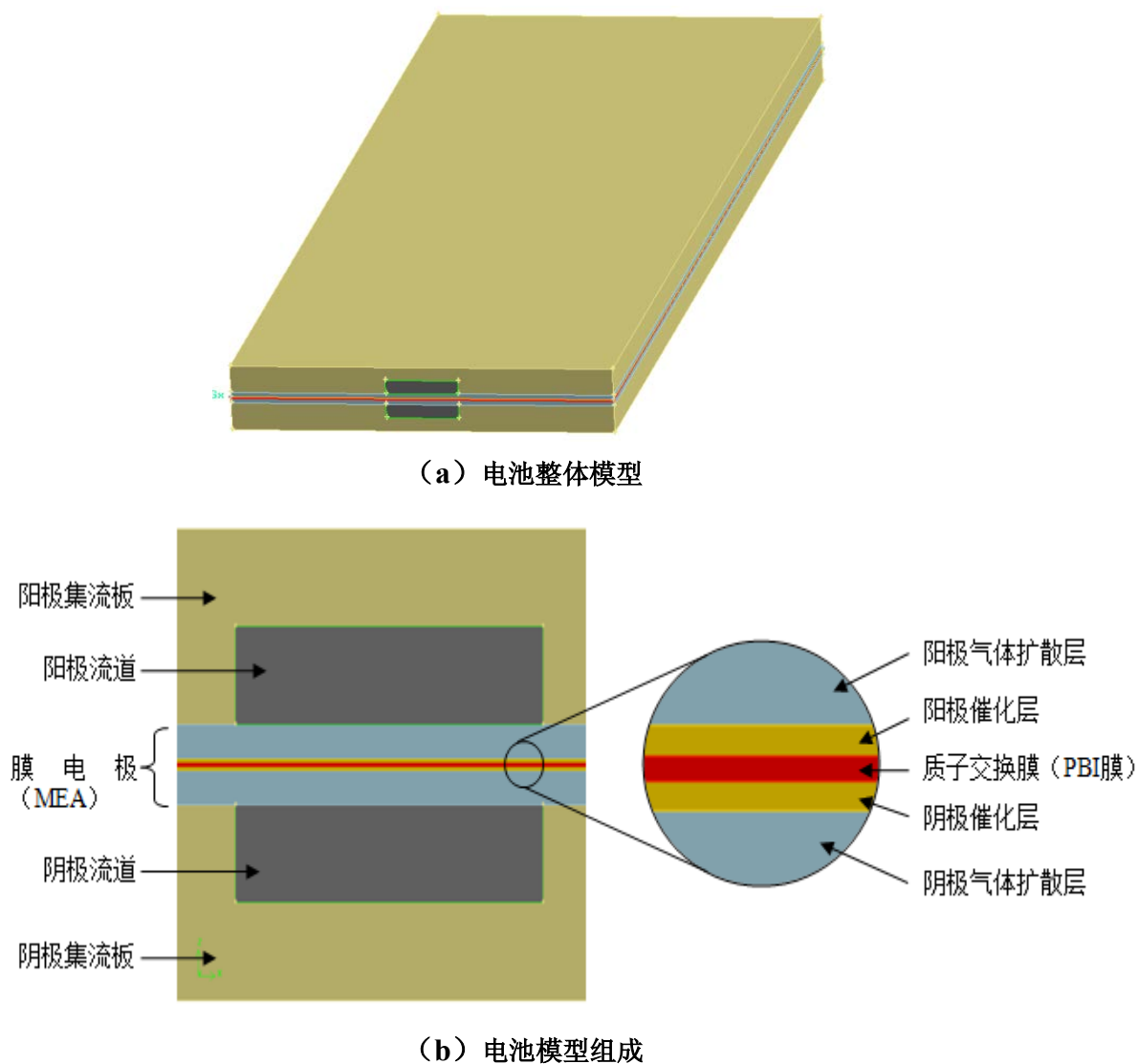
本章在基于高温质子交换膜燃料电池因为复杂的实际运行情况而作的基本假设下，对电池模型进行数学建模。为了从总体上概括高温质子交换膜燃料电池模型的特点，详细叙述了模拟计算中使用的基本方程，包括基本流体力学和电化学反应两大部分，基本流体力学模型部分中应用到了质量守恒方程、动量守恒方程、组分守恒方程和能量守恒方程；电化学反应模型部分包括电荷守恒方程、电化学反应方程以及反应物消耗和水的生成等方程。

第 4 章 高温 PEMFC 的数值计算与结果

本章在前一章数学建模的基础上建立单电池的全流场稳态模型来分析电池性能，建模和计算第二章设计的树状分形流场和平行流场两种全流场结构的高温质子交换膜燃料电池的三维稳态模型，分别对比和分析了极化曲线、电流密度分布、浓度分布等燃料电池特性。

4.1 计算模型

一个可以求解的标准高温质子交换膜燃料电池模型需要包含已经划分好网格的阳极和阴极集流板、流道、气体扩散层、催化剂层以及膜。建立好的整体模型如下图 4-1 (a) 所示，为了更直观体现模型的组成，选取整体模型的截面放大如图 4-1 (b)。



4-1 高温质子交换膜燃料电池模型

为了对比分析流场结构对高温质子交换膜燃料电池各项性能的影响,本章在基于第二章中设计建模的树状分形的流场的基础上,还建模一个流场面积相同的平行流场,流道宽度取 0.8mm,脊背宽度 0.8mm,流道深度 1mm,与树状分形流场的平行区域流道尺寸保持一致,整个流场长度为 95.7mm,宽度为 26.4mm。基于两个流场的高温质子交换膜燃料电池的模型几何参数如表 4-1 所示。模型网格由 Gambit 软件划分,为规则的六面体结构性网格,网格数量分别在表 4-1 中列出。

表 4-1 模型几何参数和网格数

参数	厚度 (mm)	网格数	
		树状分形流道	平行流道
集流板	2	360543	607556
流道	1	281317	151282
气体扩散层	0.35	128372	126456
催化层	0.04	128372	126456
质子交换膜(PBI膜)	0.035	192558	189684

图 4-2 为建立的树状分形和平行流场的电池模型:

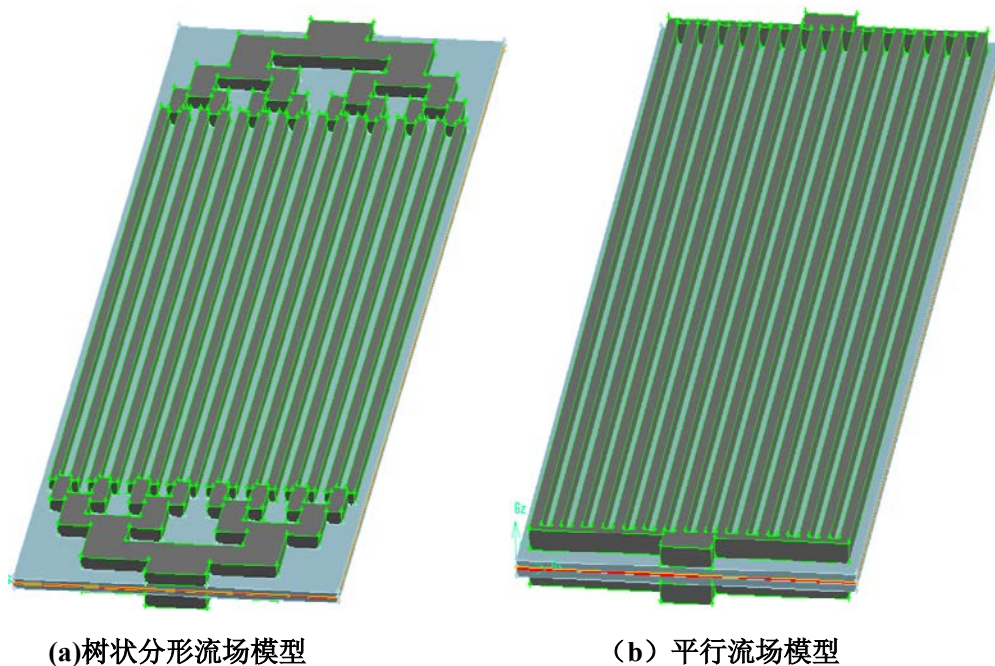


图 4-2 树状分形和平行流场的电池模型

4.2 边界条件

边界条件对得到正确的仿真结果有着很大的影响。对于气体入口边界,需要输入阴阳极入口气体的各组分质量分数、进气温度以及进气质量流量。本文数值计算中,

电池流场入口阳极和阴极均采用质量流量进口条件，其进口质量流量由如下公式计算得到：

阳极入口氢气的质量流量用公式计算为：

$$q_{H_2} = \frac{M_{H_2} \lambda_{H_2} I}{2F} \quad (4-1)$$

其中 M_{H_2} 表示氢气的摩尔质量； λ_{H_2} 表示氢气的过量系数。

阴极入口氧气的质量流量计算公式为：

$$q_{O_2} = \frac{M_{O_2} \lambda_{O_2} I}{4F} \quad (4-2)$$

其中 M_{O_2} 表示空气的摩尔质量； λ_{O_2} 表示空气过量系数。

阳极和阴极的流场出口采用压力出口，给定回流温度。在仿真计算过程中，阳极双极板表面电势设为 0，而阴极双极板表面电势为所需计算的设定值。为了模拟有电热棒加热的情况，边界温度设定为操作温度的固定值，同时其余面为固定壁面的界面均设定为无滑移的边界条件。在本文数值模拟计算中，边界条件中的操作参数如下表 4-3：

表 4-3 操作参数

参数	数值	单位
操作压力	101325	Pa
出口压力	0	Pa
操作温度	433	K
氢气进气温度	433	K
空气进气温度	433	K
阳极过量系数 (H ₂)	1.5	
阴极过量系数 (空气)	2	
阳极入口 H ₂ 质量分数	1	
阴极入口 O ₂ 质量分数	0.23	

4.3 电化学参数

仿真计算中用到的电化学参数如表 4-2 所示：

表 4-2 电化学参数

参数	值	单位
活化面积大小	25	Cm^2
阳极交换电流密度	100000	$\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$
阳极参考摩尔浓度	1	$\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$
阳极浓度指数	0.5	
阳极交换系数	2	
阴极交换电流密度	0.18	$\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$
阴极参考摩尔浓度	1	$\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$
阴极浓度指数	1	
阴极交换系数	2	
开路电压	0.95	V
催化剂层孔隙率	0.3	
催化剂层粘性阻力	1×10^{12}	$1 \cdot \text{m}^{-2}$
催化层比表面积	2×10^5	
扩散层孔隙率	0.6	
扩散层粘性阻力	1×10^{12}	$1 \cdot \text{m}^{-2}$
质子交换膜摩尔质量	1100	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
膜内质子传导系数	1	
膜内质子传导指数	1	

4.4 求解过程和方法

对于质子交换膜燃料电池的数值计算最常用的计算方法为计算流体力学 (CFD)。CFD 建模计算能够对电池内部的电化学反应和传输现象进行直观显示和详细研究。现阶段对燃料电池的数值模拟软件主要有 Fluent、CFX、COMSOL、STAR-CD、Phoenics 等。其中本文采用的 Fluent 因为有多种求解方法和强大的前处理以及后处理而应用最为广泛,它是基于完全非结构化网格的有限体积法,可以模拟定常及非定常流动,同时可以适用多种网格形状。

Fluent 中计算的操作流程一般如下: (1) 读取网格文件; (2) 定义模型单位, 缩放尺寸; (3) 载入模块并定义各个参数; (4) 设置操作条件; (5) 设置边界条件; (6) 设置计算方案; (7) 初始化后开始计算; (8) 后处理。

本文的数值计算是基于 Fluent14.5 来进行的, 有限控制体积法对耦合的、非线性的控制方程进行离散化, 它的离散过程是将计算区域划分为一系列以节点为代表的控制体积, 并且将控制方程对控制体积做积分运算来得到离散方程。然后采用 SIMPLEC 算法进行迭代求解。为了保证计算精度, 控制方程的残差值设定为 $1e-6$, 即当前后两次迭代残差小于 $1e-6$ 后, 求解过程收敛。为了加快稳定收敛, 计算循环类型选择为

F-cycle, 稳定方法为 BCGSTAB。

4.5 数值计算结果及分析

4.5.1 极化曲线

极化曲线和功率密度曲线是对燃料电池性能最好的评估手段，它反映的是燃料电池电流密度和电压的对应关系。图 4-3 是根据数值计算结果得出的两种流场形式对应的极化曲线和功率密度曲线。从图中可以观察得到，在高电势时，两种双极板流道形式下高温质子交换膜的电流密度的差别很小，然而当电势小于 0.75V，两者的电流密度逐渐存在较大差别，也就是说这种差别主要存在于欧姆损失区域和浓差损失区域。从图中可以很明显看到树状分形流场的欧姆损失和浓差损失都比平行流场小，取得更好的电池性能，这主要是因为本文设计的树状分形结构的流场在传质方面要优于平行流场。

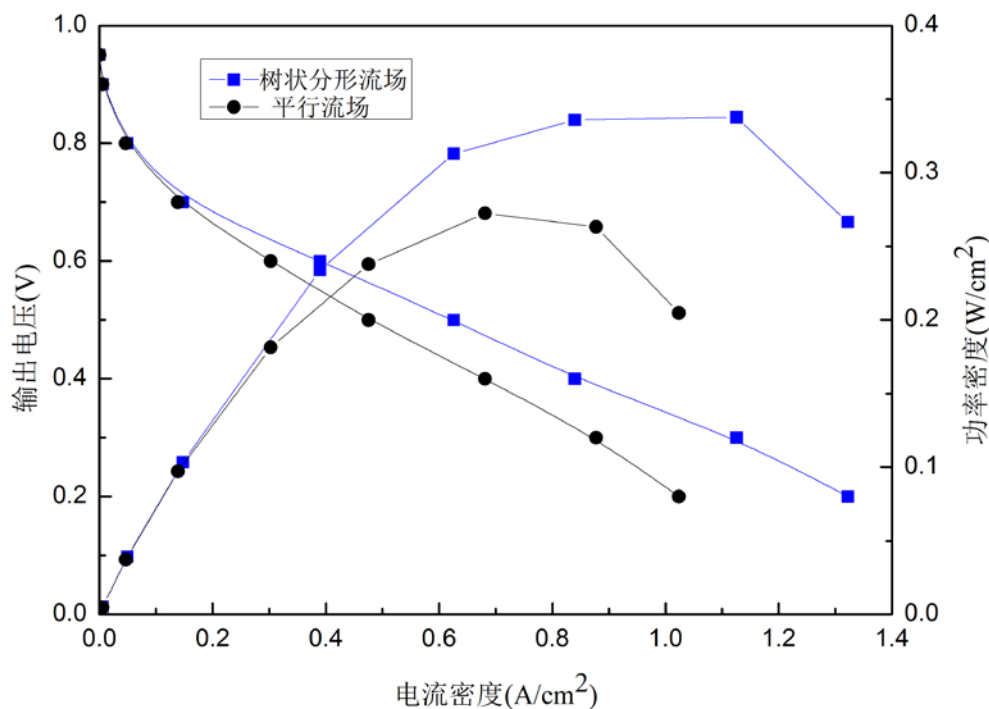


图 4-3 树状分形流场和平行流场的 HT-PEMFC 极化曲线和功率密度图

从功率密度图上我们可以看到两者的趋势都是随着电流密度的增加而增加，当达到最大值时，功率密度快速下降。平行流场的高温质子交换膜燃料电池最大功率出现在输出电压为 0.4V 的时候，对应的电流密度值为 $0.681 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，功率密度为 $0.272 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ；而树状分形流场最大功率出现在输出电压为 0.3V 的时候，对应的电流密度值为 $1.125 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，功率密度为 $0.337 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，相对平行流场的最大功率密度提高了 23.9%。

4.5.2 反应气体浓度分布

燃料电池催化层上的反应物浓度和分布决定着电池的性能。流道的设计的目的是
 输运以及分配反应气体，使得电池有较为充分和均匀的反应气体。在 HT-PEMFC 中，
 随着反应速率的加快以及防止膜电极损坏，反应气体的浓度分布均匀变得更为重要。

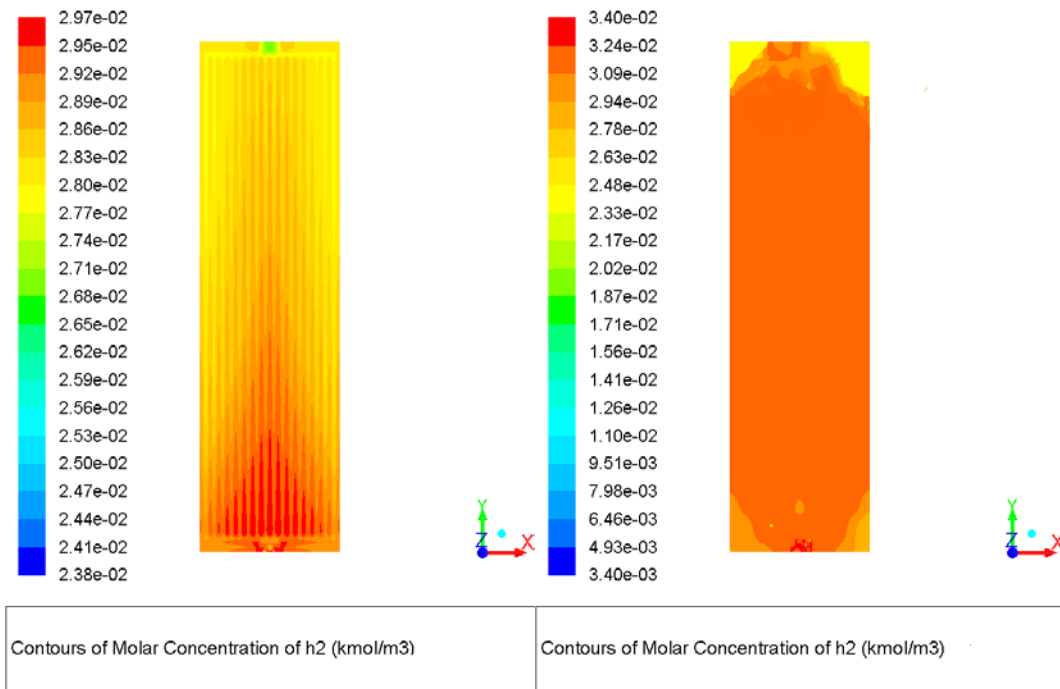
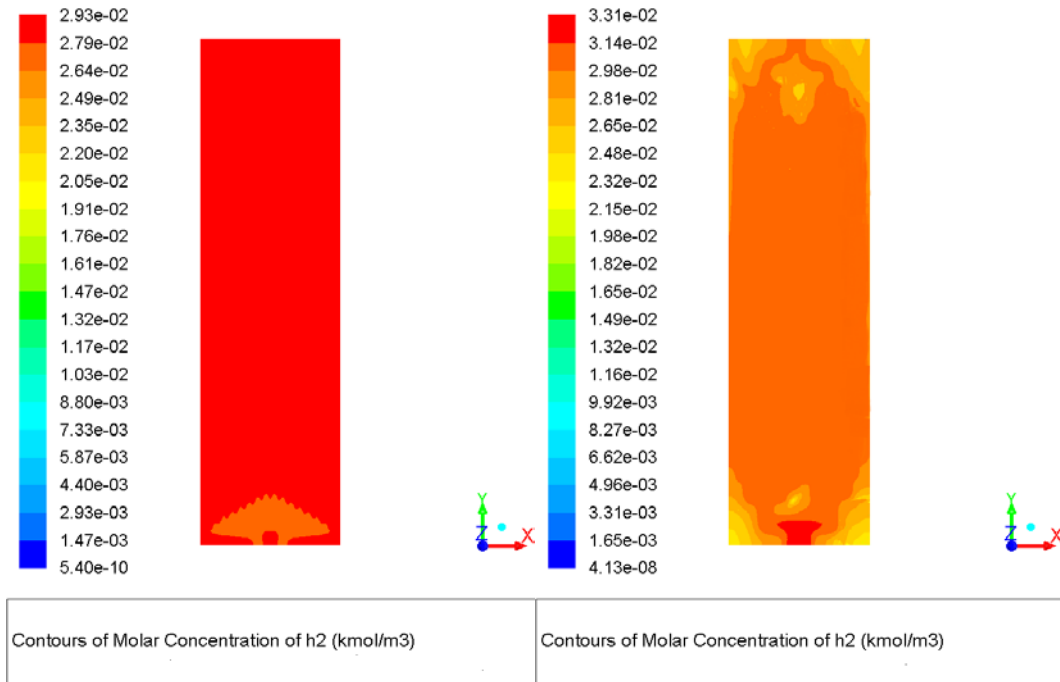
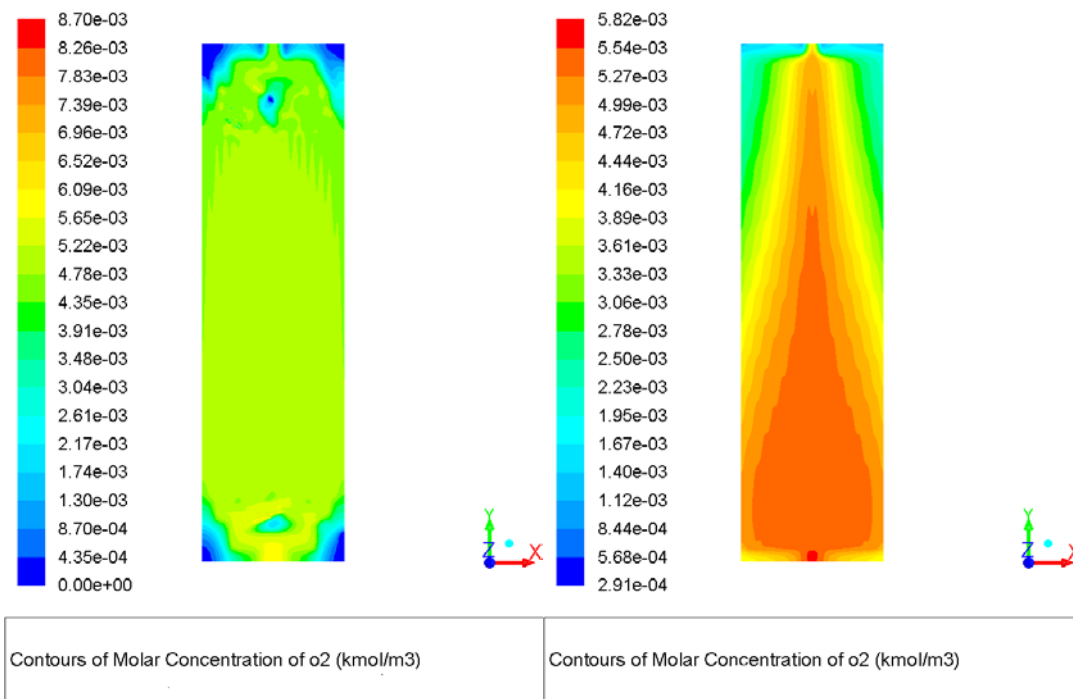
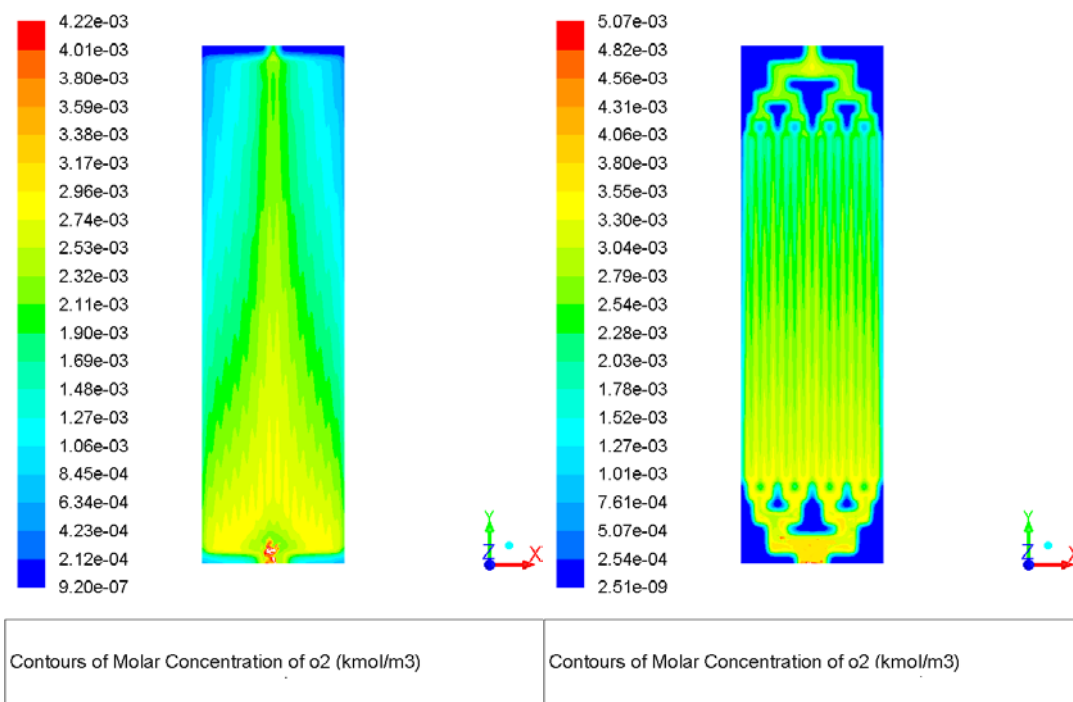


图 4-4 阳极催化层表面氢气摩尔浓度



(a) 0.7V 平行流场

(b) 0.7V 树状分形流场



(c) 0.3V 平行流场

(d) 0.3V 树状分形流场

图 4-5 阴极催化层表面氧气摩尔浓度

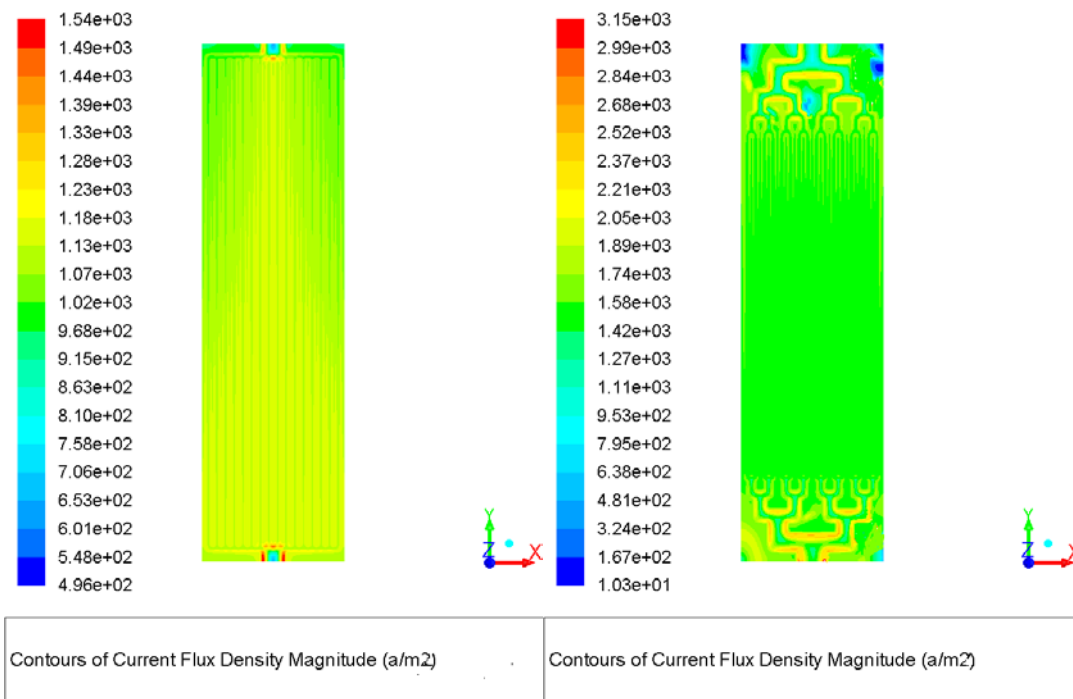
为了分析基于平行流场和树状分形流场的 HT-PEMFC 低电流密度和高电流密度下的反应气体传输特性，本文图 4-4 和图 4-5 分别表示了 0.7 和 0.3 输出电压的平行流场和树状分形流场的阳极催化层表面氢气和阴极催化层表面氧气的摩尔浓度分布。

本文的所有仿真云图结果中,反应气体的流动方向都保持从下边入口到上边出口的方向。在出电压为 0.7V,也就是低电流密度情况下时,平行流场和树状分形流场阳极催化层表面的氢气浓度分布比较均匀,平行流场的平均氢气摩尔浓度为 $0.0292 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$,树状分形为 $0.0316 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$;而平行流场和树状分形流场的阴极催化层表面的平均氧气摩尔浓度为 $0.0045 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $0.0048 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 。这是因为在低电流密度下所需的反应气体少,使得两个流场都保持较高的氢气和氧气摩尔浓度。氢气摩尔浓度比氧气高很多是因为在阴极设定输入反应气体为空气,除了氢气还有大量氮气等其他气体存在,同时还由于氢气的扩散性比氧气要好。当输出电压降低为 0.3V 时,两个流场下的阳极氢气浓度变化不是很明显,还是保持一个比较高的浓度值;阴极侧氧气浓度的变化比较明显,两种流道形式下从入口处到出口处氧气的浓度都有所下降,这是因为随着反应的进行沿途的氧气会被消耗掉,同时因为阴极氧气还有氮气和生成的水蒸气阻碍了氧气的扩散。平行流场和树状分形流场的氧气平均摩尔浓度分别下降到 $0.0024 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $0.0028 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$,分别下降了 46.7% 和 41.6%。平行流场在后半段流道有一部分区域的浓度还不到 $0.001 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$,说明电池出现了局部气体供应不足的问题,影响了电池整体性能。树状分形流场板的四角区域氧气浓度比较低,这是因为在这些区域没有流道分布,而有流道的流场区域氧气浓度的分布明显要比平行流场均匀,这是因为氧气在平行流道中扩散时会选择优先路线,导致在流道后半段中间流道比两边流道浓度高出很多,这个现象在图 4-5 (c) 中可以很明显的观察得到。

由以上分析可以得出,在燃料电池中阴极侧的氮气等其他气体和反应生成的水蒸气会阻碍氧气的扩散,而阳极的氢气扩散优于氧气,在大电流密度下,氧气的分布充足性严重影响着电池性能。无论在低电流密度和高电流密度中,树状分形流场的阳极氢气和阴极氧气平均浓度都要高,特别是在高电流密度下,阴极氧气浓度要高 16.7%;同时通过反应气体的分布云图可以看出树状分形流场的整体分布比较均匀,而平行流场因为选择优先路径而导致中间流道和两边流道浓度分布明显不均匀,由此可见树状分形流场的反应物输运特性比平行流场要好。

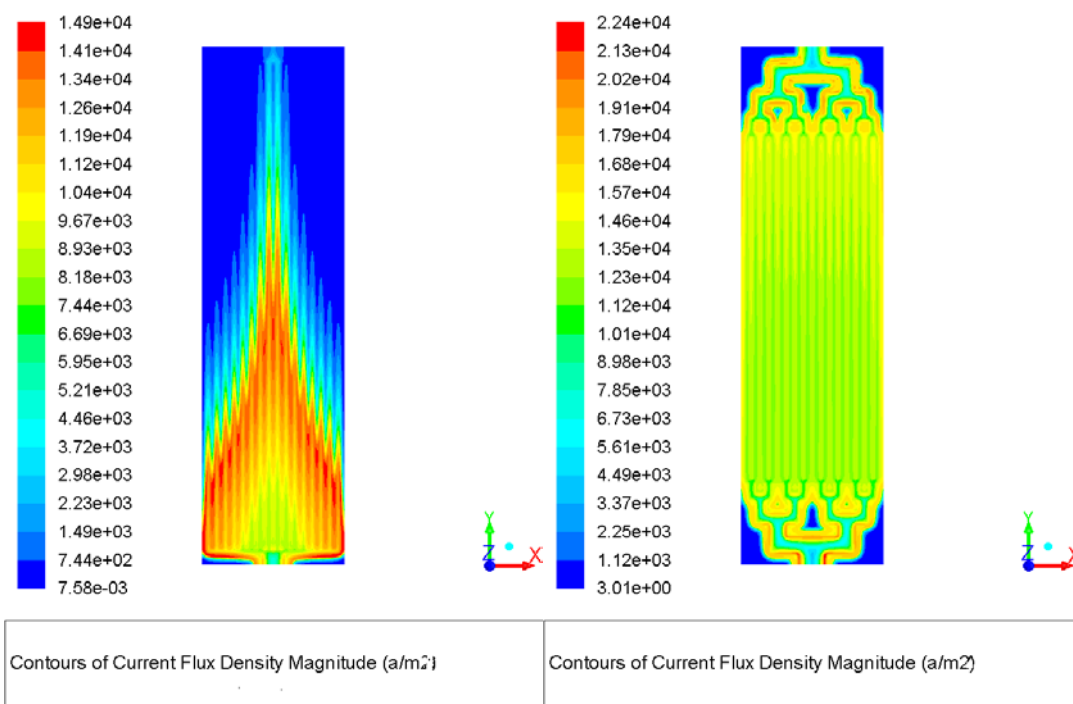
4.5.3 电流密度分布

燃料电池内的电流密度可以直观的反映出电池内部区域的电化学反应情况和催化剂的活性情况,可以间接的反应电池部位的性能好坏,能够对燃料电池的设计提供指导。高温质子交换膜燃料电池膜上电流密度的分布反映着电池活性区域的利用情况,膜电极目前的成本很高,需要有效利用整个电池活性面积;同时因为太大的局部电流密度分布梯度会损害膜电极,如果流场设计不合理,很容易在膜上出现电流密度的局部热点而损害膜电极。为了分析比较平行流场和树状分形流场设计对 HT-PEMFC 性能的影响,图 4-6 和 4-7 显示了两种流场的高温质子交换膜燃料电池在输出电压为 0.7V 和 0.3V 时阴极侧催化剂层上的电流密度分布云图。



(a) 平行流场 (b) 树状分形流场图

图 4-6 0.7V 输出电压下电流密度分布



(a) 平行流场 (b) 树状分形流场

图 4-7 0.3V 输出电压下电流密度分布

在 0.7V 输出电压时，树状分形和平行流场的电流密度都分布比较均匀，这是因为在低电流密度区域对于反应气体的消耗量比较小，提供的反应气体充足，所以流道电

流密度从入口到出口处的变化并不明显，树状分形流场的 HT-PEMFC 的平均电流密度 $I = 1476 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ ，平行流场为 $I = 1376 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 。而在 0.3V 电势时，树状分形和平行流场的电流密度分别为 $I = 11255 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 $I = 8774 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ ，从流道入口到流道出口电流密度减少，而且这种减少变化平行流道表现得非常明显，同时减少的趋势与氧气浓度减少的趋势一致，这也是在高电流密度区域时，氧气的消耗量比较大，而平行流场的输运特性比树状分形差，从而导致浓差损失比树状分形大。在相同的电势下，树状分形流场的高温质子交换膜燃料电池平均电流密度比平行流场大，而且电流密度相对整体较平均，没有出现局部激增。

4.5.4 压降值及分布

燃料电池中进出口的压降是指流场入口到出口的压力损失。在传统流场的研究中，平行流场具有比较小的压降，而蛇形和交指型流场都有数值在几千帕以上的压降，在常温质子交换膜燃料电池中，这种压降可以有利于反应生成的液态水的排出，而在高温质子交换膜燃料电池中，生成的为气态水，不需要高的压降来排出水，反而高的压降会需要输送气体的比较大的泵能，从而加大外部能耗。在高温质子交换膜燃料电池中，流道的设计应该在提高流体分布均匀性的同时最大程度的降低压降以降低能耗。

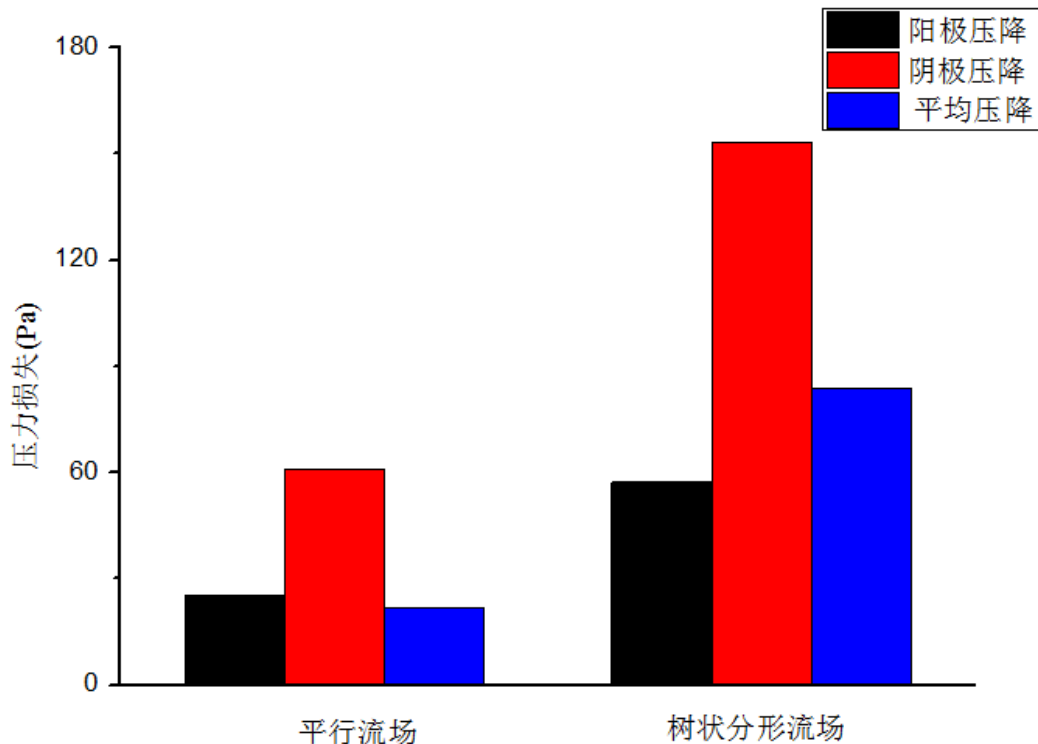
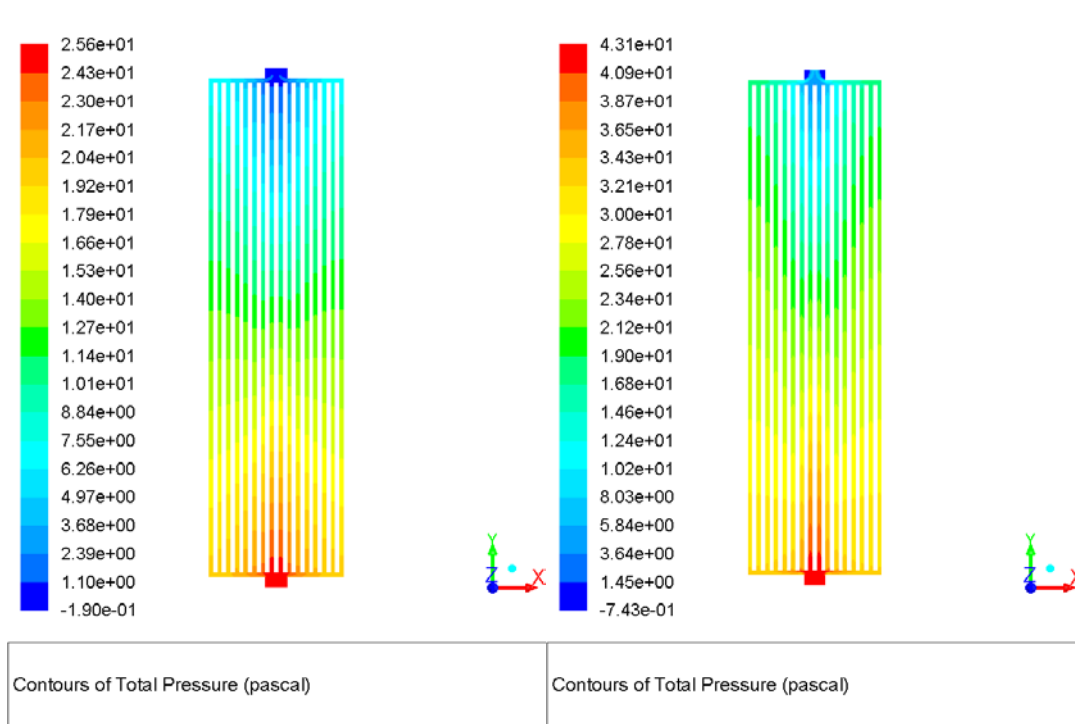
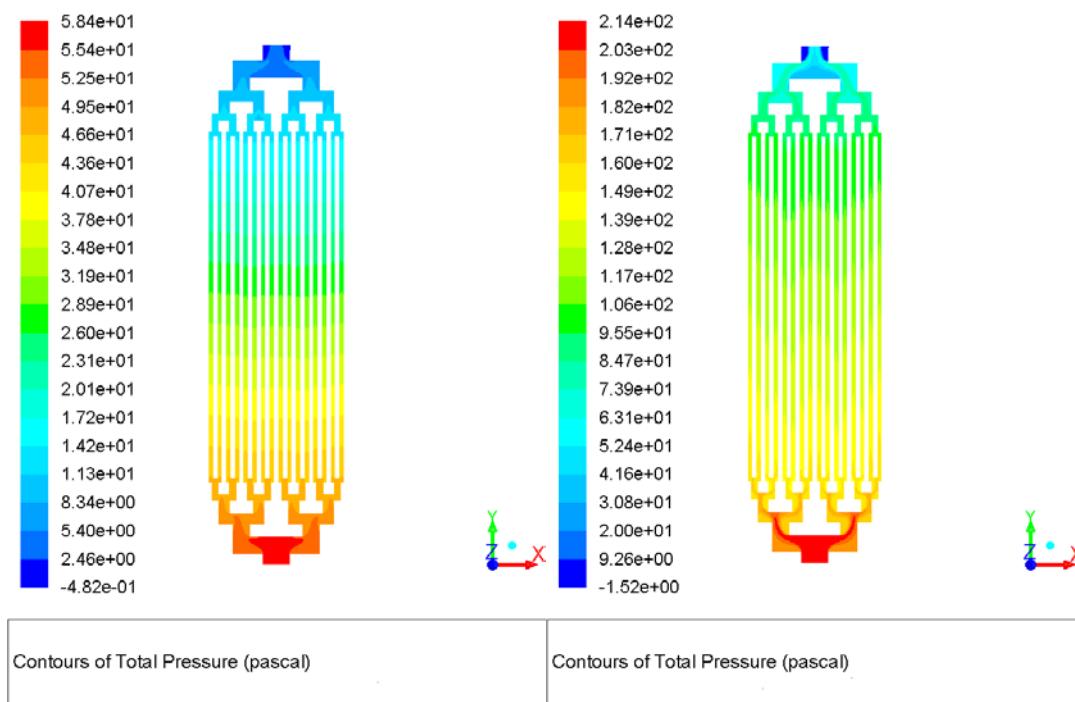


图 4-8 两种流场的压力损失



(a) 平行流场阳极流道

(b) 平行流场阴极流道



(a) 树状分形流场阳极流道

(b) 树状分形流场阴极流道

图 4-9 流道内压力分布

图 4-8 表示的为在 0.7V 输出电压下平行流场和设计的树状分形流场阳极和阴极出入口的压降。本文中的平行流场出入口是相对的，中间通过直流通道，所以反应气体从入口到出口不会受到太大的沿程阻力，会有很小的压力损失。数值计算的结果验证

了这一点,在平行流场的计算结果中,得到阳极压降为 25.51Pa,阴极压降为 43.07Pa,而树状分形流场阳极和阴极的压降计算结果分别为 43.7Pa 和 135.24Pa。这个计算结果都相对于蛇形流场和交指型流场都是很小的值。树状分形流场压降值虽然比平行流场大,但是数值不大,可以认为本文的树状分形流场设计和平行流场一样具有较好的压降性能。由动量守恒原则可知,流体的粘度和流速影响着压力的分布,阴极气体的粘度和流速度要比阳极大,因此两种流场的阳极压降都要比阴极压降大。

燃料电池流道内压力的分布影响着电池内部物质的传递过程,图 4-9 表示为在输出电压为 0.7V 下两种流场的流道内压力分布云图。随着燃料电池反应的进行,反应气体从出口到入口逐渐消耗使得流道内压力从出口到入口逐渐减小,这个现象由云图直观表现出来,同时可以直观观察到的是树状分形流场的压力减少梯度相对更为均匀,特别是在阳极侧,压降梯度变化呈直线状态。小而均匀的压降使得反应气体可以充分扩散,提高催化层表面反应物浓度,提高电池性能。

4.6 本章小结

为了探究流场形状对燃料电池性能的影响以及分析基于前文设计的树状分形流场的高温质子交换膜燃料电池的工作特性,本章对其三维稳态模型和相同活化面积的平行流场高温质子交换膜燃料电池模型进行了数值计算,对比分析了两种流场的极化曲线、反应气体浓度分布、电流密度分布、压降分布等特性,总结如下:

(1)基于两种流场的高温质子交换膜燃料电池计算模型的极化曲线和功率密度计算结果表明,树状分形流场的欧姆损失和浓差损失都比平行流场小,取得更好的电池性能,相对平行流场的最大功率密度提高了 23.9%。

(2)对两种流场形式下燃料电池的阳极催化层表面氢气和阴极催化层表面氧气的摩尔浓度分析比较可知,树状分形流场相对平行流场的阳极和阴极反应物浓度都要高,在输出电压为 0.3V 时,阴极氧气浓度提高了 16.7%,电流密度提高了 22%,同时得到较高和较均匀的反应气体分布。

(3)在反应物浓度分布的分析中可以得出阴极氧气浓度分布严重影响电池性能,同时对电流密度分布云图分析可知,电池电流密度和阴极氧气浓度的分布趋势保持一致,得到了对于反应物的分布主要是阴极氧气的影响的结论。

(4)在高温质子交换膜燃料电池中小的压降不仅可以提高电池性能,还能减少外部能耗,本文设计的树状分形流场和并行流场一样都具有很小而均匀的压降。

第 5 章 树状分形流场的高温 PEMFC 实验研究

为了验证前一章数值计算结果的准确性，同时探究由于高温带来的对材料特性和实验测试的挑战，本章将对基于树状分形流场的高温质子交换膜燃料电池进行实验研究。本文实验主要分为两个部分，第一部分是基于前文设计的流场的高温质子交换膜燃料电池的设计组装，其中包括电池部件的前处理和材料选择以及单电池组装设计；第二部分是搭建测试平台对组装好的单电池部分特性进行实验测试。

5.1 单电池制备与组装

5.1.1 单电池部件及材料

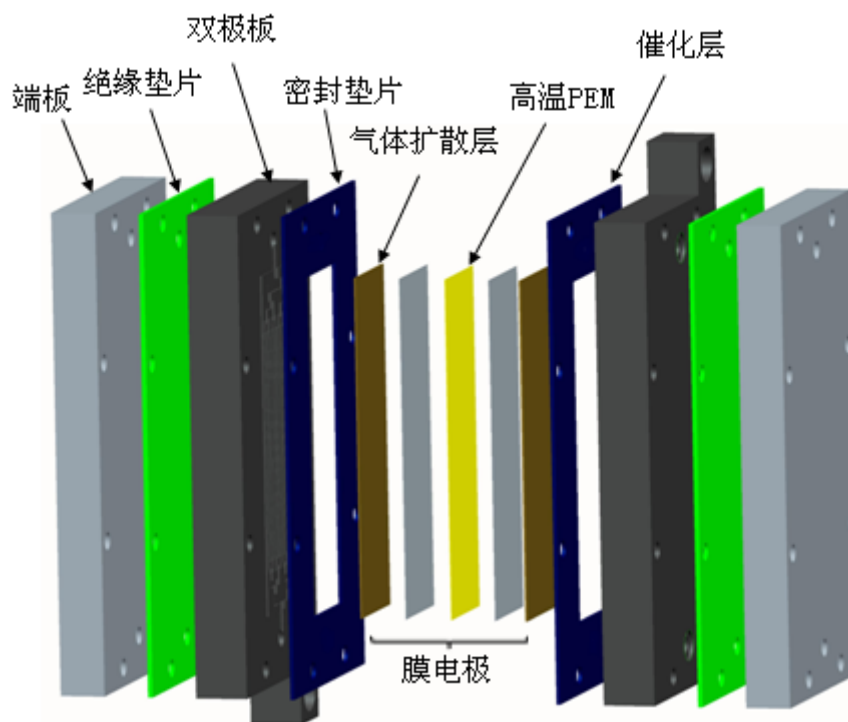


图 5-1 高温质子交换膜燃料电池组装结构图

图 5-1 是实验用高温质子交换膜燃料电池的部件组装结构图。如图所示，电池具有中心对称的结构，主要由高温质子交换膜（高温 PEM）、催化层、气体扩散层、密封垫片、双极板、绝缘垫片以及端板等部件组成。其中高温 PEM、阴极和阳极两侧的催化层、气体扩散层组成膜电极结构（MEA）。

1、膜电极

由高温 PEM、催化层和扩散层组合成的膜电极是高温质子交换膜燃料电池的心脏，是将电池化学能转换成电能的核心组件。本文所用的膜电极是自行组装的，主要

包括高温 PEM 的预处理、气体扩散层的处理等。

(1) 高温 PEM

高温 PEM 是高温质子交换膜燃料电池的核心部件，是传输质子的固态介质，负责将质子从阳极侧传输到阴极侧完成整个电化学反应，对燃料电池的性能和使用寿命有着直接的影响。因为高温的工作环境，高温 PEM 在高温下必须保持优良的质子电导特性、热稳定性以及机械稳定性。

如前文第一章中所述，掺杂磷酸的聚苯并咪唑膜（PBI / H₃PO₄）被认为是最适用于高温质子交换膜的材料，操作温度可以达到 200℃，进气不需要加湿，而且具有优异的化学稳定性，也是迄今为止唯一符合美国能源部标准的高温膜。

本文实验所用高温 PEM 为磷酸酸化过的 PBI 膜，酸化过程即为磷酸掺杂过程。将裁剪好的 PBI 膜浸入浓磷酸中酸化处理的照片如下图 5-2 所示：



图 5-2 酸化处理的 PBI 膜

酸化的具体操作如下：首先称取未掺杂磷酸的 PBI 膜的重量 W_0 ，然后把 PBI 膜放入盛有浓度为 85% 浓磷酸的玻璃皿中，在酸化过程中要确保膜完全浸入在浓磷酸中使得浓磷酸与 PBI 膜充分接触。为了防止杂质的影响和酸的挥发，在玻璃皿的上面盖上一层保鲜膜。通过一定时间的酸化，磷酸含量达到吸收平衡，此时取出膜用滤纸膜表面多余的磷酸吸干，称重为 W_1 ，计算 PBI 膜的磷酸吸附量为：

$$S_p = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100\%$$

参考前人研究和多次酸化实验后发现在 72 小时的室温的浸泡后，磷酸含量达到吸收平衡，酸化率为 200% 左右。酸化完毕之后，立即将酸化后的膜组装到燃料电池当中。

(2) 阳极及阴极催化剂层

PEMFC 中催化剂的作用为：分别将氢气分子及氧气分子氧化还原为氢离子及氧离子并传导产生的电子。所以，催化剂的材料要求有高的催化活性、催化稳定性，及较好的导电性。对于质子交换膜燃料电池，铂（Pt）是目前最为熟知的催化剂。在实

实际中，大多数催化剂的厚度约为 10~50 微米。

（3）扩散层

气体扩散层（GDL）可以加强通常精细的催化层结构，提供机械强度，并且允许气体自由地到达催化剂，改善导电性。电极的支撑层通常在 100~400 微米范围内。扩散层材料需要满足以下几个特性：

- a. 孔隙大小合适且均匀，便于气体流通和均匀分布；
- b. 材料表面平整且电阻率较低，以降低电池的欧姆损失；
- c. 具有较好的化学及热稳定性。

碳纤维纸具有电阻率低、孔隙率高以及气阻小的特性，是采用较广泛的扩散层材料。本文实验所使用的为上海和森电气有限公司所出售的型号为 HCP120 的带有填平层的碳纤维纸，密度为 $0.83\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，电阻率为 $5.5\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ ，弯曲半径大于 15cm。

在膜电极的制备中，对于催化剂的处理，有制备到基体上（CCS）和催化剂制备到膜上（CCM）两类方法。基于本实验的特性，采用的 CCS 法是以 GDL 作为催化剂的支撑基体，先混合催化剂及溶剂制备催化剂浆液，然后将催化剂浆液应用到经过预处理的碳纸或碳布上，制得多孔气体扩散电极。本文实验中所用的载铂碳纸是在购买前由上海和森电气有限公司将催化剂浆液喷涂到碳纤维纸表层制得的多孔气体扩散电极，载铂量为 $0.6\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，与常温不同的是，高温质子交换膜燃料电池的碳纸与催化剂的粘合剂为耐受高温的聚四氟乙烯（PTFE）。

2、双极板

双极板又称为集流板，其作用是通过板上的流场结构输送并均匀分布电池所需反应气体，并且收集和传导产生的电流。作为 HT-PEMFC 的重要组成部分之一，双极板的材料、和流道形状等不仅会影响电池的性能，而且对于燃料电池的成本有着重要的决定意义。

在双极板的制备中，根据电池的工作反应特性，其材料应具有较低的电阻率、较好的导热性和耐腐蚀，还要有高的机械强度且易加工、成本低等特点。在现行的研究和实际应用中，双极板的材料主要有石墨、金属及复合材料三种。其中金属双极板厚度小，有着导电导热率较高的优点，但在富氧环境下金属表面极易钝化而增大接触电阻和易腐蚀，特别是在高温的酸性条件下，电池容易受到腐蚀，得进行表面改性；复合材料双极板还处于研究中，其性能较好但由于成本较高，所以普及率较低；石墨双极板是现阶段研究最成熟的双极板，其有着小电阻高导电率、较好的化学惰性、氢气透过系数低等优点，同时能耐高温以及其抗压强度能够满足要求，所以本单电池选择石墨为双极板材料。



图 5-3 石墨双极板

如图 5-3 所示的石墨双极板为实验所用双极板的实物图。如图所示，极板中间为根据第二章设计的尺寸和形状而加工的树状分形流场。四边八个 $\phi 5$ 的螺栓孔的设计是为了在电池组装时使得螺栓穿过双极板，给双极板定位同时更集中传递压力，使得整个表面压力更均匀。同时因为石墨的导电性很高，为了减少接触电阻，直接采用石墨极板作为集流板，边上的耳朵结构则为方便实验线路连接而设计。

3、端板

端板在燃料电池的最外侧，它的作用是支撑燃料电池的内部结构，并将压缩力均匀的分配给燃料电池的表面。端板上还需要分布进气口、出气口以及螺栓孔，所以端板需要有良好的可加工性和足够的机械强度；在电池的组装过程中，为了提高燃料电池内部的密封性和降低电池内部的接触电阻，需要给电池一定的夹紧力，所以端板必须能承受一定的夹紧力而不会发生变形；在高温质子交换膜燃料电池中，由于高温的工作环境，要求端板的热形变要尽量小。综合以上因素，选择铝合金来作为端板的材料。端板的厚度为 10mm，上面分布了进气口、出气口以及八个 $\phi 5$ 的螺栓孔。

4、垫片

在实验用的单电池中，置于石墨双极板和 MEA 中的密封垫片是防止气体泄漏，保证电池的气密性，同时防止电子不经外电路而直接在两双极板之间传递，在二者之间起到绝缘作用；置于双极板和端板中间的垫片则是防止石墨极板和铝合金端板导电导致电池表面带电，起到绝缘作用。由于高温质子交换膜燃料电池的工作特点，所以要求垫片材料具有高弹性、不溶于水、且耐高温，本实验中密封方式主要采用为面密封，选用的为厚度 0.5mm 的硅胶密封垫片。

5.1.2 单电池组装

为了使压力传递更集中，使得整个电池表面压力更均匀，同时考虑给双极板定位，采用螺栓穿过双极板的结构。单电池的装配主要是由 8 个长 60mm 的 M4 螺栓紧固安装的。图 5-4 为组装单电池所用螺栓，因为螺栓会跟双极板以及铝合金端板接触，在螺栓上套上耐高温的 PTFE 绝缘热缩管对螺栓做绝缘处理，以防止电池的短路，同时

使螺栓与孔的配合达到过盈配合的效果。在螺栓头和螺母上加垫圈和垫片来防止安装过程中导致的漏气现象。



图 5-4 套有热缩管的 M4 螺栓

在燃料电池组装前，要先用无水乙醇清洗铝合金端板以及石墨双极板上的有机杂质，清洗之后用去离子水冲洗掉表面的离子杂质，确保没有其他杂质离子干扰而影响实验结果。

燃料电池组装时，应先将燃料电池一侧的端板水平放置，按照电池结构依次将组件放置，放置时四边螺栓孔要对齐贴合准确，特别注意的是膜电极和垫片不能重叠，要良好结合；然后将螺栓插入螺栓孔并将两块端板进行简单的预紧，使两块石墨流场板紧密贴合；最后用定力矩扳手对螺栓进行强化紧固，并且采用分批次均匀且按对角方式顺序加力的方式，避免电池内部膜电极与垫片发生错位，确保燃料电池工作状态下不出现漏气现象，并尽可能减小膜电极由组装造成的接触电阻。最终组装好的单电池如下图 5-5 所示：

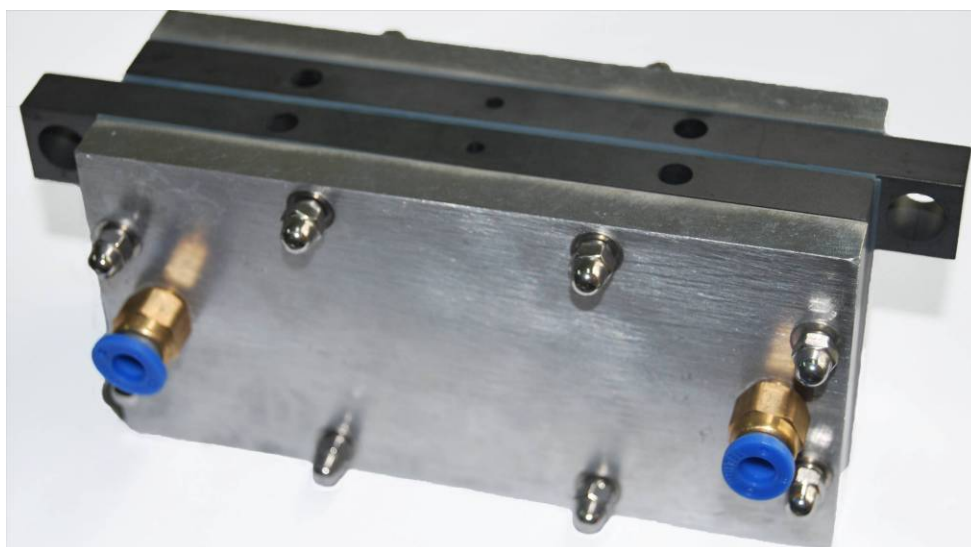


图 5-5 组装完成的单电池

5.2 高温 PEMFC 测试系统平台

图 5-6 所示是根据测试要求搭建的实验测试平台的系统原理图。系统包括供气系统，热管理系统以及性能测试系统。

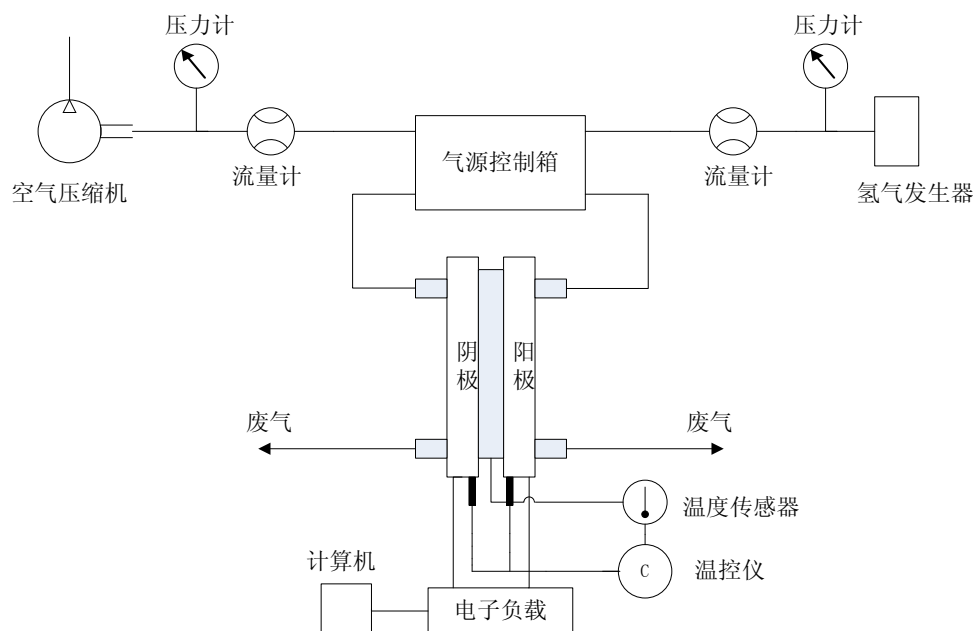


图 5-6 实验测试平台原理图

5.2.1 供气系统

供气系统主要给燃料电池的阳极和阴极提供充足的反应气体，包括氢气发生器、空气压缩机（本次实验中选用空气为氧化剂）、压力表和控制反应气体流速的气体流量计以及对反应气体进行加热加湿的气源控制箱。对于低温燃料电池，反应气体在进入电池前还需要进行加湿，而对于高温燃料电池中反应气体可以直接通入电池而不需要加湿过程。根据测试电池特性，供气系统的实验设备选型如下：

(1) 氢气发生器

氢气发生器为燃料电池的阴极提供氢气。根据氢气的流量等参数，本实验中选择型号为捷岛科仪 SGH-500A 的氢气发生器取代高压氢气瓶，使实验室仪器化，保证安全。如图 5-7 (a) 所示，其产生氢气的流量为 $0\text{--}500\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ，氢气的纯度达 99.999%，工作压力为 0.4MPa。

(2) 气源控制箱

在燃料电池中，反应物进入电池内部之前需要进行加热和加湿处理，本实验中所用的定制的气源控制箱，如图 5-7 (b) 所示。气源控制箱由鼓泡增湿加湿罐、智能 PID 温控仪、加热带、传感器、截止阀、单向阀、稳压阀、调压阀、转子流量计、压力表

等组成。本次实验不探究加湿度对高温质子交换膜的影响，仅仅用气源控制箱来实现进气的加热，采用加热带对气管壁进行加热，由智能 PID 温控仪进行控制温度，并利用橡胶保温材料进行保温。

(3) 压力变送器

压力损失对 PEMFC 的净输出功率有着直接的影响，特别是在压力损失较高的条件下影响更显著，因此需要压力变送器精确控制和实时测量各入口的压力。如图 5-7 (c) 所示，本实验选用罗斯蒙特 3051CD 型智能压力变送器，量程为 0-60KPa。

(4) 气体流量控制器

如图 5-7 (d) 所示，本实验中选择 Seven Star 公司生产的数字型产品--，实现气体流量的高精度控制。CS200-A 型流量控制器采用了氟橡胶为密封材料，满足本实验的量程和精度要求。该流量控制器的测量范围为 0-50L·min⁻¹，可耐 3MPa 的压力，精度为 0.2%。



图 5-7 测试平台主要设备实物图

5.2.2 性能测试系统

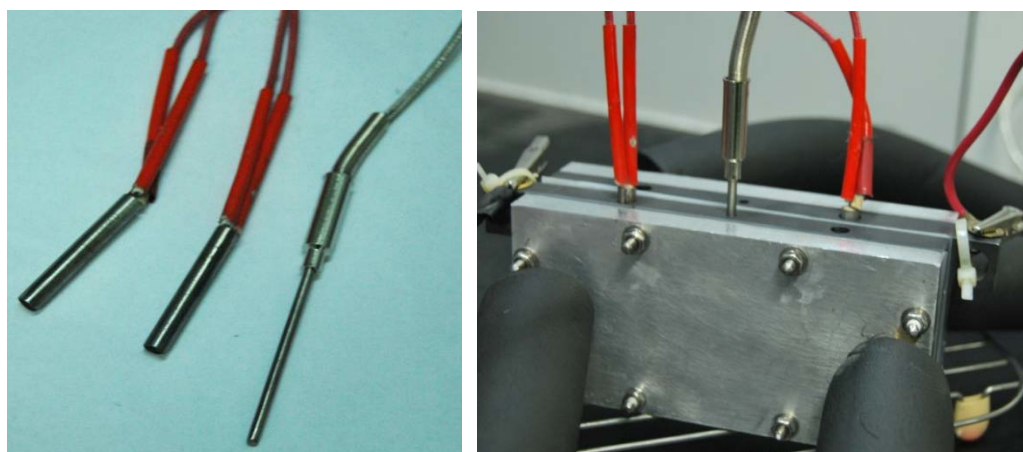
极化曲线和功率密度的测量计算，即电流-电压的测量，主要由电子负载实现。

本次电池测试系采用的是美尔诺 M9711 型多功能电子负载，具有 4 种工作模式：定电流模式（CC）、定电压模式（CV）、定功率模式（CW）和定电阻膜式（CR），如图 5-7（e）所示。工作电压为 0-150V，工作电流为 0-30A，功率为 150W，其中在定电流模式下量程为 0-3A，分辨率为 0.1mA，精度为 0.03%+0.02%FS；定电压模式下量程为 0.1-19.999V，分辨率为 1mV，精度为 0.03%+0.02%FS，满足本实验的量程和精度要求。

5.2.3 热管理系统

热管理子系统主要是对燃料电池的启动和运行过程中进行温度控制。高温质子交换膜燃料电池正常工作温度是 120-180℃。在电池启动时，如果电池工作在 100℃ 以下，生成的液态水会导致膜电极中磷酸损失，从而影响电池性能；同时虽然在燃料电池运行中释放热量，但由于电池单体散热较快，不能有效的保证电池运转所需要的环境温度，因此加热系统的存在和保温处理是相当必要的。

如图 5-8 所示，本次实验中高温质子交换膜燃料电池加热系统是通过两个加热棒分别加热阴阳两极的石墨极板，因为加热棒和石墨板导热性能都很好，而且膜电极和石墨板紧密接触，所以采用此种加热方式速度较快且分布均匀，同时电池的实时温度通过热电偶传感器进行检测。通过智能 PID 温控仪控制，可以对燃料电池的温度进行设置，同时监测数字显示的实时电池的温度。



(a) 加热棒和热电偶

(b) 电池加热连接图

图 5-8 实验 HT-PEMFC 加热

因为高温质子交换膜燃料电池的工作温度与环境温度存在一定差距，对于进气的保温处理采用的是保温管以保证进气温度以及防止产生水凝现象；对于单电池的保温处理采用耐高温保温套是为了防止电池直接暴露在空气中而导致电池升温困难以及达不到工作温度。

根据高温质子交换膜燃料电池的运行和测试要求,其他器件和型号参数在下表 5-1 列出:

表 5-1 测试平台其他器件

器件	型号参数
无油空压机	EWS24
转子流量计	LZB-3
可调直流电源	鸿宝 HB1700
压力表	普通抗振压力表(0-0.4MPa)
智能 PID 温控仪	ME-700, REX-C
加热棒	30W/R3×45
传感器	K 型热电偶传感器 3*50
保温管	橡胶保温材料
耐高温保温套	导热系数: 0.035W/m·K—0.045 W/m·K

将各器件组装并连接成完整的高温质子交换膜燃料电池性能测试平台,如图 5-9 所示。

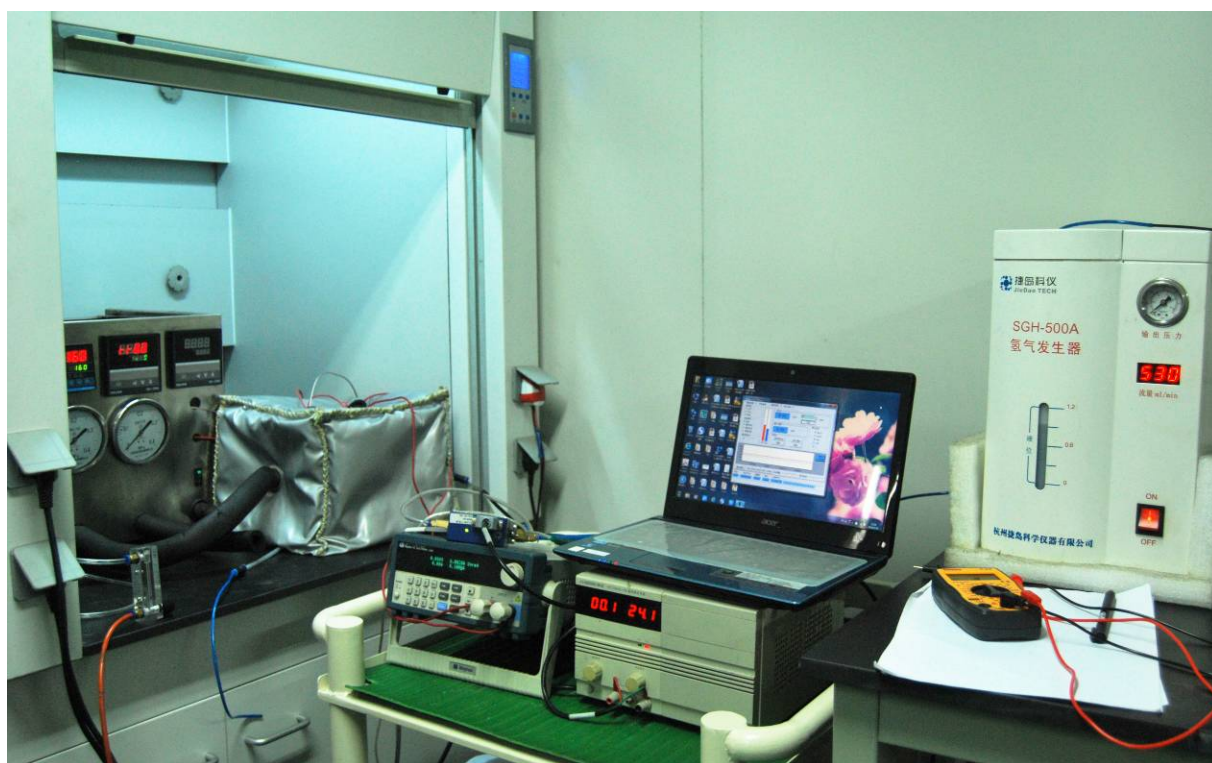


图 5-9 高温质子交换膜燃料电池性能测试平台

5.3 单电池的测试

5.3.1 实验测试准备

(1) 气密性检查。因为实验中用到的氢气是易燃易爆性气体，因此在实验前必须对燃料电池整体测试系统的气密性进行检查，确保各个接口不漏气，同时把燃料电池置于通风柜中并及时打开排风。

(2) 预热。因为高温质子交换膜燃料电池的操作温度相对较高，实验前需对单电池进行预热，使其达到工作温度。由于本次实验中所用的加热棒功率相对较大，先预设加热温度为 120℃，待温度稳定后再增大至反应设定的 160℃。

(3) 活化膜电极。对燃料电池进行测试前必须要使整个单电池处于最优性能，因此要对其进行活化。具体活化过程为：将电池温度升至 100℃ 以上，然后对电池的阳极和阴极通入流速为 0.2L·min⁻¹ 和 0.5L·min⁻¹ 的氢气和空气，打开电子负载，以 0.2A·cm⁻² 的电流对电池加载，当电池的温度增加到 160℃ 时，将氢气和空气的化学计量比调至 1.5/2，并保持燃料电池在该状态下运行至少 15 个小时。

高温质子交换膜燃料电池测试的操作参数与前面章节中的数值计算保证一致，主要数值如表 5-1 所示。

表 5-2 测试操作参数

参数	值	单位
操作温度	160	℃
操作压力	101325	Pa
出口背压	0	Pa
阳极过量系数	1.5	
阴极过量系数	2	

5.3.2 实验结果及分析

本实验采取定电流模式 (CC) 模式，设定工作电流后等待输出电压稳定 5 分钟后，读取电压值并记录。实验测量的数据间隔 0.05A/cm² 为一个测量节点，测量每个节点下的电压值，整理后运用 Origin Lab 公司出品的 Origin 专业函数绘图软件进行绘制图像。

图 5-10 为实验测试得到树状分形流场的 HT-PEMFC 单电池的极化曲线与前一章数值计算的结果的对比图以及根据对应点电流和电压值计算出来的功率密度对比图。曲线图中的 X 轴为电流密度，左边 Y 轴为电压，右边 Y 轴为功率密度。图中图中的黑色三角形曲线为测试时的即时极化曲线，紫色曲线代表数值计算结果。

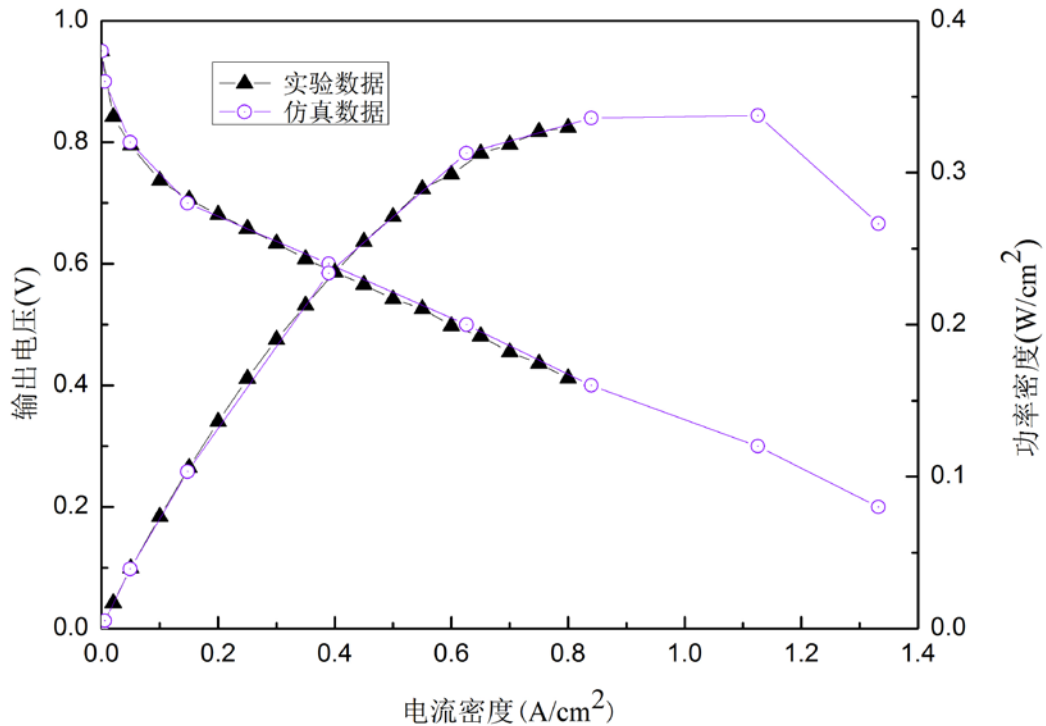


图 5-10 树状分形流场的 HT-PEMFC 实验与模拟的极化曲线与功率密度

因为模拟的数值计算是在一定的假设下进行的，所得到的是理想状态下的结果，所以实验测试和数值计算得到的极化曲线和功率密度曲线有偏差。首先模拟所用的开路电压为 0.95V，而在实验中测试得到的开路电压为 0.93V，这是因为在仿真中设定电流绝对值为 0，而在实际测试中可能会出现微电流，这种电流即使很小但在最开始活化损失阶段会造成很大的电压变化，使得模拟和实验出现电压差；在活化区域，实验的活化损失要比数值计算的大，这是因为实验测试在电池启动阶段催化剂层上氢气和氧气的浓度未得到充分扩散以至于电化学反应未充分进行；在欧姆极化区域，实验结果略小于数值计算结果，这是由于在数值计算中假设组件之间的接触电阻忽略不计，实验中的电子负载与电池连接处额外的接触电阻不可忽略，致使实验时的电阻增大而增强了欧姆极化效应；在高电流密度区域，由图中可观察到，实验数据没有达到仿真结果的高电流密度输出，这是因为在实验测试中催化剂层反应物的浓度不足而导致电化学反应产生的电子数达不到设定电流，但是数值计算的假设是气体不可压缩，同时给定的反应气体入口为恒定的质量流量，使得在仿真计算中催化剂层并不会出现浓度不足的情况，使得仿真计算结果中浓差极化现象并不明显。

总的来说基于树状分形流场的高温质子交换膜燃料电池的电流密度实验数据与数值计算结果存在一定偏差，但曲线趋势一致。通过分析可以判定该偏差较小，所以实验所得的结果证明了前一章的数学模型可以用于衡量燃料电池的性能并预测电池性能趋势。

5.4 本章小结

为了验证前一章数值计算结果,同时探究由于高温带来的对材料特性和实验测试的挑战,本章对基于树状分形流场的高温质子交换膜燃料电池进行实验研究。本章首先根据高温带来的挑战选择合适的基本部件材料并进行前处理,高温 PEM 选择 PBI / H_3PO_4 膜;双极板选择耐高温和导热导电性好的石墨板;端板选择铝合金材料而垫片选择高弹性以及满足温度要求的硅胶材料。电池组装设计采用螺栓穿过双极板的结构使得压力传递更集中,整个表面压力更均匀。然后根据高温单电池的特性搭建测试系统平台,在保持与前一章数值计算的条件相同的条件下对组装好的单电池进行了部分特性的测试。由测试得到的电池极化曲线和功率密度曲线与数值计算结果相比,曲线的总体趋势相同,有较好的吻合性,从而验证了数值计算结果的准确性。

第 6 章 结论与展望

6.1 结论

本文总结了常温质子交换膜燃料电池的广泛应用和阻碍它商业化的缺点，指出发展高温质子交换膜燃料电池的必要性，并且详细分析了高温质子交换膜燃料电池的优点。随着温度升高到 100℃ 以上，简化了电池系统的水热管理系统，同时使得流场设计中关注点从低温情况下的液态水管理转变为高温时候的供气充足均匀，需要设计新的更适合高温质子交换膜燃料电池的流场。树状分形结构是大自然长期进化后的结果，在传质与运输方面有很多优异的特性，本文以减少流阻和均匀分布反应气体的目的下，由 Murray 定律和其推广公式计算流场尺寸，设计出一种新的树状分形流场结构，对基于该流场的高温质子交换膜燃料电池进行了数值计算和实验研究。得到的主要结论如下：

(1) 通过比较分析在相同条件下两种结构的电池模型的数值计算得到的极化曲线和功率密度曲线，本文设计的树状分形结构要比平行流场结构的 HT-PEMFC 的输出性能要高出很多，最大功率密度提高了 23.9%。

(2) 从反应物浓度分布的分析中可以得出阴极氧气浓度分布严重影响电池性能，同时对电流密度分布云图分析可知，电池电流密度和阴极氧气浓度的分布趋势保持一致，因此可以得知对于反应物的分布对电池性能的影响，主要是阴极氧气的影响。这是因为电池阳极的还原反应比阴极的氧化反应要快很多，所以阴极的反应速率决定着电池的性能。

(3) 流场较大浓度损失的出现是因为不同流道中的气体分配不均，这也是平行流场的固有特性，在输出电压为 0.7 V 变为 0.3V 时，阴极侧氧气摩尔浓度下降了 46.7%，在后半段流道有一部分区域的浓度还不到 $0.001 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ，出现了严重反应气体供气不足的现象；而本文设计的树状分形结构可以使得气体分布更为均匀充足，在输出电压为 0.3V 时的阴极侧氧气摩尔浓度还有 $0.0028 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ，阴极氧气浓度要高 16.7%，电流密度相对平行流场提高了 22%。

(4) 在高温质子交换膜燃料电池中小的压降不仅可以提高电池性能，还能减少外部能耗，通过两种流场的数值计算，本文设计的树状分形流场和平行流场一样都具有很小而均匀的压降。

(5) 对组装的树状分形流道的 PEMFC 单电池进行的测试性能表明，由测试得到的电池极化曲线和功率密度曲线与数值计算得到的结果相比，曲线的总体趋势相同，有较好的吻合性，从而验证了数值计算结果的准确性。

6.2 展望

本文就高温质子交换膜燃料电池流场关注点的变化,从流场输运特性和分布均匀入手,设计了新的流场结构,并通过数值模拟和实验验证了流场性能。通过本文的研究,虽然取得了一些成果,但是由于作者水平和时间的限制,不能完全的对整个燃料电池系统进行全面深入的研究,在此提出一些需要进一步完善和研究的地方:

(1) 单电池的电压一般比较小,在燃料电池的应用中,单电池必须连接成一个电池组来产生较高的电压,在以后的研究中可以组成电池堆来探究电池性能。

(2) 本文组装的为单电池,在实验时仅仅考虑了加热没有设计冷却流道对电池的整个热管理进行探究。树状分形结构在热交换器上的运用研究表明具有高效的传热效率,后续可以以此为设计点对电池堆内部进行温度管理。

(3) 流道深度对电池的性能存在一定的影响,本文通过 Murray 定律只设计了流道的宽度,因此可以进一步开展变高度方面的研究。

(4) 选用金属材料作为燃料电池流场板的材料可以减少成本且有利于加工,通过涂层改善表面特性后,在高温高湿的环境下可以较少腐蚀,所以可以考虑使用金属材料制备树状分形流场的 HT-PEMFC 流场板,但是树状分形结构的成型机理与加工方式还需要一步研究。

参 考 文 献

- [1] Lu J, Zahedi A, Yang C, *et al.* Building the hydrogen economy in China: Drivers, resources and technologies[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2013, 23(23):543-556.
- [2] 赵永志, 蒙波, 陈霖新等. 氢能源的利用现状分析[J]. *化工进展*, 2015(09):3248-55.
- [3] 毛宗强. 燃料电池[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
- [4] Authayanun S, Im-orb K, Arpornwichanop A. A review of the development of high temperature proton exchange membrane fuel cells[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015,36(4):473-83.
- [5] Gao X, Andreasen SJ, Kær SK, *et al.* Optimization of a thermoelectric generator subsystem for high temperature PEM fuel cell exhaust heat recovery[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014,39(12):6637-45.
- [6] Herdem MS, Farhad S, Hamdullahpur F. Modeling and parametric study of a methanol reformat gas-fueled HT-PEMFC system for portable power generation applications[J]. *Energy Conversion and Management*, 2015,101:19-29.
- [7] Chandan A, Hattenberger M, El-kharouf A, *et al.* High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) – A review[J]. *Journal of Power Sources*, 2013,231:264-78.
- [8] Bose S, Kuila T, Nguyen TXH, *et al.* Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges[J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36(6):813-843.
- [9] Zhang J, Xie Z, Zhang J, *et al.* High temperature PEM fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2006,160(2):872-91.
- [10] Baschuk JJ, Li X. Carbon monoxide poisoning of proton exchange membrane fuel cells[J]. *International Journal of Energy Research*, 2001,25(8):695-713.
- [11] Oh K, Ju H. Temperature dependence of CO poisoning in high-temperature proton exchange membrane fuel cells with phosphoric acid-doped polybenzimidazole membranes[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015,40(24):7743-53.
- [12] Oono Y, Sounai A, Hori M. Influence of the phosphoric acid-doping level in a polybenzimidazole membrane on the cell performance of high-temperature proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2009,189(2):943-9.
- [13] Zeis R. Materials and characterization techniques for high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Beilstein journal of nanotechnology*, 2015,6:68-83.
- [14] Rosli RE, Sulong AB, Daud WRW, *et al.* A review of high-temperature proton exchange membrane fuel cell (HT-PEMFC) system[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016.
- [15] Sousa T, Mamlouk M, Scott K, *et al.* Three Dimensional Model of a High Temperature PEMFC.

- Study of the Flow Field Effect on Performance[J]. *Fuel Cells*, 2012,12(4):566-76.
- [16] Sousa T, Mamlouk M, Scott K. An isothermal model of a laboratory intermediate temperature fuel cell using PBI doped phosphoric acid membranes[J]. *Chemical Engineering Science*, 2010,65(8):2513-30.
- [17] Zhang C, Liu Z, Zhang X, *et al.* Dynamic performance of a high-temperature PEM (proton exchange membrane) fuel cell – Modelling and fuzzy control of purging process[J]. *Energy*, 2016,95:425-32.
- [18] 胡章蓉, 詹志刚, 王慧,等. PEM 燃料电池堆低温储存与启动方法[J]. *电池工业*, 2013, 18(6):324-328.
- [19] Andreasen SJ, Kær SK. Modelling and evaluation of heating strategies for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell stacks[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008,33(17):4655-64.
- [20] Singdeo D, Dey T, Ghosh PC. Modelling of start-up time for high temperature polymer electrolyte fuel cells[J]. *Energy*, 2011,36(10):6081-9.
- [21] Wang Y, Sauer DU, Koehne S, *et al.* Dynamic modeling of high temperature PEM fuel cell start-up process[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014,39(33):19067-78.
- [22] Abdul Rasheed RK, Chan SH. Experimental investigation of open circuit voltage during start-up process of HT-PEMFC[J]. *Electrochimica Acta*, 2015,186:353-8.
- [23] Huang H, Zhou Y, Deng H, *et al.* Modeling of high temperature proton exchange membrane fuel cell start-up processes[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016,41(4):3113-27.
- [24] Peng J, Lee SJ. Numerical simulation of proton exchange membrane fuel cells at high operating temperature[J]. *Journal of Power Sources*, 2006,162(2):1182-91.
- [25] Sousa T, Mamlouk M, Scott K. A dynamic non-isothermal model of a laboratory intermediate temperature fuel cell using PBI doped phosphoric acid membranes[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010,35(21):12065-80.
- [26] Sousa T, Mamlouk M, Scott K. A Non-isothermal Model of a Laboratory Intermediate Temperature Fuel Cell Using PBI Doped Phosphoric Acid Membranes[J]. *Fuel Cells*, 2010,10(6):993-1012.
- [27] Jiao K, Li X. A Three-Dimensional Non-isothermal Model of High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Phosphoric Acid Doped Polybenzimidazole Membranes[J]. *Fuel Cells*, 2010, 10(3):351-362.
- [28] Zhang C, Liu Z, Zhou W, *et al.* Dynamic performance of a high-temperature PEM fuel cell – An experimental study[J]. *Energy*, 2015,90:1949-55.
- [29] Zhang C, Zhou W, Ehteshami MM, *et al.* Determination of the optimal operating temperature range for high temperature PEM fuel cell considering its performance, CO tolerance and degradation[J]. *Energy Conversion and Management*, 2015,105:433-41.
- [30] Liu Y, Lehnert W, Janßen H, *et al.* A review of high-temperature polymer electrolyte membrane

- fuel-cell (HT-PEMFC)-based auxiliary power units for diesel-powered road vehicles[J]. *Journal of Power Sources*, 2016,311:91-102.
- [31] Arsalis A, Nielsen MP, Kær SK. Modeling and parametric study of a 1kWe HT-PEMFC-based residential micro-CHP system[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011,36(8):5010-20.
- [32] Arsalis A, Nielsen MP, Kær SK. Modeling and off-design performance of a 1kWe HT-PEMFC (high temperature-proton exchange membrane fuel cell)-based residential micro-CHP (combined-heat-and-power) system for Danish single-family households[J]. *Energy*, 2011,36(2):993-1002.
- [33] Najafi B, Haghghat Mamaghani A, *et al.* Mathematical modelling and parametric study on a 30 kWel high temperature PEM fuel cell based residential micro cogeneration plant[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015,40(3):1569-83.
- [34] Barreras F, Lozano A, Roda V, *et al.* Optimal design and operational tests of a high-temperature PEM fuel cell for a combined heat and power unit[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014,39(10):5388-98.
- [35] Manso AP, Marzo FF, Barranco J, *et al.* Influence of geometric parameters of the flow fields on the performance of a PEM fuel cell. A review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012,37(20):15256-87.
- [36] Ramos-Alvarado B, Hernandez-Guerrero A, Elizalde-Blancas F, *et al.* Constructal flow distributor as a bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011,36(20):12965-76.
- [37] Tüber K, Oedegaard A, Hermann M, *et al.* Investigation of fractal flow-fields in portable proton exchange membrane and direct methanol fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2004,131(1-2):175-81.
- [38] M. CJ. Biomimetic Design Applied to the Redesign of a PEM Fuel Cell Flow Field. School of Graduate Studies 2010.
- [39] Kloess JP, Wang X, Liu J, *et al.* Investigation of bio-inspired flow channel designs for bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2009,188(1):132-40.
- [40] Roshandel R, Arbabi F, Moghaddam GK. Simulation of an innovative flow-field design based on a bio inspired pattern for PEM fuel cells[J]. *Renewable Energy*, 2012,41:86-95.
- [41] Chen T, Xiao Y, Chen T. The Impact on PEMFC of Bionic Flow Field with a Different Branch[J]. *Energy Procedia*, 2012,28:134-9.
- [42] Lorenzini-Gutierrez D, Hernandez-Guerrero A, Ramos-Alvarado B, *et al.* Performance analysis of a proton exchange membrane fuel cell using tree-shaped designs for flow distribution[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013,38(34):14750-63.
- [43] Guo N, Leu MC, Koylu UO. Bio-inspired flow field designs for polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014,39(36):21185-95.
- [44] Arvay A, French J, Wang JC, *et al.* Nature inspired flow field designs for proton exchange

- membrane fuel cell[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013,38(9):3717-26.
- [45] Lobato J, Cañizares P, Rodrigo MA, *et al.* Three-dimensional model of a 50 cm² high temperature PEM fuel cell. Study of the flow channel geometry influence[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010,35(11):5510-20.
- [46] Lobato J, Cañizares P, Rodrigo MA, *et al.* Study of flow channel geometry using current distribution measurement in a high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2011,196(9):4209-17.
- [47] 解书艳, 钟绍华. 基于 FLUENT 的高温 PEMFC 流场设计[J]. 汽车工程师, 2010(12):31-3+62.
- [48] Taccani R, Zuliani N. Effect of flow field design on performances of high temperature PEM fuel cells: Experimental analysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011,36(16):10282-7.
- [49] 陈士忠, 夏忠贤, 张旭阳, 等. HT-PEM 燃料电池组合流场的性能模拟[J]. 可再生能源, 2015(08):1245-51.
- [50] 孙红, 谢忱, 王君尧, 等. 流道对 ab-PBI 膜高温燃料电池阴极传质的影响[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2016(02):315-21.
- [51] Murray CD. The physiological principle of minimal work in the vascular system and the cost of blood-volume[J]. ProcAcadNatl, 1926(12):207-14.
- [52] McCulloh KA, Sperry JS, Meinzer FC, *et al.* Murray's law, the 'Yarrum' optimum, and the hydraulic architecture of compound leaves[J]. The New phytologist, 2009,184(1):234-44.
- [53] Price CA, Knox SJ, Brodribb TJ. The influence of branch order on optimal leaf vein geometries: Murray's law and area preserving branching[J]. PloS one, 2013,8(12):e85420.
- [54] Lee JY, Lee SJ. Murray's law and the bifurcation angle in the arterial micro-circulation system and their application to the design of microfluidics[J]. Microfluidics and Nanofluidics, 2009,8(1):85-95.
- [55] Stephenson D, Patronis A, Holland DM, *et al.* Generalizing Murray's law: An optimization principle for fluidic networks of arbitrary shape and scale[J]. Journal of Applied Physics, 2015,118(17):174302.
- [56] Bejan A, Lorente S. Constructal tree-shaped flow structures[J]. Applied Thermal Engineering, 2007,27(4):755-61.
- [57] 徐鹏. 树状分形分叉网络的输运特性 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2008.
- [58] Chen Y, Cheng P. An experimental investigation on the thermal efficiency of fractal tree-like microchannel nets[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2005,32(7):931-8.
- [59] 陈永平, 杨迎春, 施明恒, 等. 分形树状通道换热器内的流动换热特性[J]. 航空学报, 2010,31(3):472-9.
- [60] 武瞳, 刘益才, 雷斌义. 分形理论及其传热研究现状[J]. 真空与低温, 2015(5):249-54.
- [61] Calamas D, Baker J. Tree-like branching fins: Performance and natural convective heat transfer behavior[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2013,62:350-61.
- [62] Heymann D, Pence D, Narayanan V. Optimization of fractal-like branching microchannel heat sinks

- for single-phase flows[J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2010,49(8):1383-93.
- [63] Daniels BJ, Liburdy JA, Pence DV. Experimental studies of adiabatic flow boiling in fractal-like branching microchannels[J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2011,35(1):1-10.
- [64] Wechsato W, Lorente S, Bejan A, *et al.* Elemental T and Y Shapes of Tree Networks of Ducts with Various Cross-Sectional Shapes[J]. *Journal of Hydraulic Engineering*, 2009, 135(2):132-139.
- [65] Yoon Y, Lee W, Park G, *et al.* Effects of channel and rib widths of flow field plates on the performance of a PEMFC[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2005,30(12):1363-6.
- [66] Shimpalee S, Greenway S, Van Zee JW. The impact of channel path length on PEMFC flow-field design[J]. *Journal of Power Sources*, 2006,160(1):398-406.

致 谢

时光荏苒，还记得刚踏入校门的憧憬，转眼到了即将告别的时候。在论文完成之际，回顾这匆匆的研究生学习生活，我收到了很多帮助和支持，在这里要衷心表达我的感谢。

首先，我要对我尊敬的导师——鲁聪达教授，表达深深的敬意和诚挚的感谢，感谢鲁老师在研究生期间对我的悉心指导和鼓励帮助。从论文的选题、理论研究、实验到论文的撰写，鲁老师都细致指导，给了我很多宝贵意见，让我受益匪浅；在生活中，鲁老师的鼓励和帮助帮我克服了一个个困难，教会了我保持乐观积极的心态，这是人生的宝贵财富。

感谢实验室吴明格博士师兄在我选题和课题进行中不厌其烦的指导和帮助，感谢实验室的付强师姐、邵明星师兄在我迷茫时的开导，感谢和我一起学习的孟亚波、何永涛同学以及薛浩师弟、袁峰师弟和陈炳彬师弟的关心和帮助，感谢你们创造了一个积极向上、相互帮助的实验室氛围，让我和你们一起度过了一段难以忘记的美好时光。还要感谢宿舍的小伙伴，是你们的默默的关心和支持让我体会到友情的美好和可贵，留下一段段美好的回忆。

最后要感谢我的父母家人，感谢父母的养育之恩以及支持理解，你们的关爱和呵护是我不断努力的动力源泉，你们背后的支持和理解让我在人生道路上更有勇气更坚定大步向前。

攻读学位期间参加的科研项目和成果

参加的科研项目

[1] 国家自然科学基金：超薄金属双极板的树状分形表面成形机理研究（51175472）。负责研究燃料电池的双极板流场结构影响，通过建模数值模拟和实验探究流场电化学反应中传质特性。