



中国热管理网

WWW.REGUANLI.COM

分类号\_\_\_\_\_

密 级\_\_\_\_\_

UDC\_\_\_\_\_

学 号\_\_\_\_\_

# 重 庆 大 学

## 硕 士 学 位 论 文

论文题目：质子交换膜燃料电池内的流动和传质过程的数值分析

论文作者：刘福利

指导教师姓名、  
职称、工作单位：辛明道 教授 重庆大学

申请学位级别：硕士 专业名称：工程热物理

论文提交日期：2005年4月3日 答辩日期：2005年4月29日

学位授予单位：重庆大学 授位日期：2005年 月 日

答辩委员会主席：廖强 教授

论文评阅人：杜扬 教授 廖强 教授

2005年4月3日

重庆大学硕士学位论文

质子交换膜燃料电池内的流动和  
传质过程的数值分析



硕士研究生：刘福利

指导教师：辛明道 教授

学科专业：工程热物理

重庆大学动力工程学院

二〇〇五年四月

**Master Dissertation of Chongqing University**

**Numerical Analysis of Flow and Mass  
Transfer Processes in Proton Exchange  
Membrane Fuel Cell**



**Master Candidate: Liu Fu-li**

**Supervisor: Prof. Xin Ming-dao**

**Major: Engineering Thermophysics**

**College of Power Engineering**

**Chongqing University**

**April, 2005**

## 摘 要

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 具有能量转换效率高、工作温度低、启动快、环境友好、设计操作简单等优点, 最有希望成为航天、军事、电动车、移动通信及区域性电站的首选电源。因此, 其应用前景十分广阔, 市场潜力巨大, 是燃料电池研究中的热点。鉴于, 目前通过实验手段获得电池内部的温度、压力、物质浓度及电流密度的详细分布比较困难, 而且费用很高。因此, 对 PEMFC 内的流动和传质过程的数值模拟研究, 具有重要的工程意义与学术意义。

本文采用通用的 Darcy 定律描述多孔介质与非多孔介质区域的动量守恒, 分别对交叉梳状流道质子交换膜燃料电池的阴极和直流道质子交换膜燃料电池的阳极进行了详细的数值模拟研究。首次给出了电池内的速度导数分布, 得出了一些新的结论。为电极结构的优化、流场的选择、操作条件的筛选提供指导, 为对 PEMFC 进一步的深入研究奠定基础。

首先, 针对交叉梳状流道 PEMFC 的阴极, 建立了二维的、稳态的、多组分传输模型, 用于研究电极内的流动和传质过程。得到了电极内的压力、速度及速度导数、物质质量分数及电流密度的详细分布。讨论了操作条件 (进、出口之间压差、进口氧气质量分数) 和电极结构参数 (电极厚度、电极肋条宽度、电极孔隙率、流道个数) 的变化对电池性能的影响。结果表明: (1) 随着进、出口之间压差的增加, 电流密度是增大的, 但是增大的幅度是逐渐降低的; 大的压差, 意味着更多的动力被消耗, 所以压差存在一个最佳值; (2) 随着进口氧气质量分数的增加, 局部电流密度是增大的, 但是其分布趋于不均匀, 而平均电流密度随着进口氧气质量分数的增大呈线性变化; (3) 电极厚度存在一个最优值, 该值依赖于电极结构和气体分配器的设计参数; (4) 采用窄的电极肋条有利于提高电池的性能; (5) 综合考虑, 电极孔隙率选在 0.4 左右为宜; (6) 随着流道个数的增加, 进口速度与电极内的速度、反应界面上的氧气浓度、局部电流密度都是增大的, 而反应界面上的水蒸汽浓度是降低的; (7) 从电极内的速度导数分布, 得出电极内的速度梯度小, 可以忽略多孔电极区域的惯性力, 为在多孔电极内采用 Darcy 方程进行近似计算提供理论依据。

其次, 针对直流道 PEMFC 的阳极, 建立了二维的、稳态的、多组分传输模型, 用于研究电池内的流动和传质过程。模拟了沿流动方向上的物质变化情况。讨论了进口速度、进口氢气含量和催化层厚度对质量传输的影响。结果表明: (1) 速度在气体流道内呈抛物线分布, 而在多孔介质层迅速下降, 几乎变为零; (2) 速度的最大值并不在流道的正中间, 而是偏向流道与多孔扩散层相接的界面, 并且

该界面上的速度非零；(3) 增大进口速度、增加进口氢气含量、减小催化层厚度有利于氢气的质量传递，提高反应表面反应物浓度，改善电池的性能；(4) 在进口处速度导数变化大；在流道及电极内  $\partial u/\partial x$ ， $\partial v/\partial x$ ， $\partial v/\partial y$  都很小，但是  $\partial u/\partial y$  在流道壁面附近及流道与扩散层相接的界面附近很大，因此不可忽略该区域内的惯性力。

**关键词：**质子交换膜，燃料电池，数值模拟，CFD

## ABSTRACT

Proton exchange membrane fuel cell is the most promising, especially for the applications of spaceflight, military affairs, electric vehicle, communication and decentralized power station, because of high energy efficiency, low operating temperature, capable of quick start-up, clean and quiet, simplicity in design and operation. Thus, its applied foreground is very wide. But the detailed distributions of temperature, pressure, velocity, molar concentration and current density cannot be easily get by the experiment. So the simulations of flow and mass transfer processes for PEMFC is very important.

Using universal Darcy law describes the momentum conservation in the porous medium and non-porous medium. For the first time, derivative distribution of velocity in cell is presented and some new conclusions are obtained. The results of this paper provide theoretical evidence for the design of PEMFC.

First, a two-dimension, steady-state, multi-component transport model is presented to investigate the cathode flow and mass transfer processes in proton exchange membrane fuel cell with an interdigitated gas distributor. The model can predict the pressure, velocity, mass fraction distributions in the electrode and the current density generated at the electrode and membrane interface. This paper discusses the effects of operating conditions, including differential pressure between the inlet and the outlet and mass fraction of inlet oxygen, on the performance of fuel cell. This paper also discusses the effects of electrode structure parameters, including electrode thickness, rib width, porosity and channel number, on the performance of fuel cell. Results from the model show that: (1) the current density increases with higher differential pressure between the inlet and outlet, but the increment is diminishing; differential pressure has an optimum value; (2) the local current density increases with higher mass fraction of inlet oxygen, but its distribution is going to heterogeneous; the relation of average current density and mass fraction of inlet oxygen is linear; (3) electrode thickness has an optimum value which depends on the electrode morphology and the gas distributor design parameters; (4) using narrower electrode rib can improve the performance of fuel cell; (5) in summary, the optimum value of electrode porosity is about 0.4; (6) with channel number increasing, the gas velocity, the molar concentration of oxygen at the reaction interface and the local current density are increscent; but the molar concentration of

water vapor at the reaction interface is reduced; (7) according to the derivative distribution of velocity in electrode, the velocity gradient in electrode is very small; in this zone, inertia force can be ignored; this conclusion provides theoretical evidence for the using of Darcy equation in porous medium.

Next, a two-dimension, steady-state, multi-component transport model is presented to investigate the anode flow and mass transfer processes in proton exchange membrane fuel cell with a traditional gas distributor. The model can predict the change of mass components in the direction of flow. This paper discussed the effects of inlet velocity, inlet hydrogen content and catalyst layer thickness on mass transfer of hydrogen. The results show that: (1) the velocity profile is a parabola in the gas channel; the gas velocity sharply reduces and is close to zero in porous medium; (2) the velocity in the middle of channel is not maximal; the maximal velocity leans to the interface between channel and diffusion layer; the velocity at the interface between channel and diffusion layer is not equal to zero; (3) with inlet velocity, inlet hydrogen content increasing and catalyst layer thickness decreasing, the mass transfer velocity of hydrogen and the concentration of hydrogen at the reaction interface is higher, thus the performance of fuel cell is improved; (4) the change of velocity derivatives in inlet is big; in channel and electrode  $\partial u/\partial x, \partial v/\partial x, \partial v/\partial y$  are very small, but near the channel wall and interface between channel and diffusion layer  $\partial u/\partial y$  is very large, so inertia force cannot be ignored in these zones.

**Keywords:** Proton Exchange Membrane, Fuel Cell, Numerical Simulation, CFD

## 目 录

|                                     |    |
|-------------------------------------|----|
| 中文摘要 .....                          | I  |
| 英文摘要 .....                          | II |
| <b>1 绪 论</b> .....                  | 1  |
| <b>1.1 燃料电池</b> .....               | 1  |
| 1.1.1 燃料电池的组成及工作原理 .....            | 1  |
| 1.1.2 燃料电池的分类 .....                 | 2  |
| 1.1.3 燃料电池的极化 .....                 | 5  |
| <b>1.2 质子交换膜燃料电池</b> .....          | 5  |
| 1.2.1 工作原理 .....                    | 6  |
| 1.2.2 质子交换膜 .....                   | 7  |
| 1.2.3 电催化剂 .....                    | 8  |
| 1.2.4 水热管理研究 .....                  | 9  |
| 1.2.5 影响电池性能的因素 .....               | 10 |
| <b>2 质子交换膜燃料电池的数学模型评述</b> .....     | 13 |
| <b>2.1 PEMFC 数学模型的特点和分类</b> .....   | 13 |
| <b>2.2 机理模型</b> .....               | 13 |
| 2.2.1 稳态模型 .....                    | 14 |
| 2.2.2 非稳态模型 .....                   | 22 |
| <b>2.3 经验模型</b> .....               | 22 |
| <b>2.4 本课题的意义及主要工作</b> .....        | 24 |
| 2.4.1 本课题的意义 .....                  | 24 |
| 2.4.2 本课题的主要工作 .....                | 25 |
| <b>3 交叉梳状流道质子交换膜燃料电池的阴极模型</b> ..... | 26 |
| <b>3.1 本章主要内容</b> .....             | 27 |
| <b>3.2 数学模型</b> .....               | 27 |
| 3.2.1 模型假设 .....                    | 27 |
| 3.2.2 控制方程 .....                    | 27 |
| 3.2.3 边界条件 .....                    | 28 |
| 3.2.4 模型求解 .....                    | 29 |
| <b>3.3 结果与讨论</b> .....              | 30 |
| <b>3.4 本章小结</b> .....               | 42 |

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| <b>4 直流道质子交换膜燃料电池的阳极模型</b> ..... | 43 |
| <b>4.1 本章主要内容</b> .....          | 43 |
| <b>4.2 数学模型</b> .....            | 44 |
| 4.2.1 模型假设.....                  | 44 |
| 4.2.2 控制方程.....                  | 44 |
| 4.2.3 边界条件.....                  | 45 |
| 4.2.4 模型求解.....                  | 45 |
| <b>4.3 结果与讨论</b> .....           | 46 |
| <b>4.4 本章小结</b> .....            | 52 |
| <b>5 结 论</b> .....               | 53 |
| <b>5.1 结论</b> .....              | 53 |
| <b>5.2 进一步工作</b> .....           | 54 |
| <b>致 谢</b> .....                 | 55 |
| <b>参考文献</b> .....                | 56 |
| <b>附 录</b> .....                 | 60 |

## 1 绪 论

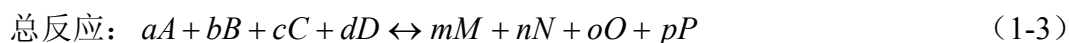
传统能源结构及其利用方式愈来愈难以适应人类生存发展的需要。面对能源危机的严重挑战,世界各国都在致力于寻找开发能替代传统能源的新能源,这些新能源包括太阳能、风能、生物质能、氢能、潮汐能、地热能及核能等。经过多年的探索与努力,人们终于发现了一种新的能源结构,那就是,太阳能→水→氢能(电能)。科学家们相信,未来的能源系统中太阳能将作为一种主要的一次能源替代目前的煤、石油和天然气;而氢能则是 21 世纪替代汽油、柴油、城市煤气等的清洁能源<sup>[1]</sup>。氢能的利用形式之一是通过先进的发电装置,如燃料电池,将氢能转换为电能。

### 1.1 燃料电池

燃料电池是一种将氢和氧的化学能通过电极反应直接转换成电能的装置。这种装置的最大特点是由于反应过程中不涉及到燃烧,因此其能量转换效率不受“卡诺循环”的限制,其能量转换效率高达 60%~80%,实际使用效率则是普通内燃机的 2~3 倍。另外,它还具有燃料多样化、排气干净、噪音低、对环境污染小、可靠性及维修性好等优点。因此,燃料电池的研究不仅为解决环境问题提供了新思路,而且为解决日益严重的能源危机问题提供了新的途径。美刊《未来学家》在“2001 年到 2030 年间将出现哪些新兴技术”一文中预测:到 2017 年燃料电池将得到广泛使用,约占电能的 30%<sup>[2]</sup>。

#### 1.1.1 燃料电池的组成及工作原理

燃料电池主要由四部分组成:阳极、阴极、电解质和外部电路<sup>[3]</sup>。图 1-1 为燃料电池的工作原理示意图。其阳极为燃料(通常为氢、烃类重整后的富氢气体或直接烃类燃料)电极,阴极为氧化剂(通常为氧或含氧的空气)电极。通常,阳极和阴极电极上都含有一定量的用来加速电化学反应发生的催化剂。两极之间是电解质,是燃料电池的核心部件,主要用来传导质子,而阻止电子和反应物直接在电池内的传输。外部电路是传导电子的通路,也是电池的应用部分。在燃料电池电极上发生的反应为氧化还原反应,通常的反应可表达为:



式中 A, B, C, D, M, N, O, P 可能是离子,燃料电池的电压可用 Nernst 方程表示为:

$$E = E^0 - 2.3 \frac{RT}{nF} \log \left[ \frac{(M)^m (N)^n (O)^o (P)^p}{(A)^a (B)^b (C)^c (D)^d} \right] \quad (1-4)$$

式中 (A), (B), (O), (P) 等为物质的活性;  $E^0$  为标准状态下的可逆电压。

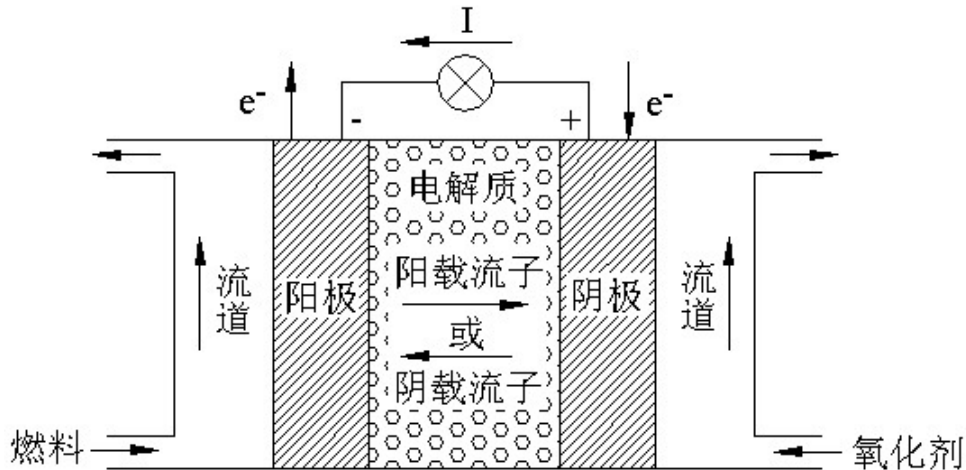


图 1.1 燃料电池的工作原理示意图

Fig.1.1 Schematic diagram of fuel cell

与我们日常生活中常见的各种原电池或可充电电池等电化学电池相类似, 燃料电池的工作原理也是通过电化学反应将化学能直接转化为电能, 这也是燃料电池得名的主要原因。然而, 在实际应用中, 普通电池是将化学能储存在电池内部的化学物质中, 当电池工作时, 这些有限的物质将随着反应的发生而逐渐减少, 因此它只是一个有限的电能输出 (原电池) 或储存 (蓄电池) 装置。而燃料电池则不同, 参与反应的化学物质 (例如氢和氧), 分别由燃料电池外部的单独储存系统提供。因而, 理论上, 只要持续供给燃料和氧化剂, 燃料电池就能连续不断地产生电能。但实际上, 由于元件老化和故障等原因, 燃料电池也有一定的寿命。

### 1.1.2 燃料电池的分类

燃料电池的种类很多, 依照不同的分类标准, 有不同的名称。表 1-1 的分类方式概括了所有类型的燃料电池<sup>[4]</sup>。燃料电池常用的分类标准有工作温度、燃料来源和电解质。按工作温度划分, 有低温 (25-100℃)、中温 (100-500℃)、高温 (500-1000℃) 和超高温 (大于 1000℃) 燃料电池。按燃料来源, 可分为直接型、间接型和再生型燃料电池。直接型燃料电池 (例如氢或直接甲醇燃料电池), 所用的燃料不需要预处理, 直接通入燃料电池; 间接型燃料电池, 则先把燃料处理成富氢气体, 经净化后, 通入燃料电池; 再生型燃料电池是利用表 1-1 中的方法把反应产物再生为反应物, 重新通入燃料电池。然而, 目前最常用的分类方法还是以电解质来划分。电解质的类型决定了燃料电池的工作温度、电极上所采用的催化剂以及发生反应的化学物质。按电解质划分, 燃料电池大致上可分为五类: 碱性燃料电池

(AFC, Alkaline Fuel Cell)、磷酸燃料电池 (PAFC, Phosphorous Acid Fuel Cell)、熔融碳酸盐燃料电池 (MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell)、固体氧化物燃料电池 (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell)、质子交换膜燃料电池 (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell), 其主要特性见表 1-2。

表 1-1 燃料电池的分类

Table1-1 Sort of fuel cells

| 直接型   |       |      | 间接型 |       | 再生型    |
|-------|-------|------|-----|-------|--------|
| 低温    | 中温    | 高温   | 重整型 | 生化型   |        |
| 氢-氧   | 氢-氧   | 氢-氧  | 天然气 | 葡萄糖   | 热再生    |
| 有机物-氧 | 有机物-氧 | CO-氧 | 石油  | 碳水化合物 | 充电再生   |
| 氮化物-氧 | 氨-氧   |      | 甲醇  | 尿素    | 光化学再生  |
| 金属-氧  |       |      | 乙醇  |       | 放射化学再生 |
| 氢-卤素  |       |      | 煤   |       |        |
| 金属-卤素 |       |      | 氨   |       |        |

下面将对这五类燃料电池分别作简要的介绍:

AFC 是最成熟的燃料电池技术, 其应用领域主要是在空间技术方面。它是以强碱溶液 (例如 KOH-H<sub>2</sub>O) 为电解质, 导电离子是 OH<sup>-</sup>。工作温度约为 80℃, 属于低温燃料电池。其主要优点是: 启动快, 室温常压下工作, 能量转换效率高 (70%)。由于电解质容易和空气中的 CO<sub>2</sub> 发生反应, 使电极活性降低, 故 AFC 需以纯氧作氧化剂, 从而造成 AFC 成本高且可靠性较差。

PAFC 是以重整气为燃料, 以空气为氧化剂, 以浸有浓磷酸的二氧化硅微孔膜作电解质。其主要优点是对 CO<sub>2</sub> 不敏感, 可不用纯氧作氧化剂。但是, PAFC 对 CO 敏感, 当燃料中的 CO 浓度超过 1% 时, 就会引起电池性能急剧下降; 工作温度高约 200℃, 致使 PAFC 低温下 (< 80℃) 无法工作和较差的启动性能。同时, PAFC 还具有成本高 (采用贵金属 Pt 作催化剂) 和低于峰值功率输出时性能下降等缺点。目前, PAFC 主要用在固定式场合, 如作为环境污染严重地区的备用发电装置和医院、计算机站的不见断电源 (UPS)。PAFC 试验电厂的功率已达到 1.3-11MW, 50-250KW 的工作电站已进入商业化阶段。

MCFC 通常采用熔融态的碳酸盐 (例如 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub> 和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 等) 为电解质, 正常工作温度为 650℃, 属于高温燃料电池。由于工作温度较高, 燃料可在电池内部重整; 可不用贵金属 Pt 作催化剂; 电池反应的高温余热, 可用于压缩反应气体、燃料的吸热重整、工业加工、锅炉循环和供暖等; 燃料重整时产生的 CO

不再是电极反应的毒化剂，而是 MCFC 的燃料。因此，MCFC 可直接使用天然气、水煤气和甲烷等作燃料；成本相对较低且效率高 ( $> 60\%$ )。目前，MCFC 试验电厂的功率达到 MW 级，几十至 250KW 的工作电站接近商业化。但是，MCFC 高温下的熔盐腐蚀和密封等问题，限制了它的快速发展。

表 1-2 五种燃料电池的主要特性

Table1-2 Primary characteristics of five kind of fuel cells

| 电池类型    | 碱性燃料电池               | 磷酸燃料电池                         | 熔融碳酸盐燃料电池                       | 固体氧化物燃料电池   | 质子交换膜燃料电池 |
|---------|----------------------|--------------------------------|---------------------------------|---|-----------|
| 典型电解质   | KOH-H <sub>2</sub> O | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 含氟质子交换膜   |
| 电解质形态   | 液体                   | 液体                             | 液体                              | 固体  | 固体        |
| 阳极      | Pt/Ni                | Pt/C                           | Ni/Al, Ni/Cr                    | Ni/ ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Pt/C      |
| 阴极      | Pt/Ag                | Pt/C                           | Li/NiO                          | Sr/LaMnO <sub>3</sub>                               | Pt/C      |
| 工作温度/°C | 80                   | 200                            | 650                             | 1000  | 80-100    |
| 转换效率/%  | 70                   | 40                             | >60                             | >60   | 60        |

SOFC 采用固体氧化物—氧化钇稳定的氧化锆 (YSZ) 作电解质，工作温度高，约 1000°C，适用于大型的发电厂和工业应用。由于工作温度高，所有燃料均可在电池内部自动重整，可不用贵金属催化，就可迅速氧化，且燃料中的杂质对电池的性能和寿命影响都很小。另外，SOFC 可与煤气化和燃气轮机等组成联合循环发电。因此，电池的效率可高达 60% 以上。其缺点是工作温度过高，对材料要求高。目前，SOFC 的研发仍处于起步阶段，功率小于 100KW。

PEMFC 采用固体聚合物作电解质，最佳工作温度为 80°C 左右，但室温下也能正常工作，适用于启动较频繁的场所。其主要优点是：寿命长、可用空气作氧化剂、室温工作、比功率大、启动迅速、输出功率可随意调整。由于 PEMFC 工作电流密度较大，可用作固定电站或移动运输工具的电源。特别是近几年，由于人们环保意识的增强以及对化石燃料有限性取得的共识，世界上掀起了研究和开发 PEMFC 的热潮，但目前的成本太高，还无法与传统电源竞争。

### 1.1.3 燃料电池的极化

极化是电池由静止状态 ( $I=0$ ) 转入工作状态 ( $I>0$ ) 时, 所产生的电池电压、电极电位的变化。根据电极 (池) 过程阻力的性质可将极化分为: 活化极化 (电化学反应极化)、欧姆极化和浓差极化, 如图 1-2 所示。由图可知, 在低电流密度时, 主要是活化极化; 在高电流密度时, 主要是浓差极化。

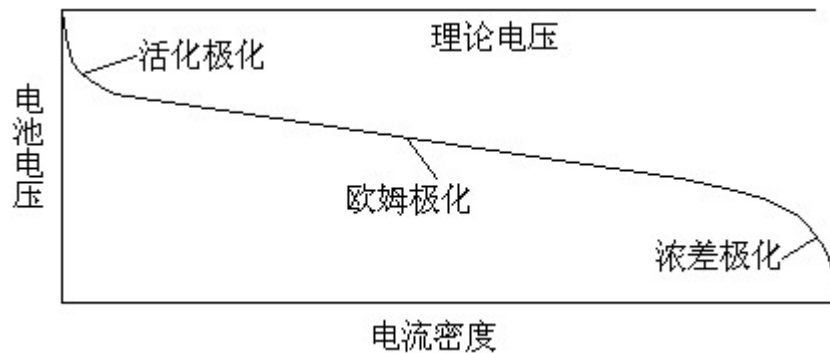


图 1-2 燃料电池的极化曲线

Fig.1-2 Polarization curve of fuel cell

以下将简要介绍这三种极化:

①活化极化: 是由反应阻力引起的, 与电化学反应速度有关。活化极化可通过巴特勒-福尔摩 (Butler-Volmer) 和塔菲尔 (Tafel) 公式计算。降低活化极化可以提高整个电池的工作性能。

②欧姆极化: 是由电解质中的离子或电极中的电子导电阻力引起的。欧姆极化可通过欧姆定律计算。降低欧姆极化可以减小整个极化曲线的斜率, 也就是说可在较高的电流密度条件下, 获得较高的功率密度。

③浓差极化: 是由扩散 (传质) 阻力引起的。扩散阻力主要与温度、压力、电极结构等因素有关。在大电流密度下, 浓差极化将导致电池性能的急剧下降。因此, 降低浓差极化, 可使电池在更大的电流密度下工作。

综上所述, 影响电极极化或过电位的因素除了温度、压力、电流密度外, 还有电极材料、电极表面状态、溶液组成等。

## 1.2 质子交换膜燃料电池

质子交换膜燃料电池 PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), 又称聚合物电解质膜燃料电池 (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)。在其研究初期, 称之为离子交换膜燃料电池 IEMFC (Ion Exchange Membrane Fuel Cell)。另外, 常见的叫法还有: 聚合物电解质燃料电池 PEFC (Polymer Electrolyte Fuel Cell); 固

体聚合物电解质燃料电池 SPEFC (Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell); 固体聚合物燃料电池 SPFC (Solid Polymer Fuel Cell)。本文采用最常用的叫法, 称之为质子交换膜燃料电池。

20 世纪 60 年代初, 美国首次将 PEMFC 用于双子座 Gemini 飞船飞行。当时, 由于电解质膜稳定性较差、电池堆寿命短、贵金属 Pt 用量太高, 以至后来美国宇航局选用 AFC 用于阿波罗计划, 致使 PEMFC 在空间的应用搁置了近 20 年。到 1984 年以前, 除了美国洛斯阿莫斯国家实验室 (Los Alamos LANL) 的少量工作, PEMFC 的研究基本处于停滞状态。80 年代末期, 以军事应用为目的的研制与开发, 使得 PEMFC 技术取得了长足的发展, 以美国、加拿大和德国为首的发达国家纷纷向燃料电池领域投入巨额开发资金, 使 PEMFC 技术日趋成熟。特别是近几年, PEMFC 的开发逐渐由军用转向民用, 如固定电站和电动车。此外, PEMFC 在便携式电源、微型电器电源、潜艇电源等方面的应用, 也在迅速发展。

### 1.2.1 工作原理

PEMFC 工作原理示意图, 如图 1-3 所示。阳极:  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ ; 阴极:  $1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ; 总反应:  $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ 。

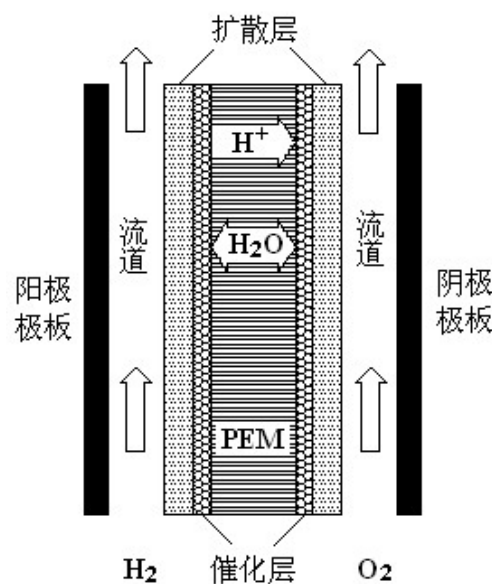


图 1-3 PEMFC 工作原理示意图

Fig.1-3 Schematic diagram of PEMFC

(1) 氢气和氧气通过气体分配器, 分别到达阳极和阴极, 并透过电极的扩散层到达催化层。

(2) 在阳极催化剂的作用下, 氢气解析为氢离子和电子。氢离子以水合质子  $\text{H}^+$  ( $\text{XH}_2\text{O}$ ) 的形式, 在质子交换膜中从一个磺酸基 ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) 转移到另一个磺

酸基，最后到达阴极，实现质子的传递。质子的这种转移导致阳极出现带负电的电子积累，形成电池的负极。同时，电子通过外电路到达阴极。

(3) 在阴极催化剂的作用下，氧气与氢离子、电子反应生成水。

通常将质子交换膜和电极制成膜电极 (Membrane Electrode Assembly, MEA) 三合一组件。膜电极是 PEMFC 的核心部件之一，对 PEMFC 的输出功率、能量密度分布及工作寿命有着决定性的影响<sup>[5]</sup>。膜电极主要由五部分组成：即阳极扩散层、阳极催化剂层、质子交换膜、阴极催化剂层、阴极扩散层。另外，在膜电极的两边分别对应阳极集流板和阴极集流板，通常也称为双极板。

PEMFC 电极是一种多孔气体扩散电极，它一般由扩散层和催化层组成。扩散层的作用在于支撑催化层，收集电流，并为电化学反应提供电子通道、气体通道和排水通道。催化层则是发生电化学反应的场所，是电极的核心部分。因此电极制作的好坏对电池的性能有重要影响。国内外许多研究单位对电极的制备方法作了大量研究，使电极的性能已大大提高。目前已采用的方法有：无载体纯铂黑法、加载体法、浸渍法、沉积法和糊膏法。其中糊膏法是较为理想的电极制作方法，该法将 Pt-C 催化剂、Nafion 溶液和 NaOH 溶液混合成糊膏涂在质子交换膜上，烘干后在  $H_2SO_4$  溶液中质子化。由于涂上的催化层很薄，并且 Nafion 溶液使整个催化剂成为三相反应区，提高了催化剂的利用率。

PEMFC 通常采用机制石墨板作 (双) 极板，其作用有：(1) 收集电流；(2) 分隔氧化剂与还原剂，将反应物均匀分配到电极各处，再传送到电极催化剂层进行电化学反应；(3) 热管理，以确保电池在工作时温度分布均匀并使电池的废热顺利排出。极板的表面刻有许多的沟槽，以实现其传递气体和反应物的功能，而沟槽的边缘部分 (脊) 则与电极的扩散基底紧密结合，形成电子通道。

MEA 的性能除了决定于制备工艺外，还受以下电极参数的影响：(1) 电极结构；(2) 碳载体类型；(3) 导电网类型；(4) PTFE 含量；(5) Nafion 含量；(6) 极板类型。

### 1.2.2 质子交换膜

质子交换膜 (PEM) 是质子交换膜燃料电池的核心组成，它不只是一种隔膜材料，还是电解质和电极活性物质 (电催化剂) 的基底；另外，PEM 还是一种选择透过性膜，主要起传导质子分隔氧化剂和还原剂的作用。用作 PEM 的材料，应具有良好的离子导电性，较好的化学、电化学稳定性和热稳定性，及足够高的机械强度。此外，还要价格适中，且易于成膜。研究表明，全氟磺酸型膜是目前最适用的 PEMFC 电解质。全氟磺酸型膜主要有：美国 Du Pont 公司生产的 Nafion 系列膜 (Nafion 117, Nafion 115, Nafion 112, Nafion 1135, Nafion 105 等)；美国 Dow 化学公司研制的 XUS-13204.10 膜；日本 Asahi 公司生产的 Aciplex 系列膜；

日本氯工程(Chlorine Engineers)公司的 C 膜等。其中 Nafion 膜应用最多, Dow XUS-13204.10 膜的结构和形态上与 Nafion 膜类似, 只是侧链较短, 磺酸基含量更低, 膜电阻较小, 电池性能优于 Nafion 膜<sup>[6]</sup>。

Nafion 膜和 Dow 膜的分子结构如图 1-4 所示。

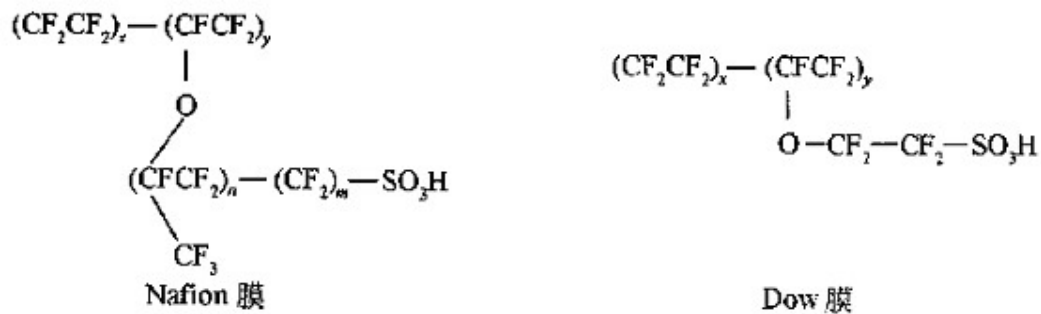


图 1-4 Nafion 膜和 Dow 膜的分子结构图

Fig.1-4 Structural formula of Nafion and Dow membrane

目前, 全氟磺酸型质子交换膜不仅制备工艺复杂而且成本太高。各种高性能, 低价格(部分含氟磺酸和无氟)的新型质子交换膜正在积极的研制中。加拿大巴拉德(Ballard)公司已研制出价廉质优的 BAM 3G 膜, 目标成本是 110-150 加元/m<sup>2</sup>, 而目前 Nafion 膜的价格则在 800 美元/m<sup>2</sup> 左右。

### 1.2.3 电催化剂

PEMFC 通常采用 H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> (或 air) 作为反应气体。为了加快电化学反应的速度, 气体扩散电极上都含有一定量的催化剂。电极催化剂包括阴极催化剂和阳极催化剂两类。目前, PEMFC 主要采用贵金属铂作为催化剂, 它对于两个电极反应均具有催化活性, 而且可长期工作。但铂太贵, 且资源匮乏, 使得 PEMFC 成本较高, 且不能大规模应用。PEMFC 催化剂研究的两个主要方向是: (1) 提高铂的利用率, 降低其用量; (2) 寻找新的价格较低的非贵金属催化剂。

**阳极催化剂:** 应具有抗 CO 中毒能力, 因为在室温下, CO 对铂催化剂有强烈的毒化作用。然而, 经 CO 毒化后的阳极, 再重新通入纯氢, 电池性能基本可以恢复<sup>[7]</sup>。也就是说, 催化剂中毒后, 可用纯氢吹扫的方法使其恢复。对于直接使用甲醇或其他烃类燃料的质子交换膜燃料电池系统, 阳极催化剂应考虑采用新的催化剂体系, 如 Pt-Ru、Pt-Sn 等。

**阴极催化剂:** 由于氢电极过程的可逆性较高, 在正常的工作条件下, PEMFC 阳极的过电位仅为 20mV 左右。因此, 电极催化剂的研究任务主要是寻找可降低氧还原过程过电位的电催化剂。阴极分子氧的还原有四电子还原和二电子还原两种途径。二电子还原不仅降低能量效率和电极电位, 而且中间产物 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 还对燃料

电池性能产生不良影响。因此,理想的催化剂应使分子氧在较高电位下通过四电子过程一步直接还原成水,得到高能量效率<sup>[8]</sup>。许多二元合金、非贵金属和一些杂环化合物正在被用作阴极催化剂。

由于电极反应仅在催化剂-反应气体-质子交换膜三相界面上进行,只有位于质子交换膜界面上的铂微粒才有可能成为催化电极反应的活性中心,因此 Pt 的有效利用率很低,只有 10%~20%。改善电极结构,降低 Pt 载量、提高单位面积 Pt 利用率的方法主要有:电化学催化、稀 Pt 阴离子溶液电沉积、浸渍还原、电极催化剂“油墨化”技术和离子树脂胶体化技术等。Pt 用量已经从 20 世纪 80 年代的 4~5mg/cm<sup>2</sup> 降至目前的 0.4~0.2mg/cm<sup>2</sup>。实验室已降至 0.02mg/cm<sup>2</sup>, 组装每千瓦电池组 Pt 用量在 0.1~1g 之间<sup>[9]</sup>。需要注意的是,除了催化剂本身的性质对电极反应起决定性的作用外,其他一些因素如电池工作温度、电极制作工艺、催化剂制备方法和催化剂载体的选择等对催化剂的催化效果也有很大的影响。

#### 1.2.4 水热管理研究

燃料电池由于内部的不可逆性,约有 40%~50%的能量耗散为热能,致使电池温度上升,电解质膜脱水、收缩甚至破裂<sup>[10]</sup>。因此,需要有效的水热管理来提高 PEMFC 的性能和寿命。

##### ①水管理

侯明等<sup>[11]</sup>提出了一种新的静态排水结构,生成的水在毛吸力作用下,迁移到多孔材料板上,在压差作用下,吸入多孔材料板上的水排到排水板的水腔内,在外界水泵作用下,排水板内的水沿着水流道排出电池外。于景荣等<sup>[12]</sup>采用 Nafion 112 膜组装 5cm<sup>2</sup> 活性面积质子交换膜燃料电池,在无外增湿反应气体条件下试验了氢气和氧气并流和逆流时电池的工作性能。Choi<sup>[13]</sup>等通过测量不同电流密度下的阳极和阴极的排水量来研究膜内水的传递和供给。Mench<sup>[14]</sup>等提出现场测量正在运行的 PEFC 内气体流道中的水蒸气、氮气和氧气分布的技术成果,认为此技术可用于详细研究 PEFC 内水的分布和传递。目前实现有效水管理的途径主要有三种:(1) 电池结构(包括 MEA)内部优化法;(2) 排水法;(3) 加湿法。

##### ②热管理

PEMFC 的热管理是指对电池工作温度的控制,与电池的水管理是相互联系和影响的。主要包括:(1) 对反应气体的预热,该过程常与电池的加湿过程同步进行。(2) 对电池及电池系统的冷却。对单电池的冷却:在小电流密度时,可采用空冷。在大电流密度时,由于 PEMFC 与周围环境的温差较小,必须采用水冷。此外,还有空冷加蒸发冷却方式,即在加湿过程中,通过调整气体的流量,使进入阴极区的反应气体(氧或空气)达到较高的湿度(70%),当电池工作时会消耗掉一部分阴极反应气体,而同时新输入的反应气体和未发生反应的气体将会使反应

产生的水得到蒸发，从而造成蒸发冷却。对电池系统的冷却：通常在电堆内部加装冷却单元（冷却板），排除电化学反应产生的不可逆热量。冷却介质通常采用空气或水。根据不同的设计要求，在电堆中每隔一块或几块单电池设置一块冷却单元。

### 1.2.5 影响电池性能的因素

影响质子交换膜燃料电池性能的因素有：电极结构、电解质膜、操作条件、电池结构等。

#### ①电极结构

电极主要由扩散层和催化剂层组成，催化剂层除含有一定量的催化剂外，还含有 PTFE 或 Nafion。电极结构对电池性能的影响主要取决于扩散层的电阻和孔隙率及催化剂层的构成（Nafion 含量、PTFE 含量、催化剂含量、催化剂种类）。徐洪峰等<sup>[15]</sup>采用沉积法制备质子交换膜燃料电池电极，研究电极结构对电池性能的影响。扩散层对电池性能的影响主要取决于它的电阻和孔隙率。当电极防水性差时，扩散层还将影响电池的稳态操作性能。催化层内憎水材料聚四氟乙烯 PTFE 形成憎水孔，为气体提供传输通道，减小传质过电位，但过多的 PTFE 将增大欧姆过电位；催化层内浸入质子导体 Nafion，为质子提供传输通道，增大电化学反应界面，提高催化剂的利用率，但过多的 Nafion 将减少气体通道，增大气体传质阻力。因此，催化层构成材料存在最佳值，材料过少不能满足电化学反应的要求，过多将增大传质阻力。指出制备电极时应当仔细控制催化层内催化剂、PTFE 和 Nafion 的含量，以便获取高的电池性能。

#### ②电解质膜

PEMFC 采用固体聚合物作电解质，它对电池性能的影响主要来自膜的电阻，包括膜厚、离子交换容量 IEC（Ion Exchange Capacity）和膜中水含量等。

#### ③操作条件

操作条件主要包括电池的工作温度、进气压力及湿度。王文东等<sup>[16]</sup>通过测量电池的电流—电压、电流—功率和电压—时间曲线，研究了温度、压力和湿度等条件对电池性能的影响，并考察了电池的能量转换效率及短期运行时的稳定性。

##### 1) 温度的影响

温度对 PEMFC 的性能有显著影响，随着温度的升高，电池性能得到明显改善。据实验数据统计，温度每升高 1℃，电压增加 1.1~2.5mV。温度升高，催化剂 Pt 的活性提高，电化学反应速率加快；质子交换膜内水扩散加快，使膜内水分布均匀，质子传递速度加快，膜电阻减小、电导率增大；高温时，有利于阴极反应生成水的排出，电极淹没问题不会出现；H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 扩散加快，改善了电极内气体传质。但 PEMFC 的工作温度受到质子交换膜中水的蒸汽压限制，温度过高，膜脱水将导

致离子电导率降低，故电池工作温度不宜高于 100℃，通常为 50℃~80℃。

### 2) 压力的影响

提高压力有利于提高电池性能，因为压力的提高有利于加快反应气体的传质速度，减小传质过电位对电池性能的影响。虽然增加压力能改善电池性能，但是也会增加系统的成本、能耗和体积，故系统的压力一般在 0.2MPa 左右。

### 3) 湿度的影响

质子交换膜中的质子必须结合一定数量的水分子后才能进行传递，所以其电导率与含水量有关，这取决于湿润反应气体中的水、阴极反应生成的水及质子从阳极到阴极携带的水。若膜内水含量适中，不但电导率达到最佳值，而且内阻也会降到最小。用相对湿度（RH）表示膜内水化状态，当水蒸汽饱和时，相对湿度为 100%；不饱和时用下式表示：

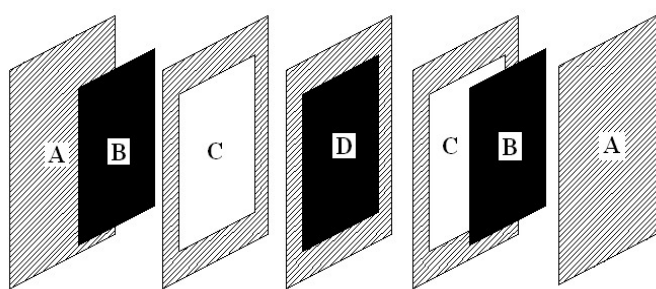
$$RH = (P_1/P_2) \times 100\%$$

式中： $P_1$ —进气温度下水的饱和蒸汽压；

$P_2$ —电池反应温度下水的饱和蒸汽压。

### ④ 电池结构

在传统的 PEMFC 操作中，反应气体沿集流板上的通道向前流动，并扩散进入电极，通过扩散层到达催化剂表面。阴极电化学反应生成的水通过扩散层进入气室，在一般电池操作温度和尾气排放条件下，大部分水是以液态形式存在，这部分液态水会在电极表面和集流板之间形成水膜，增大气体扩散阻力，从而降低电池性能。徐洪峰等<sup>[17]</sup>提出一个新的电池结构，如图 1-5 所示。把集流板的电子收集与气体流动分布分开，采用薄的不锈钢板收集电子，而气体分布采用多孔亲水碳纸，电化学反应生产的水从电极中扩散渗出时，立即被碳纸吸走，反应气体在碳纸孔隙内流动时将水带出电池，从而使电极中不存留液态水，防止了水淹电极并提高了反应气体的传递速度；另一方面，新结构电池的电极与极板之间接触面积大，有利于集流，减小接触电阻。



A.金属箔；B.碳纸；C.箱体；D.MEA

图 1-5 碳纸为气体分布器的单电池结构图

Fig.1-5 Structural diagram of single fuel cell with a carbonic gas distributor

### ⑤燃料中 CO 的影响

CO 能严重毒化 PEMFC 中的催化剂, 即使 CO 的含量只有几个  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 也会对电池性能有很大的影响。解决 CO 中毒的根本办法是降低燃料中 CO 的浓度; 增加反应温度和压力可减轻 CO 的影响。

李长志等<sup>[18]</sup>采用三种活性碳和三种还原剂, 通过化学还原得到 Pt/C 催化剂。将涂在碳布上的 Pt/C 催化剂热压在 Nafion 膜上, 制成氧电极和氢电极, 用循环伏安和极化方法研究了 Pt/C-Nafion 膜电极的性能。认为 Pt/C-Nafion 膜电极的性能主要与活性碳的种类有关, 而制备催化剂的还原剂所起的作用是次要的。

陈军峰等<sup>[19]</sup>, 朱红等<sup>[20]</sup>以碳纳米管 (CNTs) 作载体, 制备 Pt/CNTs 催化剂, 研究其结构与应用性能。Pt/CNTs 催化剂中铂粒径较小 (4nm 左右), 其催化性能优于 Pt/C 催化剂。

Siroma 等<sup>[21]</sup>研究离聚物含量对 PEMFC 气体扩散电极内质量传输能力的影响。

Wang 等<sup>[22]</sup>通过实验研究不同操作参数对 PEMFC 性能的影响, 同时建立全面的 3D 模型进行数值模拟, 并将两者的结果作了比较。

Ticianelli 等<sup>[23]</sup>通过实验研究了三种 Pt 不同分布的电极性能, 并用最小二乘法拟合了实验数据, 可被用于数值模拟结果的验证。

## 2 质子交换膜燃料电池的数学模型评述

到目前为止,还不能够通过实验手段来获得电池内部的不同时刻的温度、压力、物质浓度及电流密度的详细分布。为了能更好地了解化学组分的传输过程,优化电极结构与水热管理,选择流场与操作条件,缩短电池的设计周期,可以借助于质子交换膜燃料电池的数值模拟工作。另外,PEMFC 数学模型也是大功率电池系统模拟和优化的核心<sup>[24]</sup>。燃料电池的模拟工作是富有挑战性的,主要因为发生在电池内部的过程同时涉及到多组分、多相和多维流动、热和质的传递,并伴有电化学反应,且以上过程还是发生在多孔介质中。采用数学模型对 PEMFC 中的传热、传质和电化学反应过程进行描述,旨在从理论上阐述电池内的传热、传质和电极动力学过程,及其对电池性能的影响,进而为电极结构的优化、流场的选择与操作条件的筛选提供指导。通过数值模拟研究燃料电池的特性不仅可以减少实验所用的费用,而且还可以大大缩短电池的设计周期。本章将对近年来国内外有关 PEMFC 数学模型的研究进展作简要的评述与比较,并指出 PEMFC 数学模型研究中的不足。

### 2.1 PEMFC 数学模型分类和特点

PEMFC 数学模型可分为机理模型和经验模型两种。

(1) 机理模型一般建立在比较合理的假设基础上,运用基本的传递和电化学反应方程,以描述电池内部各部位的特征,模型需要多个方程的联立求解,其复杂程度随所考察的参数的增加而增加。机理模型能够描述流道、电极以及膜中复杂的传递现象,但模型中有些参数不易精确测定,在模拟极化曲线或水传递过程中需作适当的调整。

(2) 经验模型相对比较简单,不必考虑电池内部的结构参数,只要依据表现的伏-安曲线拟合出相应方程,便能够在一定程度上从理论上解释电池的性能,有效地用于商业化电池组的性能模拟,为电池系统的开发提供依据。经验模型不涉及复杂的计算,计算值与实验值拟合较好,但所得的参数仅针对某一特定的电池或电池组,不能描述单电池或电池组内的传递过程。

### 2.2 机理模型

按是否含有时间变量来划分,机理模型可分为稳态模型和非稳态模型。对于稳态模型,按维数又可分为一维模型、二维模型和三维模型;按研究的侧重点又可分为扩散层模型、催化层模型、水热管理模型和电池堆模型;按水存在的形态

又可分为单相模型和两相流模型。对非稳态模型也可作相同的划分。

模型中的基本方程:

(1) 描述阴极、阳极扩散层中多组分气相扩散的方程是 Stefan-Maxwell 方程:

$$\nabla x_i = \sum_{j=1}^n \frac{RT}{pD_{ij}^{eff}}(x_i N_j - x_j N_i) \quad (2-1)$$

$x_i$  是组分  $i$  的摩尔分率,  $D_{ij}^{eff}$  是组分  $i$  和  $j$  的有效扩散系数,  $N_i$  是组分  $i$  的传质通量。

(2) 描述质子在膜内的传递采用 Nernst-Planck 方程:

$$N_i = -z_i \frac{F}{RT} D_i c_i \nabla \phi - D_i \nabla c_i + c_i v \quad (2-2)$$

$\phi$  是电位,  $v$  是膜中水的流动速率。

(3) 描述多孔介质内的流体流动采用修正的 Schlogl 方程:

$$v = \frac{k_\phi}{\mu} z_f c_f F \nabla \phi - \frac{k_p}{\mu} \nabla p \quad (2-3)$$

(4) 催化层内的质量传递方程主要有亨利定律、Fick 定律, 描述流道中气体流动采用 Navier-Stokes 方程。

(5) 描述电化学反应有 Butler-Volmer 方程:

$$\nabla \cdot i = a_{i0} \{ \exp[a_a f(\phi_{solid} - \phi)] - \exp[-a_c f(\phi_{solid} - \phi)] \} \quad (2-4)$$

$a$  为催化层单位体积的有效面积,  $f$  是定义的常数( $F/RT$ )。

(6) 描述电池的传热过程和能量平衡方程为:

$$dM_i \Delta H_i(T) = \sum M_i(x) c_{p,i}(T) dT + E_{cell} i(x) h dx = q(T - T_{cell}) h dx \quad (2-5)$$

式中  $M_i$  是摩尔分率,  $\Delta H$  是焓,  $c_p$  是热容,  $q$  是热交换系数。

## 2.2.1 稳态模型

### ①一维模型

最早采用 1-D 模型来模拟 PEMFC 内的现象, 主要考虑水和热的管理。这些研究工作对多孔气体扩散电极模型的分类和模拟所需膜的关键参数的确定是十分有用的。1-D 模型是 2-D 和 3-D 模型的基础, 其求解比较容易, 但因仅考虑一个方向的传递现象, 不能模拟工作面积较大的单电池或电池组; 也不能模拟沿流动方向上的反应物的消耗和生成物的积聚。

模型中常用的基本假设有:

- (1) 电池运行于稳态;
- (2) 电池厚度与其它维尺寸相比非常的小, 可近似看成一维;
- (3) 整个系统处于常压, 气体为理想气体, 并在气室内均匀混合;
- (4) 电池温度被很好地控制;
- (5) 传热效率高, 以至由于不可逆的电化学反应、欧姆电阻及传质过电位产

生的热，能被迅速排出：

(6) 通过预热使进口气体温度到达电池温度；

(7) 膜完全水合，气室气体饱和，还考虑了湿气扩散层；

(8) 假定流道内的气体压力不变，且与扩散层中的压力相同，但阳极和阴极之间的压力可变。

稳态和等温的假设是合理的，因为这些条件常常在小的单电池实验研究中出现。由于气体速度非常的低，故可忽略压力沿气体流道的变化。模型需要一些输入参数，如水扩散系数、电渗拖曳系数、吸水等温线和膜的电导率等。这些参数在单电池实验研究中被测定。

下面将简要评述前人在这方面所作的工作。

王晓琳等<sup>[25]</sup>将薄膜浸渍聚集体 (TFFA) 模型用于描述 PEMFC 阴极中氧扩散传递和电化学反应过程，包括氧气在气体扩散层和反应层气体通道中的扩散，氧气在反应层薄膜中的溶解和扩散，氧气在反应层浸渍聚集体中的反应和扩散。根据 PEMFC 阴极的结构特点，用 matlab 软件求解 TFFA 模型，得到阴极电位-电流密度曲线。

徐洪峰等<sup>[26]</sup>采用一维宏观均匀模型，建立了质子交换膜燃料电池氧电极的数学模型，给出了反应速度和氧气浓度在催化层内分布，并分析了各种参数对电极性能的影响。该模型考虑了氧在催化层内气相通道内扩散和在催化剂表面电解质内的溶解扩散。研究结果表明：当催化层内气相孔隙率大于 0.01 时，氧在催化层内浓度分布趋于均匀；催化层最佳厚度大约为 25  $\mu\text{m}$ 。

Bernardi 等<sup>[27]</sup>提出一个一维的、等温的 SPEFC 数学模型，研究了限制电池性能的各种因素（如电极的孔隙率、阴极压力、膜的厚度等），并阐明了在电池气、液、固相的复杂网络中的组分输运机理，但没有考虑质子流动对水分子的迁移作用，仅适合于膜完全水饱和的情况，并且认为扩散层中气相孔道和液相孔道是分开的，气相压力可以不同于液相压力。由于模型不能估计阴极支撑层中存在液态水时的电极浸渍现象，故在高电流密度时极化曲线会偏离实验数据。

Djilali 等<sup>[28]</sup>采用一维复杂数学模型来分析燃料电池的性能和水传递，模型考虑了如下现象：(1) 增湿气体在多孔电极内的扩散；(2) 液体水在电极和膜内的对流与电渗传递；(3) 燃料电池内热的产生和传递；(4) 多孔气体扩散电极内气体压力的非均匀分布；(5) 微孔内的 Knudsen 扩散。研究结果表明：非等温和非等压分布对阳极和阴极扩散层中液态水和水蒸气的流量影响很大；对于多孔电极中使用的渗透系数，模拟气体传输时必须考虑 Knudsen 扩散。

Verbrugge 等<sup>[29]</sup>发展并分析了一个数学模型，用于模拟离子交换膜内的离子和溶剂的传输。采用 Nernst-Planck 方程描述离子的扩散、移动和对流传递。动量方

程用于描述由压力和电势梯度驱动的溶剂传输。用于分析的物理化学参数很容易通过实验来获得，并将方程组无量纲化得到重要的无量纲参数。尤其是，定义了电动力学 Peclet 数，Peclet 数大，表明传质以对流为主。

Springer 等<sup>[30]</sup>提出一个一维稳态等温的 PEFC 模型。通过实验测定 Nafion 膜中水的扩散系数、电渗拖曳系数、水的等温吸附线和膜的电导率，并将之表示成膜含水量的函数。模型主要考虑了 Nafion 膜中水的传递现象及其产生的相关影响，例如质子传递对水分子有拖曳作用，膜电阻随着电流密度增大而增大，使用薄膜可以减轻这一问题。后来，Springer 等<sup>[31]</sup>将模拟和实验接合起来研究加湿良好的 PEFC 运行于最大电流密度时的情况，并获得阴极气体组分在一定范围内的完整的极化曲线族。模型详细考察了由 Pt/离聚物界面动力学、催化层气体传输和离子电导率限制及阴极支撑层气体传输限制造成的损失。然而，模型中应用了人为拟和的参数，如阴极支撑层的有效孔隙率。

## ②二维模型

2-D 模型的模拟更加真实，能够预测整个电池夹层内的传输现象，包括气体流道。对物质浓度和电流密度的分布没有作必须的假设，输入数据仅是真实燃料电池中能被控制的参数。2-D 模型考虑沿流程组分的变化，这对小的单电池非常有用。然而，当用于大尺寸燃料电池时，尤其是在高燃料利用率的条件下，其适应能力受到限制。对于二维数学模型的研究，大致可分为两类：一类是模拟平行于流道方向的二维纵剖面，另一类是模拟垂直于流道方向的二维横剖面，其中前者的研究较为多见，而后者主要见于交叉梳状流道的研究中。

模型中常用的基本假设有：

- (1) 氢的氧化和氧的还原反应只发生在活化催化层内；
- (2) 阳极和阴极通道内的气体混合物是理想气体；
- (3) 气体混合物的流动是层流且不可压；
- (4) 电极、气体扩散层、催化剂层和膜是各向同性均一的；
- (5) 忽略可逆条件下产生的热；
- (6) 仅考虑稳态情况；
- (7) 电池温度保持不变；
- (8) 忽略电池不同部分间的接触电压降。

下面将简要评述前人在这方面所作的工作。

张健等<sup>[32]</sup>基于前人的研究，针对交叉梳状 PEMFC 阴极内的传质过程建立二维、稳态、恒温的数学模型。用 CFX4.3 软件模拟求解，给出电极内的氧气、水蒸气的质量分数分布及不同孔隙率和进出口压差时的电流密度图。然而，模型只考虑了电化学极化，而没有考虑欧姆极化和浓差极化。

胡鸣若等<sup>[33]</sup>基于以前的研究, 建立一个二维、等温的交叉梳状型极板的 PEMFC 阴极数学模型, 并对计算结果进行定性分析, 比较它与常规 PEM 燃料电池性能的差异。结果表明: 采用交叉梳状极板可以提高电极中的局部电流密度及极限电流密度; 增大电池进出口压差、减小气体扩散电极厚度、增加极板流道个数都可以进一步改善采用交叉梳状极板电池的性能。

Yi 等<sup>[34]</sup>提出一个二维、等温、多组分、稳态传输模型, 其目的是研究采用交叉梳状流道的 PEMFC 空气阴极中的流体动力学和多组分传输。然而, 模型假设水仅以蒸汽的形式存在, 故不能估计系统中存在液态水的影响。模拟结果表明: 交叉梳状流道强制流动通过电极, 大大降低扩散层的厚度; 然而, 即使扩散层变得更薄, 扩散在氧传输过程中仍就发挥重要的作用; 增大气流速度、减小电极厚度和集电肋条宽度能够提高电池的平均电流密度。

Nguyen 等<sup>[35]</sup>发展了一个水热管理模型, 并将之用于研究不同加湿方案的效率。模型考虑了膜内由电渗和扩散造成的水传递、固相到气相的热量传递、流道内水相变的潜热。模拟结果表明: 当电流密度大于  $1\text{A}/\text{cm}^2$  时, 膜的欧姆损失是电池电压损失的主要部分, 从膜的阴极侧反扩散来的水不足以维持膜的充分润湿。因此, 为了减小大电流密度下的欧姆损失, 阳极气流必须增湿, 若阴极使用空气而非纯氧, 则阴极气体也必须加湿。后来, Yi 等<sup>[36]</sup>发展了一个沿流道的模型, 用于估计不同设计和运行参数对 PEMFC 性能的影响。模型增加了由压力梯度造成的膜内水的对流传递, 沿流道固相内的温度分布和通过自然对流和并流、逆流热交换器的排热。模拟结果表明: 有效的排热能够预防温度过高导致的膜的局部脱水。

Fuller 等<sup>[37]</sup>针对 SPEFC 内的传递过程提出一个稳态、准二维的数学模型, 考虑了二维的膜电极组件, 详细考察了固体聚合物电解质燃料电池内的水管理、热管理和燃料利用率。采用浓溶液理论和文献中关于传输特性方面的数据, 给出燃料电池中膜内水传输的全面描述, 并认为水和热的管理是相互关联的, 排热率是 SPEFC 运行中的关键参数。

Gurau<sup>[38]</sup>等发展了一个 2-D、非等温的数学模型, 首次考虑气体通道和余下的燃料电池夹层之间的相互作用。为了能够在包括气体流道、扩散层、催化层和膜的统一区域内使用相同的数值解法, 特对传输方程进行了处理。从而避免给出电池夹层的不同部分之间界面处边界条件的近似描述。计算得到的氧气摩尔分数沿气体流道/扩散层界面的分布和电流密度沿膜/催化层界面的分布并不像其它文献中假定的那样是线性分布的。模型能够预测包括气体流道在内的整个质子交换膜燃料电池中的传递现象。然而, 模型忽略多孔介质的形变、气体流道内液态水所占的体积和催化层中传输导致的过电位。

### ③三维模型

对于传递现象的描述, 3-D 模型通常比 2-D 模型更加精确和详细。3-D 模型能够研究集流板的阻碍作用和交叉梳状流场的效率; 预测整个燃料电池夹层内的现象, 包括两个气体流道、两个气体扩散层、两个催化层和膜; 得到速度场、物质浓度、电流密度、温度的详细分布和极化曲线。旨在明确电池内的相互作用、复杂的电化学和传递现象, 而这些现象在实验中不可见。通过提高电池温度、压力, 降低膜厚, 选择合适的水蒸汽含量和流场的方法, 可以增加电池的输出功率, 优化燃料电池的设计。求解 3-D 模型, 有许多不同的数值方法, 如 CFD 技术、半隐式方法和涡量-速度方法等。3-D 模型可采用相同的代码, 在耦合区域内求解气体流道、气体扩散层和催化层的 N-S 方程。电势方程和物质浓度方程在整个燃料电池的单域内求解。需要指出的是, 大部分的 1-D 或 2-D 模型没有研究浓度极化区域, 是因为缺少这一区域可用的实验数据。

模型中常用的基本假设有:

- (1) 假定流动为稳态、常物性且不可压;
- (2) 忽略粘性耗散、压缩功和浮力;
- (3) 混合气体为理想气体;
- (4) 物质浓度在流道的进口处不变, 但沿气体流道和气体扩散层变化, 其分布依赖于气体特性和反应速率;
- (5) 电极内的水仅以蒸气的形式传递, 但这一假设可疑;
- (6) 忽略阴极流道内的两相流;
- (7) 气体扩散层、催化层和膜的材料被认为是各向同性的多孔介质, 且忽略多孔介质的收缩作用。

事实上, 当燃料电池工作时, 燃料和氧化剂在等温矩形流道内的流动可看成稳态的、层流的、发展的强制对流, 并经过气体扩散层到达催化层。

下面将简要评述前人在这方面所作的工作。

胡桂林等<sup>[39]</sup>发展了一个用于研究包括流道在内的整个质子交换膜燃料电池的三维数学模型。模型全面考虑了流体流动、热量传递、电化学动力学和多组分传递, 并获得了电池内的流动、温度、反应物浓度等分布和电池的极化性能曲线。后来, 胡桂林等<sup>[40]</sup>又给出碳相中的电子与膜相中的质子流动矢量图和催化层中反应物浓度的分布。模拟结果显示, 当流道和集电肋条总宽度不变时, 加大流道宽度(减小集电肋条宽度)可以改善电池的极化性能。然而, 模型都没有考虑液态水的存在对各种传输过程的影响, 并且模型仅适用于直流道的 PEMFC。

Nguyen 等<sup>[41]</sup>针对蛇形流场质子交换膜燃料电池提出一个三维综合的计算流体力学模型, 考虑了电池内的重要传递现象, 如热量传递, 质量传递, 电极动力学和电势场。使用 VTC (voltage-to-current) 算法求解电势场和局部活化过电位。

耦合电势场和反应物浓度场,可以更加精确地预测局部电流密度分布。模型使用 3D 商业计算流体动力学软件 (CFX-4.3) 和用户自编 Fortran 子程序来求解。模拟结果显示:电流密度分布模式随负载条件变化,且根本不同于假定表面过电位为常数时的研究结果。然而,模型仅考虑单相水的传输。

Costamagna<sup>[42]</sup>建立一个三维的数学模型,研究质子交换膜燃料电池内的质量传递、能量传递、动量传递和电荷传递,并以实验数据为基础验证模型的有效性。模型可以研究 PEMFC 中物理-化学参数的分布,尤其注意临界工况下的反应现象,例如由温度峰值导致的膜干涸和降解等情况。

Dutta 等<sup>[43]</sup>报道了一个直流道 PEMFC 的三维数学模型,研究了流动的三维分布和电流密度在膜上的二维分布。使用商业软件 Fluent 求解耦合的控制方程,用不同源项来描述电化学和渗透的影响。结果表明:膜的厚度和电池电压对电流密度和水的净传递在轴向上的分布有重大的影响。扩散层的存在使电流密度降低,但是电流密度的分布更加一致。即使扩散层的孔隙率很低,也不能忽略其影响。然而,模型没有很好地考虑液态水在质子膜和催化层中的流动情况。

Jen 等<sup>[44]</sup>发展了一个包括气体流道在内的整个 PEMFC 的三维数学模型,模拟了燃料电池的性能。使用带有幂律的涡量-速度方法求解守恒方程和物质浓度方程。求解电化学反应和膜相电势方程得到极化曲线。详细研究了轴向速度和二次流的发展情况。

#### ④扩散层模型

PEMFC 中的扩散层一般比较大的孔隙率和一定的憎水性以传递反应气体和水,由于阳极扩散层中质量传递过程比较简单,故扩散层的模型研究主要集中在阴极。如刘训良等<sup>[45]</sup>对质子交换膜燃料电池阴极的扩散层建立了二维单相的多组分数学模型,研究阴极扩散层中气体的扩散特性和反应行为。采用有限容积法求解模型,比较了交叉梳状流道和直流道这两种燃料电池的性能,并分析了扩散层厚度、反应压力和进出口压差等参数对电池性能的影响,但模型没有考虑液态水的存在对电池性能的影响。

#### ⑤催化层模型

PEMFC 催化层数学模型可分为两类,一类是微观模型,考虑微孔内的传递现象;另一类为宏观模型,将催化层看成是一个整体。催化层结构与电极制备工艺密切相关,采用何种模型才能精确描述电极的性能与具体的电极有关。

(1) 催化层微观模型:虽然微观模型能够在微孔水平上详细描述传递机理,但数学计算非常复杂苛刻,不能用于整个 PEMFC 模型。

(2) 催化层宏观模型:宏观模型乃将催化层看成是连续体,可延用控制方程来描述多孔介质中不同的相之间的传递过程,并通过某些参数的整合以求解方程。

宏观模型可分为两种主要形式：宏观均相模型和聚集块模型，这两种模型都采用欧姆定律描述质子传递过程，Bulter-Volmer 方程或其简化形式描述电化学反应速率，两者区别在于质量传递方程的不同。SEM 测试研究表明，催化层是多孔的，存在可用于气体扩散的孔道，聚集块模型更能描述催化层结构，因而优于宏观均相模型。

#### ⑥ 水热管理模型

水管理能确保聚合物电解质膜维持在最佳的水合状态以获得高的传导性和好的运行特性。为了防止膜的干涸及超温运行，需要有相应的传热机制以移走电化学反应产生的热量。PEMFC 的模拟及其实验分析表明：随着电流密度的提高，电池内阻明显增大，导致电池工作电压急剧下降。究其原因主要是电池内热量管理不善，失去平衡，没有满足膜的润湿条件。因此，需要有效的水热管理来提高燃料电池的性能和寿命。

葛善海等<sup>[46]</sup>提出用于研究质子交换膜燃料电池膜中水分布、水传递量分布、电流密度分布等的二维数学模型。系统考察了电池温度、阴阳极压力差、增湿程度、质子膜厚度等条件对水的传递和膜中水分布的影响，并提出了几种改善电池性能的措施。

Hsing 等<sup>[47]</sup>提出一个基于有限元的二维水传输模型，研究没有额外加湿反应气体的聚合物电解质燃料电池内的耦合流动、质量传递和电化学反应。在气体流道和气体扩散电极中的传输用连续性、势流和 Stefan-Maxwell 方程模拟。使用浓溶液理论模拟膜内的传输。模型准确预测了离开阳极的水与氢气化学计量数、氧气化学计量数、电流密度和电池温度之间的依存关系。讨论了电池内多维传输特性，得出流线、气体摩尔分数和膜内含水量图。

前文中有许多研究工作都涉及到质子交换膜燃料电池的水热管理，在此不再重复。

#### ⑦ 电池堆模型

由于单电池的输出功率有限，通常将单电池组装成电池堆，以满足实际应用的需要。因此，研究电池堆模型更符合实际应用。然而，目前这方面的研究还比较少。

邵庆龙等<sup>[48]</sup>基于能量守恒原理建立了质子交换膜燃料电池电堆的一维动态热传输模型，比较全面地考虑了影响电堆热传输的因素。研究表明：在不考虑冷却且反应气体供用量略大于负载电流所需流量情况下，随负载电流的增大电堆温度快速上升；当电堆电流为常数时，随着气体供用量的增加，电堆温度由不稳定状态逐渐过渡到稳定状态，且稳定值随之下降；另外，当加入冷却系统后，可以充分保证电堆在较理想的温度下运行。

Lee 等<sup>[49]</sup>发展了一种模拟 PEMFC 内 MEA 的性能的技术,用经验方程描述 MEA 的电化学特性,可以大大简化模型计算。结合整个 PEMFC 电堆模型,产生的结果与实验数据比较是合理的。模型考虑了扩散,电子和离子的传递,毛细管作用和极化损失等现象。这一模拟技术是研究燃料电池 MEAs 功率系统的有效工具。模型可用于研究局部温度、压力、湿度和氧气浓度变化对 MEA 性能的影响。另外,通过改变极化方程的系数,模型还能用于研究不同的 MEA 设计和组装方法。后来, Lee 等<sup>[50]</sup>发展了 PEMFC 电堆的模拟技术,并通过实验验证其正确性。使用电化学方程、MEA 的实验伏安特性及质量和能量平衡,确定燃料电池电堆的性能和特性。发展的模型采用模块化设计,并能模拟非稳态运行情况。研究系统设计参数、运行参数、工艺改进时性能的变化,模块化设计使模型易于修改。研究非稳态工况(如启动、停机和负载变化),可以提高对动态应用研究的精确性。然而,此模拟技术不益于考察电堆的微观电化学。

#### ⑧两相流模型

当燃料电池在大电流密度下运行时,很容易形成汽液两相共存的流动和传递。因此,两相流模型更能真实地反映大电流密度工况下电池内的流动和传递现象,有助于进行有效的水热管理。然而,目前这方面的研究还很少。

He 等<sup>[51]</sup>发展了一个 2-D、两相、多组分传输模型,研究气体和液态水的流体动力学对采用交叉梳状流场的 PEMFC 空气阴极性能的影响。使用 Darcy 定律描述气相传输,认为多孔气体电极内液态水的传输由气流的剪切应力和毛细压力共同驱动。

Wang 等<sup>[52]</sup>通过分析和数值方法研究 PEMFC 空气阴极内的两相流动和质量传递。依据在膜/阴极界面开始出现液态水时对应的阈电流密度,将水分布和传输分为单相和两相区。当电池在阈电流密度之上运行时,在多孔阴极内出现液态水,形成两相区。应用两相、多组分混合模型与基于有限体积的计算流体动力学技术,模拟阴极内的两相流现象。模型能够处理阴极单相和两相区共存的情况。首次提出了包含空气阴极内单相和两相区的极化曲线、水和氧浓度分布。在亲水结构的两相区,毛细作用是水传递的主要机理。

You 等<sup>[53]</sup>发展了一个统一的两相流混合模型,描述 PEMFC 阴极内的流动和传递现象。耦合气体扩散层/催化层界面处的边界条件与阳极和阴极催化层及膜内的流动、传输、电势和电流密度。给出阴极气体扩散层和气体流道中典型的两相流分布,讨论了影响膜内水传递的主要参数。通过研究水热管理对两相流的影响,发现两相流特性依赖于电流密度、操作温度和阴阳极加湿温度。认为水的传递形式有三种:(1)电渗透;(2)反扩散;(3)水力渗透。

### 2.2.2 非稳态模型

非稳态模型又称动态模型，用于研究燃料电池变工况运行时的特性，例如燃料电池汽车的启动、加速和减速等情况。然而，目前的模拟工作大部分是稳态的，而非稳态的模拟工作甚少。

叶芳等<sup>[54]</sup>针对 PEMFC 膜和阴极催化层提出一维非稳态数学模型，考虑了电化学反应和传质过程，结合算例分析了燃料电池膜及阴极催化层的性能，验证了燃料电池内阻理论。结果表明：（1）随着输出电流密度的增大，氧浓度分布不均匀性增大；（2）阴极催化层厚度减小，可提高电池输出电压；（3）电池进口处氧气摩尔浓度增大，可增加电池的输出电压。

Um<sup>[55]</sup>等发展了一个非稳态的、二维的 PEMFC 数学模型，同时考虑了电动力学、电流分布、水动力学和多组分传递。在流道、气体扩散电极、催化层和膜区域使用单一的守恒方程和基于有限体积的计算流体力学（CFD）技术进行数值求解。随后，探索了阳极氢稀释的影响。结果显示：稀释后的氢燃料将在反应表面消耗殆尽，导致阳极传质极化。后来，Um 等<sup>[56]</sup>提出一个计算燃料电池动力学（CFCD）的三维非稳态的数学模型，分别地说明直流场和交叉梳状流场 PEMFC 内的质量传递和电动力学之间的三维相互作用。模型特征是一个详细的 MEA 子模型，在这个子模型中考虑了水传输特性、反应速率和离子电阻随空间的变化。模拟结果表明：交叉梳状流场引起的强制对流直接地改善了氧气向催化层的质量传递和水从催化层的排出，提高了电池的极限电流密度。

## 2.3 经验模型

经验模型也称实验模型，主要是通过实验方法，建立描述电池输出特性的经验公式，它所描述的是电池的外特性或电特性。

在中、小电流密度时，电池输出电压和电流密度的关系<sup>[57]</sup>为：

$$E = E_0 - b \log J - RJ \quad (2-6)$$

$$E_0 = E_r + b \log J_0 \quad (2-7)$$

式中： $E$  是电池的输出电压； $E_0$  是电池的开路电压； $E_r$  是电池的可逆电压； $J$  是电流密度； $b$ （Tafel 斜率）和  $J_0$ （交换电流密度）是氧还原反应的 Tafel 参数； $R$  是电池的总电阻，包括电解质、离子、电子的电阻和部分传质阻力。即使电流密度达到  $2 \text{Acm}^{-2}$ ，或者更高，氧还原反应的 Tafel 斜率仍约为  $60 \text{mV}$ ，且该值几乎不随温度或压力变化。实验显示，氧电极的电势，经电阻电压降修正后，约为  $0.75 \text{V}$ 。基于真实铂表面积和光滑铂电极的交换电流密度非常接近。由碳载铂电催化剂上和铂电催化剂上发生的氢氧化反应引起的电荷传递阻力一样，相对较小。当压力为  $5 \text{atm}$ ，电流密度为  $2 \text{Acm}^{-2}$  时，氢氧燃料电池内电荷传递的电阻约为  $0.25 \text{ohmcm}^{-2}$ 。

当空气作为阴极反应物时, 在 1atm 压力下, R 值升高约 30-40%, 而在较高的压力下, 该值降低到 10-20%左右。电极内的质量传递现象, 将引起伏安曲线斜率的增大。Dow 和 Asahi 电解质膜的电导率高, 约为  $0.1\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , 而 Nafion 膜的电导率较低, 约为  $0.060\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。当使用铂合金作氧还原反应的电催化剂时, Tafel 斜率相近, 约为 60mV, 但是交换电流密度稍微偏高。

Kim 等<sup>[58]</sup>的研究表明, 在中、小电流密度区域, 方程 (2-6) 能够很好地描述电池的性能。使用非线性参数计算软件确定方程 (2-6) 中的参数 ( $E_0$ , b 和 R), 这种计算方法通常可以得到这些参数的精确值 (相关系数大于 0.99)。在大电流密度时, 由 (2-6) 式预测的电池电压明显大于实验值, 且二者的差值 ( $\Delta E$ ) 可表示为:

$$\Delta E = m \exp(nJ) \quad (2-8)$$

其中: m 和 n 为常数, 分别有电压和电流密度倒数的单位, 可以通过非线性回归分析得到。式 (2-8) 可以计算由传质受限引起的过电位。方程 (2-6) 和 (2-8) 接合, 得到:

$$E = E_0 - b \log J - RJ - m \exp(nJ) \quad (2-9)$$

上式能够很好地描述整个电流密度范围内的电池性能。m 影响 E-J 曲线线性区的斜率和曲线从线性区分离时的电流密度; n 主要影响传质受限区域的斜率, 而对线性区域的斜率影响较小; m, n 对温度、压力等物理化学参数的依赖关系并不明显, 需要进一步解释这些参数的物理化学意义。

Amphlett 等<sup>[59]</sup>将机理和经验模拟技术结合, 发展了一个一维的参数模型, 预测了 Ballard Mark IV 型质子交换膜燃料电池的性能。对于机理模型的发展, 通过 Stefan-Maxwell 方程描述传质特性; Nernst 方程定义热力学平衡电势; Tafel 方程定义活化过电位; Nernst-Planck 方程定义内阻; Ohm 定律定义欧姆过电位。为了便于模型的发展, 采用了好几个简化的近似。因此, 机理模型不能完全地模拟燃料电池的性能。通过经验分析, 得到模型中采用的参变量系数; 通过线性回归, 得到燃料电池的活化过电位和内阻的参数方程:

$$\eta_{act} = -0.9514 + 0.00312T - 0.000187T[\ln(J)] + 7.4 \times 10^{-5}T[\ln(\text{CO}_2)] \quad (2-10)$$

$$R^{internal} = 0.01605 - 3.5 \times 10^{-5}T + 8.0 \times 10^{-5}J \quad (2-11)$$

欧姆过电位表示为:

$$\eta_{ohmic} = -R^{internal}J \quad (2-12)$$

电池输出电压表示为:

$$E = E_0 + \eta_{act} + \eta_{ohmic} \quad (2-13)$$

其中:  $E_0 = 1.229 - 0.85 \times 10^{-3}(T - 298.15)$

$$+4.3085 \times 10^{-5} T [\ln(pH_2) + 1/2 \ln(pO_2)] \quad (2-14)$$

研究表明:将机理和经验模拟技术结合,可以完全地模拟 PEMFC 的性能;活化过电位能被精确地拟和成温度、电流密度和氧浓度 ( $CO_2$ ) 的函数;内阻能被精确地拟和成温度和电流密度的函数。阴极动力学对整个性能的影响非常重要,相对地,阳极动力学的影响很小,可以忽略;阴极动力学对氧化剂的组成、燃料电池的传质和温度特性的依赖性很高。然而,模型没有考虑浓差极化引起的电压损失。

## 2.4 本课题的意义及主要工作

### 2.4.1 本课题的意义

燃料电池是一种高效清洁的能源技术,被誉为是继水力、火力和核能之后的第四代发电装置,而受到世界上许多国家和科研机构的高度重视,是当今科技界的研究热点之一。燃料电池涉及到电化学、热力学、材料学、微尺度传热与传质学、多相流体力学、自动控制等诸多学科,是典型的多学科交叉技术。

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 具有能量转换效率高、工作温度低、启动快、环境友好、设计操作简单等优点,最有希望成为航天、军事、电动车、移动通信及区域性电站的首选电源。因此,其应用前景十分广阔,市场潜力巨大,是燃料电池研究中的热点。

对 PEMFC 研究的主要方向有:

- (1) 高性能、低价格的质子交换膜的研究与开发;
- (2) 高性能低铂含量电催化剂、多元铂合金电催化剂及非贵金属电催化剂的研究与开发;
- (3) 电池与电极结构的改进;
- (4) 传热传质方面的研究。

到目前为止,对 (1) (2) (3) 的研究比较多,也不断有新的突破。对 (4) 的研究刚刚兴起,传质传热学初步进入燃料电池的研究。对燃料电池内部的传热传质过程的研究,能够解决好电池中的水热管理问题与传质受阻问题,提高电池的性能、寿命与运行的稳定性,促进燃料电池的实用化。

值得庆祝的是重庆大学动力工程学院得到重庆大学 211 重点项目“先进能源动力技术及系统”的资助,正在这方面开展研究。

鉴于,目前通过实验手段获得电池内部的温度、压力、物质浓度及电流密度的详细分布比较困难,而且费用很高。可借助数值模拟研究,从理论上分析燃料电池内部的传质、传热及电化学反应过程,进而为电极结构的优化、流场的选择、

操作条件的筛选提供指导。因此,对 PEMFC 内的流动和传质过程的数值模拟研究,具有重要的工程意义与学术意义。

本文从传热传质的角度对 PEMFC 进行数值模拟研究,旨在从理论上分析电池内部的流动和传质过程及操作条件和电极结构参数的改变对电池性能的影响,为我院承接的重庆大学 211 重点项目“先进能源动力技术及系统”之燃料电池的进一步研究奠定基础。

#### 2.4.2 本课题的主要工作

- (1) 针对交叉梳状流道质子交换膜燃料电池的阴极,建立二维的、稳态的、多组分传输模型,来研究电极内的流动和传质过程。通过求解模型得到电极内的压力、速度、质量分数分布和电流密度曲线;讨论操作条件(进、出口之间压差、进口氧气质量分数)和电极结构参数(电极厚度、电极肋条宽度、电极孔隙率、流道个数)的变化对电池性能的影响。
- (2) 针对直流道质子交换膜燃料电池的阳极,建立二维的、稳态的、多组分传输模型,用于研究流道和电极内的流动和传质过程。通过求解模型得到流道和电极内的压力、速度、质量分数分布,并探讨进口速度、进口氢气含量和催化层厚度对质量传输的影响。

### 3 交叉梳状流道质子交换膜燃料电池的阴极模型

质子交换膜燃料电池具有能量转换效率高、零污染、设计和操作简单等特点，可广泛用于电动汽车、地面发电站和便携式发电装置，被认为是商业化前景最好的燃料电池。Nguyen<sup>[60]</sup>提出交叉梳状的气体分配器，其结构示意图，如图 3-1 所示，气体流动示意图，如图 3-2 所示。流道的一端是封闭的，气体主要靠强制对流传质，而直流道主要靠扩散传质。强制对流传质强迫气体通过电极内部，提高氧气向催化层传递的速率；同时气流剪切应力有助于液态水从电极内部排出，防止电极被水浸渍，从而极大地改善了电池性能，提高了极限电流密度。

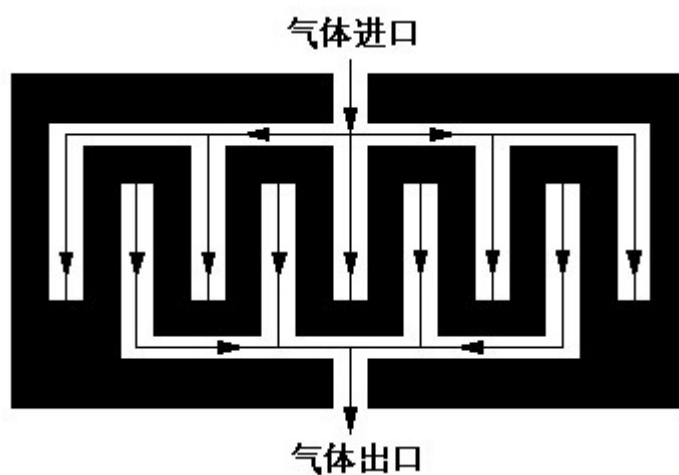


图 3-1 交叉梳状流道的结构示意图

Fig.3-1 Schematic diagram of PEMFs with an interdigitated gas distributor

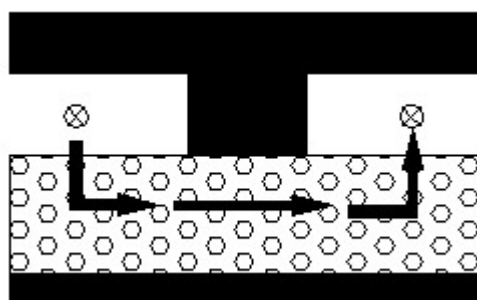


图 3-2 气体流动示意图

Fig.3-2 Schematic diagram of gas flow

### 3.1 本章主要内容

针对交叉梳状流道质子交换膜燃料电池的阴极，发展了一个二维的、稳态的、多组分传输模型，来研究电极内的流动和传质过程。通过求解模型得到电极内的压力、速度、质量分数等分布，接着讨论了操作条件（进、出口之间压差、进口氧气质量分数）和电极结构参数（电极厚度、电极肋条宽度、电极孔隙率、流道个数）的变化对电池性能的影响。最后，将模型预测的电池极化特性与文献中的数据进行了比较。

### 3.2 数学模型

质子交换膜燃料电池通常在石墨双极板上刻有流道，通入流道的反应物经过多孔扩散层达到催化层，并在此发生电化学反应。由于集电肋条的存在，使反应物浓度和电流密度在流道宽度方向是非均匀分布的。此次研究工作是针对交叉梳状流道质子交换膜燃料电池阴极，建立一个二维的、稳态的、多组分模型。模型计算区域示意图，如图 3-3 所示。

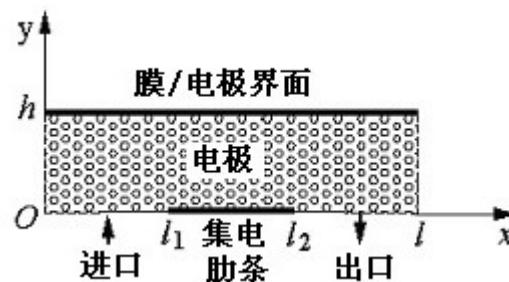


图 3-3 模型计算区域示意图

Fig.3-3 Schematic diagram of calculational domain in the model

其中  $h$  为电极厚度， $m$ ； $l$  为电极宽度， $m$ ； $l_1$  为进口宽度， $m$ ； $l_2$  为进口和肋条宽度， $m$ 。

#### 3.2.1 模型假设

- (1) 流动为层流；
- (2) 系统（包括气体）恒温；
- (3) 气体为理想不可压气体；
- (4) 电极为各向同性均质的多孔介质，其孔隙率  $\varepsilon$  为定值；
- (5) 催化层非常薄，忽略其体积，即氧气的还原反应只发生在催化层表面。

#### 3.2.2 控制方程

- (1) 质量守恒方程

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (3-1)$$

其中  $u$  和  $v$  分别为  $x$  和  $y$  方向的表现速度。

### (2) 动量守恒方程

采用通用 Darcy 定律来描述多孔介质内的流体流动，并忽略重力对动量方程的影响，则有：

$$\rho \left( u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} \right) = -\frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) - \frac{\mu}{\kappa^{eff}} u \quad (3-2)$$

$$\rho \left( u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} \right) = -\frac{\partial p}{\partial y} + \mu \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) - \frac{\mu}{\kappa^{eff}} v \quad (3-3)$$

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

其中  $\rho$  为气体密度， $\text{kg/m}^3$ ； $p$  为压力， $\text{Pa}$ ； $\mu$  为气体粘性系数， $\text{kg/m}\cdot\text{s}$ ； $\kappa$  为气体渗透系数， $\text{m}^2$ 。

### (3) 物料守恒方程

阴极进气为空气，包含  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$  和  $\text{N}_2$  三种物质，其中  $\text{H}_2\text{O}$  为气体。 $\text{N}_2$  从流道进口流入，经过多孔气体电极，从流道出口排出。氧气在催化层表面发生还原反应，生成气态水，并从电极中排出。

$$D_i^{eff} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial w_i}{\partial x} \right) + D_i^{eff} \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial w_i}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial x} (u w_i) + \frac{\partial}{\partial y} (v w_i) \quad (3-5)$$

其中  $i=1$  代表氧气； $i=2$  代表水蒸汽； $w_i$  为物质  $i$  的质量分数； $D_i^{eff}$  为物质  $i$  的有效扩散系数， $\text{m}^2/\text{s}$ 。

$$D_i^{eff} = \varepsilon^{1.5} D_i \quad (3-6)$$

式中  $D_i$  为物质  $i$  的扩散系数， $\text{m}^2/\text{s}$ ； $\varepsilon$  为电极孔隙率。

### 3.2.3 边界条件

- (1) 在流道进口处采用压力进口边界条件，即： $p=p_{in}$   $w_1=w_{1,in}$   $w_2=w_{2,in}$ ；
- (2) 在流道出口处采用压力出口边界条件，即： $p=p_{out}$ ；
- (3) 在进出口之间的壁面采用无滑移壁面边界条件；
- (4) 在  $x=0$  和  $x=l$  处采用对称边界条件；
- (5) 在  $y=h$  处，氧气同质子和电子反应生成水： $4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ 。

$$\text{局部电流密度 } J(x) = \frac{a \rho w_1}{M_1} \left( \frac{4kF}{RT} \eta \right), \text{ 平均电流密度 } J = \frac{1}{l} \int_0^l J(x) dx。$$

其中  $J$  为电流密度， $\text{A/m}^2$ ； $a$  为常数，表示交换电流密度与参考氧气浓度之比； $M$  为分子量， $\text{kg/mol}$ ； $k$  为氧气还原反应传递系数； $F$  为法拉第常数， $96487\text{C/mol}$ ； $\eta$  为阴极过电位， $\text{V}$ ； $R$  为气体常数， $8.314\text{J/mol}\cdot\text{k}$ ； $T$  为温度， $\text{k}$ 。

### 3.2.4 模型求解

物理参数与物性见表 3-1，主要来源于文献<sup>[34]</sup>或通过计算得到。使用 CFD 软件 Fluent 对模型进行求解，具体的求解步骤如下：

- (1) 读入网格文件，并检验网格是否为病态；若网格为负，则出现提示错误，需重新进行网格化；
- (2) 设置长度单位为建模时的单位；
- (3) 选择对应的模型；
- (4) 编译动量源项及电化学反应速率的 udf 子程序，并与 Fluent 主程序链接；
- (5) 定义物质属性与反应机理；
- (6) 定义操作条件；
- (7) 定义边界条件；
- (8) 设置解的控制参数（欠松弛因子，离散化方法）；
- (9) 计算区域初始化；
- (10) 设置收敛标准，残差均为  $10^{-6}$ ；
- (11) 迭代求解；
- (12) 对计算结果进行后处理。

表 3-1 物理参数与物性

Table 3-1 Physical parameters and properties

|                      |                        |
|----------------------|------------------------|
| 电极厚度 $h/m$           | $2.4 \times 10^{-4}$   |
| 进口流道半宽 $l_1/m$       | $4 \times 10^{-4}$     |
| 集电肋条宽 $l_2-l_1/m$    | $2 \times 10^{-4}$     |
| 出口流道半宽 $l-l_2/m$     | $4 \times 10^{-4}$     |
| 气体常数 $R/(J/mol-K)$   | 8.314                  |
| 氧气扩散系数 $D_1/(m^2/s)$ | $5.22 \times 10^{-6}$  |
| 水的扩散系数 $D_2/(m^2/s)$ | $1.199 \times 10^{-5}$ |
| 电极孔隙率 $\varepsilon$  | 0.4                    |
| 气体渗透系数 $\kappa/m^2$  | $3.95 \times 10^{-13}$ |
| 进口氧气质量分数 $w_{1,in}$  | 0.233                  |
| 进口水的质量分数 $w_{2,in}$  | 0.000                  |
| 进口压力 $p_{in}/pa$     | $1.04 \times 101325$   |
| 出口压力 $p_{out}/pa$    | $1.00 \times 101325$   |

|                   |                    |
|-------------------|--------------------|
| 电池工作温度 $T/K$      | 353.13             |
| 常数 $a/(A\ m/mol)$ | $1 \times 10^{-6}$ |
| 法拉第常数 $F/(C/mol)$ | 96487              |
| 阴极过电位 $\eta/V$    | 0.3                |
| 开路电压 $V_o/V$      | 1.1                |
| 氧气还原反应传递系数 $k$    | 0.5                |

### 3.3 结果与讨论

采用基本参数计算的结果如图 3-4 至图 3-8 所示。

图 3-4 为电极内的压力分布图。由图可知，压力在电极厚度方向上变化不大，压力的降低主要发生在进、出口流道之间的电极肋条部分。

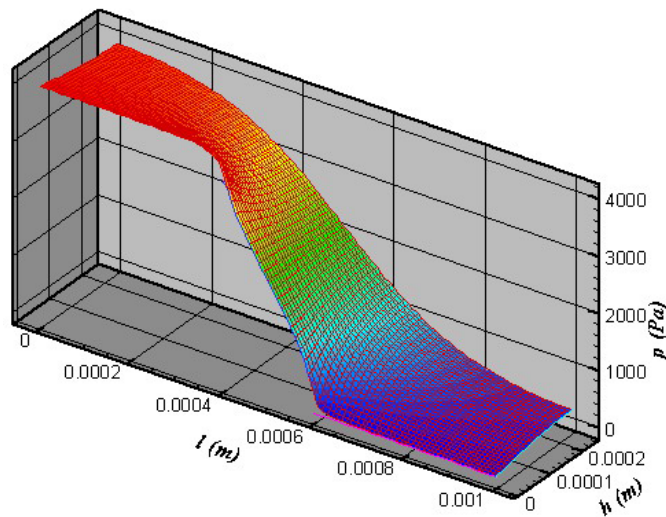


图 3-4 电极内的压力分布图

Fig.3-4 Pressure distribution in the electrode

X 和 Y 方向的速度分布如图 3-5 和图 3-6 所示。由图可知，在进口/肋条和出口/肋条附近速度最大；在反应界面处，Y 向速度要比 X 向速度小的多，原因为反应界面处，Y (电极厚度) 方向的物质质量流量比 X (电极宽度) 方向质量流量小的多。

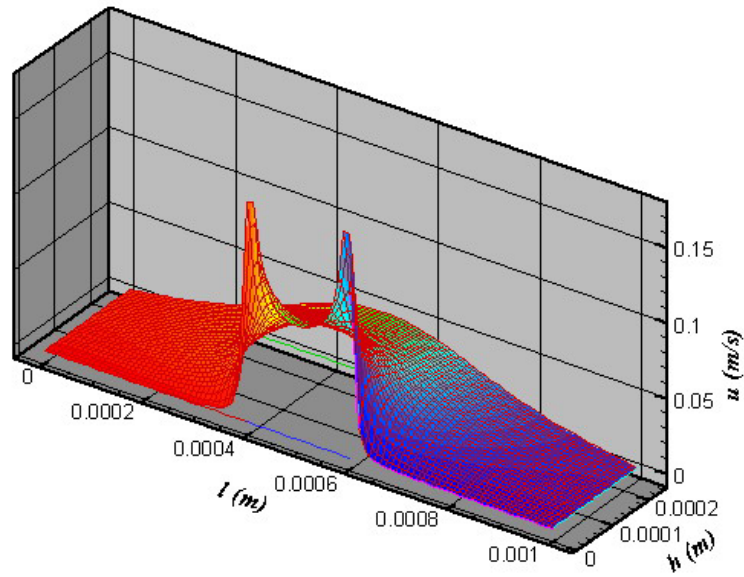


图 3-5 X 方向速度分布图

Fig.3-5 X-Directional velocity distribution in the electrode

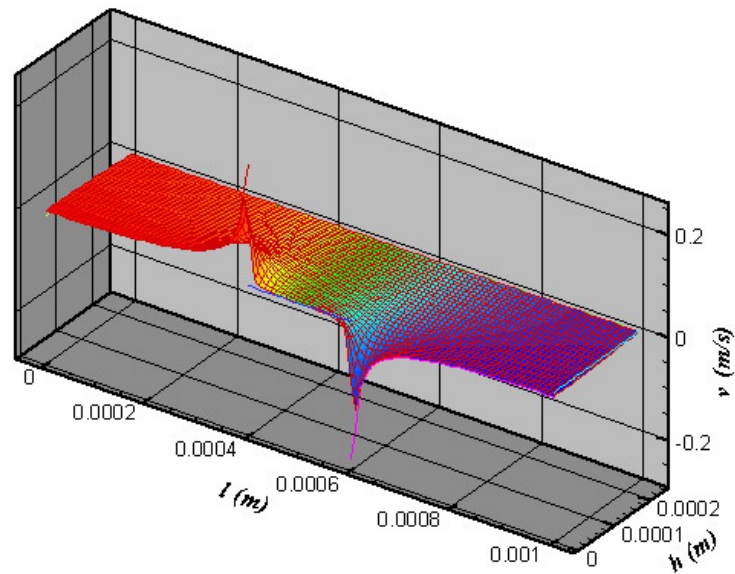


图 3-6 Y 方向速度分布图

Fig.3-6 Y-Directional velocity distribution in the electrode

图 3-7 为氧气质量分数分布的等值图。由图可知，氧气质量分数随着氧气从进口向反应界面处流动而降低，在界面处因反应而被消耗，并沿着界面向出口持续降低，在电极的右上角达到最小值。

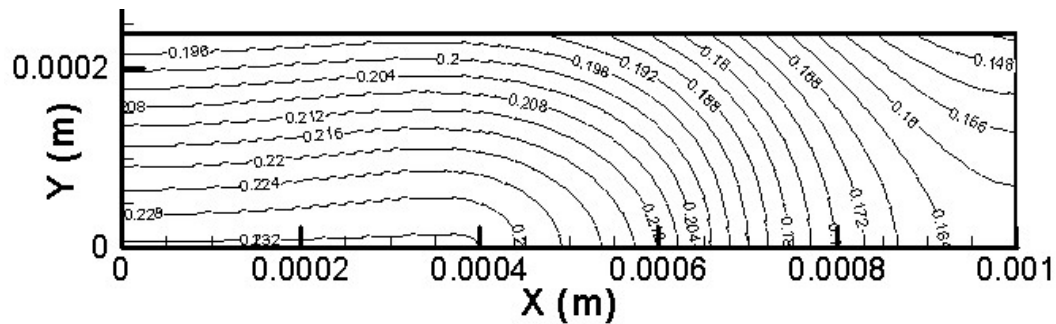


图 3-7 氧气质量分数分布图

Fig.3-7 O<sub>2</sub> mass fraction distribution in the electrode

图 3-8 为水蒸汽质量分数分布的等值图。由图可知，水蒸汽质量分数从进口到反应界面处是增加的，在界面处因反应而产生，并沿着界面向出口持续增加，在电极的右上角达到最大值。

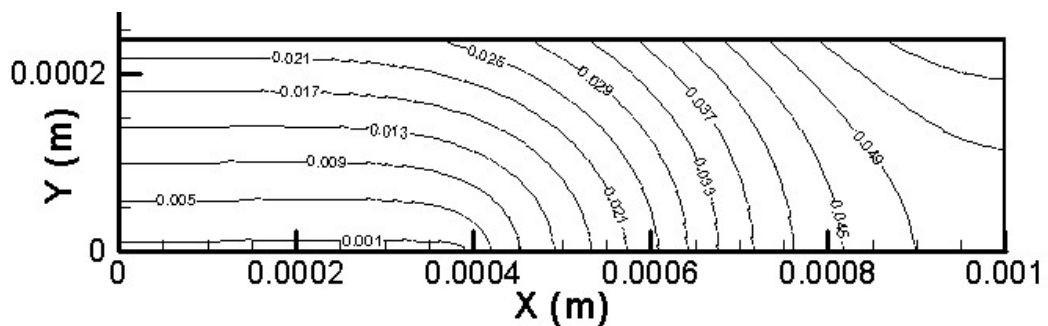


图 3-8 水蒸汽质量分数分布图

Fig.3-8 H<sub>2</sub>O mass fraction distribution in the electrode

进、出口之间压差 ( $\Delta p$ ) 对局部电流密度和平均电流密度的影响，如图 3-9 和图 3-10 所示。图中给出了 5 种不同压差条件下的电流密度分布曲线。由图可以看出，随着压差的增加，电流密度是增大的，但是增大的幅度是逐渐降低的。可以这样解释，随着压差的增加，气体流动速度增大，有更多的氧气到达反应界面，界面处氧气浓度增大，致使电流密度增大；当压差增加到一定程度时，此时反应速度主要受质子传输速率的控制，而受氧气传质的影响较小，故再增大压差，电流密度的增加是很小的。大的压差，意味着更多的动力被消耗，所以压差存在一个最佳值。

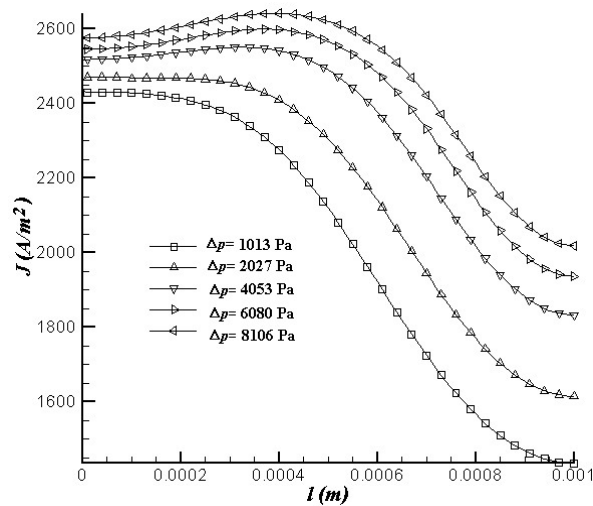


图 3-9 进、出口之间压差对局部电流密度的影响

Fig.3-9 Effect of differential pressure between the inlet and the outlet on the local current density

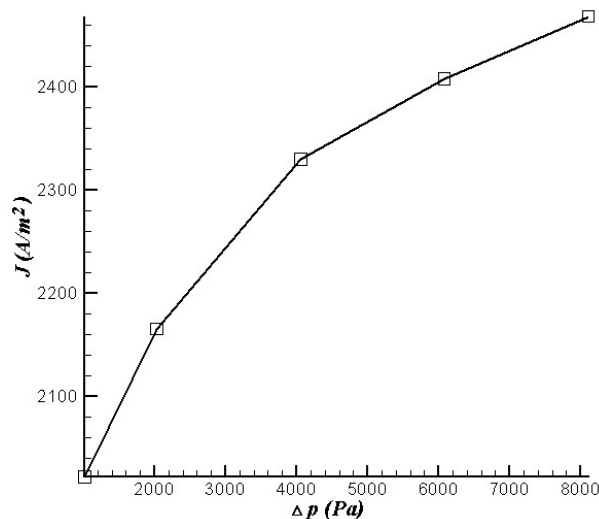


图 3-10 进、出口之间压差对平均电流密度的影响

Fig.3-10 Effect of differential pressure between the inlet and the outlet on the average current density

进口氧气质量分数 ( $w_{l,in}$ ) 对局部电流密度和平均电流密度的影响, 如图 3-11 和图 3-12 所示。由图 3-11 可知, 随着进口氧气质量分数的增加, 局部电流密度增大, 但其分布趋于不均匀。主要是因为随着进口氧气质量分数的增加, 反应界面处的氧气浓度增大, 电化学反应速度加快, 氧气消耗量增大。由图 3-12 可知, 平均电流密度随着进口氧气质量分数的增大呈线性变化, 因为电化学反应速度与反应界面处的氧气浓度成正比。

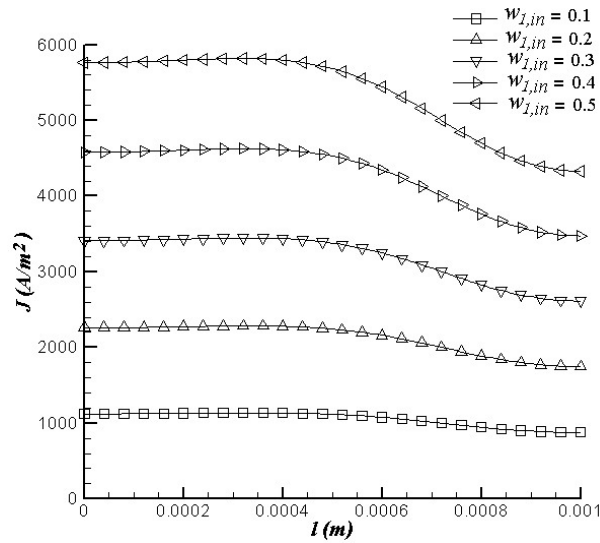


图 3-11 进口氧气质量分数对局部电流密度的影响

Fig.3-11 Effect of inlet O<sub>2</sub> mass fraction on the local current density

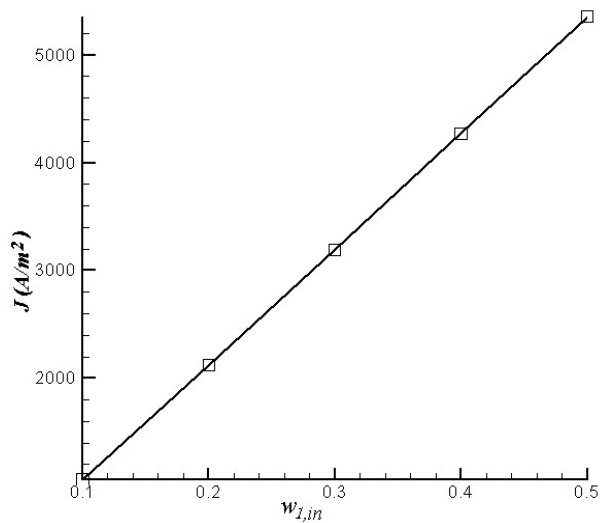


图 3-12 进口氧气质量分数对平均电流密度的影响

Fig.3-12 Effect of inlet O<sub>2</sub> mass fraction on the average current density

电极厚度对局部电流密度和平均电流密度的影响，如图 3-13 和图 3-14 所示。电极厚度由 0.01cm 增加到 0.05cm 时，局部电流密度沿电极宽度方向变化趋于平缓，而平均电流密度是先增大后减小的。这与文献<sup>[33][34]</sup>中的结论有所不同，他们认为平均电流密度随着电极厚度的增大是减小的。当电极厚度为 0.02cm 时，平均电流密度最大。其原因可解释为：增加电极厚度一方面相当于增加流体流动的管径，致使流动阻力降低，即在相同的压差条件下，流体可获得更高的流速，加快氧气的传递和电极/膜界面处产物水的排出，结果使电流密度增大；另一方面，随

随着电极厚度的增加，大部分气体由最短路径（进口/肋条到出口/肋条）流过电极，致使反应界面处氧气浓度降低，结果使电流密度降低。以上情况是两者共同作用的结果。显然，电极厚度存在一个最优值，该值依赖于电极结构和气体分配器的设计参数。

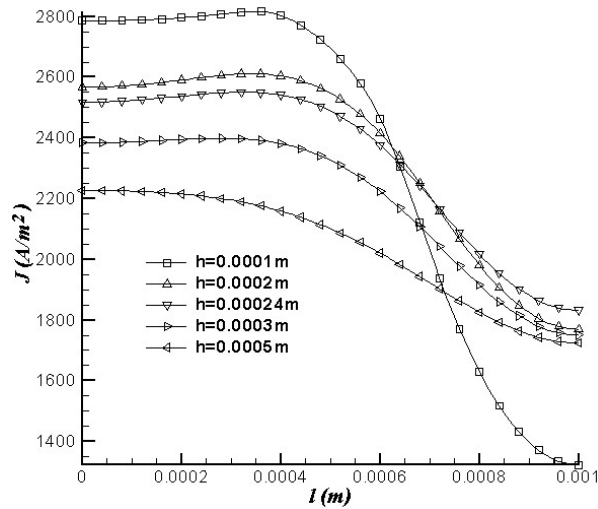


图 3-13 电极厚度对局部电流密度的影响

Fig.3-13 Effect of electrode thickness on the local current density

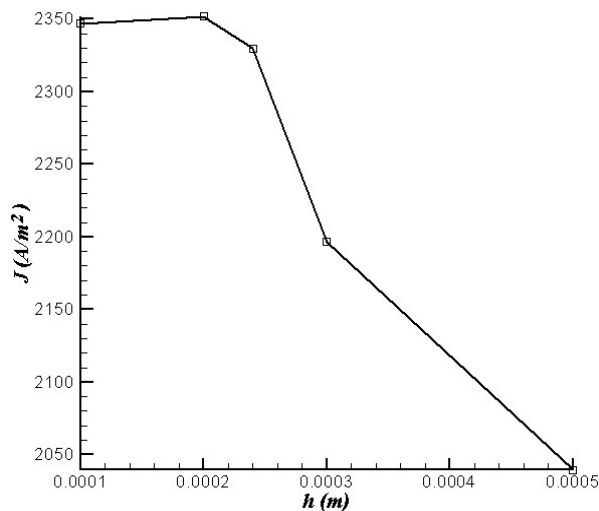


图 3-14 电极厚度对平均电流密度的影响

Fig.3-14 Effect of electrode thickness on the average current density

电极肋条宽度 ( $l_r$ ) 对局部电流密度和平均电流密度的影响，如图 3-15 和图 3-16 所示。由图可以看出，平均电流密度随着电极肋条宽度的增大而减小；电极

肋条相对的反应界面上的局部电流密度变化大，即电极肋条的存在阻碍了氧气的传质。因此，采用窄的电极肋条有利于提高电池的性能。

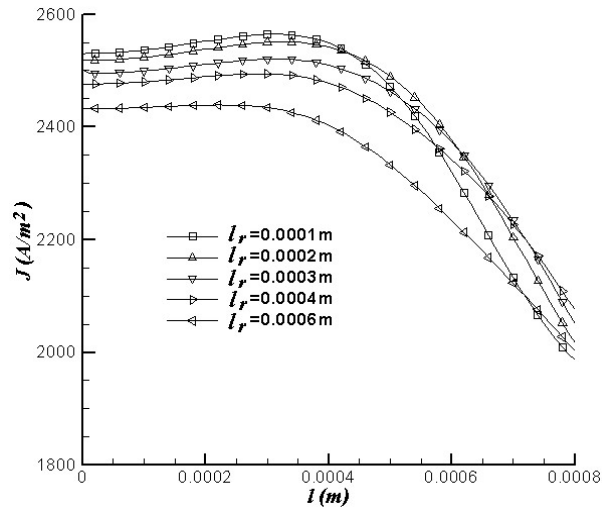


图 3-15 电极肋条宽度对局部电流密度的影响

Fig.3-15 Effect of electrode rib width on the local current density

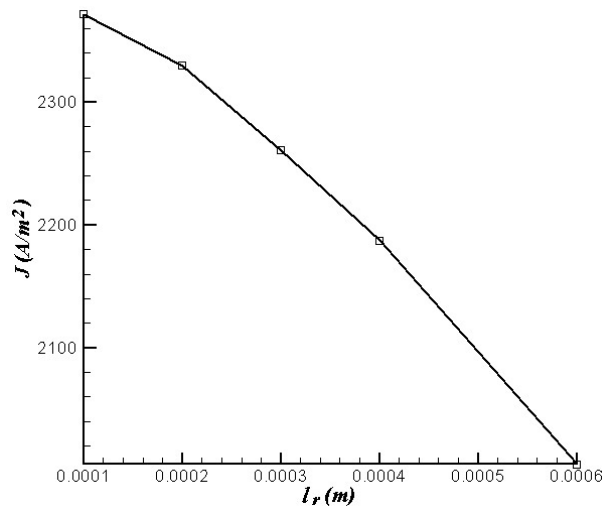


图 3-16 电极肋条宽度对平均电流密度的影响

Fig.3-16 Effect of electrode rib width on the average current density

电极孔隙率对局部电流密度和平均电流密度的影响，如图 3-17 和图 3-18 所示。由图可以看出，局部电流密度和平均电流密度均随着电极孔隙率的增大而增大，但是增大的幅度逐渐减小。这是由于电极孔隙率的增大，降低了电极内的气体流动阻力，加快了氧气的质量传递，使更多的氧气到达反应表面；当电极孔隙率由 0.6 变为 0.8 时，电流密度增大的幅度很小，这说明，此时限制反应的因素是质子的传递，而不是氧气的传质。在设计电池时，考虑到增大电极孔隙率意味着电池

电阻的增大，扩散层还有支撑催化剂层的作用，电极孔隙率选在 0.4 左右为宜。

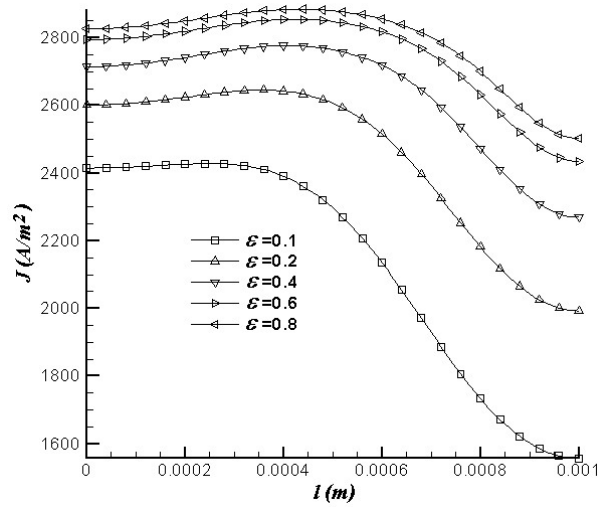


图 3-17 电极孔隙率对局部电流密度的影响

Fig.3-17 Effect of electrode porosity on the local current density

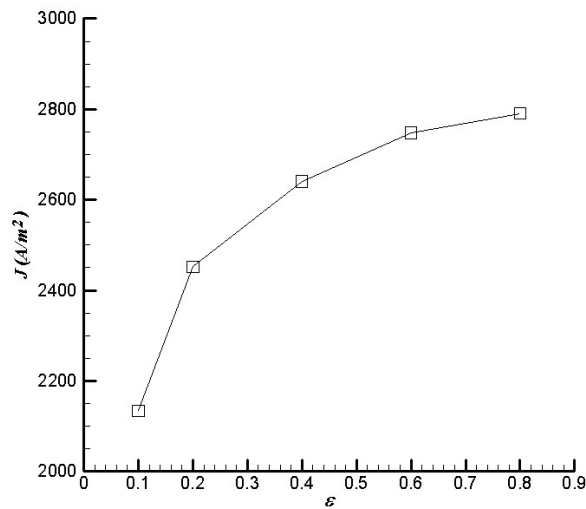


图 3-18 电极孔隙率对平均电流密度的影响

Fig.3-18 Effect of electrode porosity on the average current density

在电极宽度和进口宽度与集电肋条宽度之比不变的情况下，改变流道个数，其对电池性能的影响如图 3-19 至图 3-23 所示。

流道个数对进口速度的影响，如图 3-19 所示。由于进口宽度不同，为了便于比较，将横坐标无量纲化处理。由图可以看出，随着流道个数的增加，进口速度是增大的。

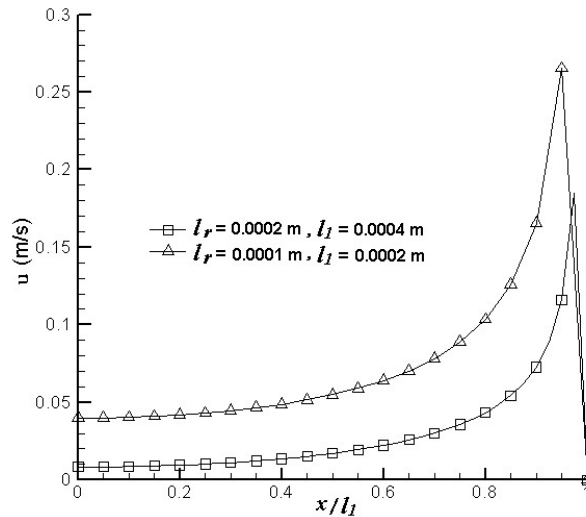
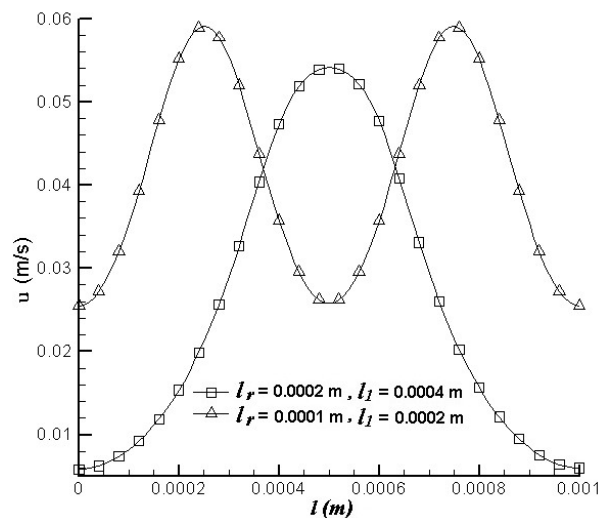


图 3-19 流道个数对进口速度的影响

Fig.3-19 Effect of channel number on the inlet velocity

流道个数对  $y=0.00012\text{m}$  处速度的影响，如图 3-20 所示。由图可以看出，随着流道个数的增加，电极内的速度是增大的。这是因为：随着流道个数的增加，多孔电极单位长度上的压差增大。

图 3-20 流道个数对  $y=0.00012\text{m}$  处速度的影响Fig.3-20 Effect of channel number on the velocity at  $y=0.00012\text{m}$ 

流道个数对反应界面上氧气浓度分布的影响，如图 3-21 所示。由图可以看出，随着流道个数的增加，反应界面上氧气浓度是增大的。这是因为：流道个数增加，电极内的气体流速增大，反应界面上滞止层厚度减小，氧气传质阻力减小、传质速度提高。

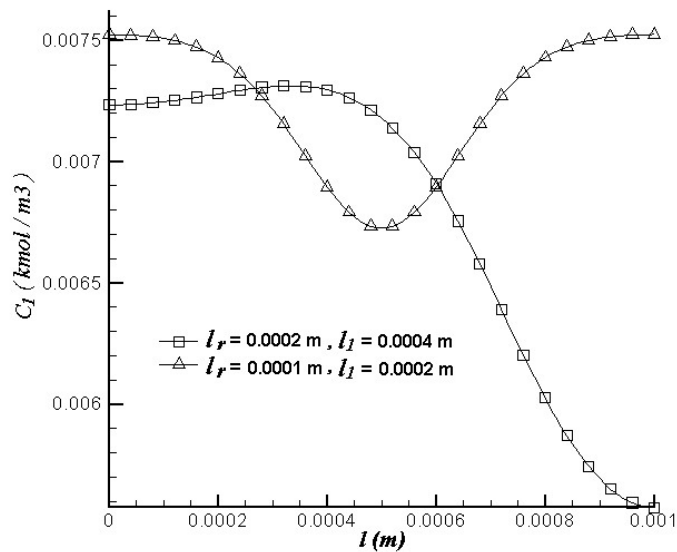


图 3-21 流道个数对反应界面上氧气摩尔浓度分布的影响

Fig.3-21 Effect of channel number on the molar concentration of oxygen at the reaction interface

流道个数对反应界面上水蒸汽浓度分布的影响，如图 3-22 所示。由图可以看出，随着流道个数的增加，反应界面上水蒸汽浓度是降低的。这是因为：流道个数增加，电极内的气体流速增大，有利于将反应界面上生成的水带出电极。

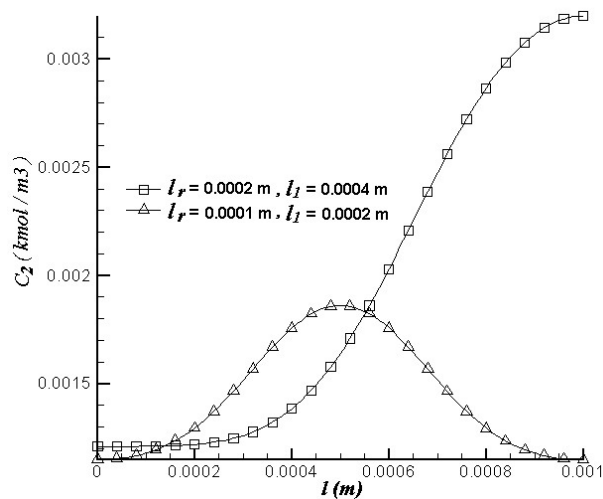


图 3-22 流道个数对反应界面上水蒸汽摩尔浓度分布的影响

Fig.3-22 Effect of channel number on the molar concentration of water vapour at the reaction interface

流道个数对局部电流密度的影响，如图 3-23 所示。由图可以看出，随着流道个数的增加，局部电流密度是增大的。这是因为：流道个数的增加，电极内的气体流速增大，反应界面上滞止层厚度减小，氧气传质阻力减小、传质速度提高，

电化学反应速度加快。

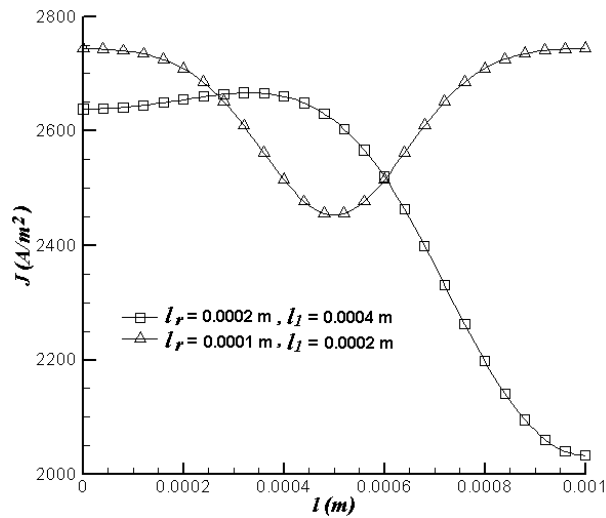
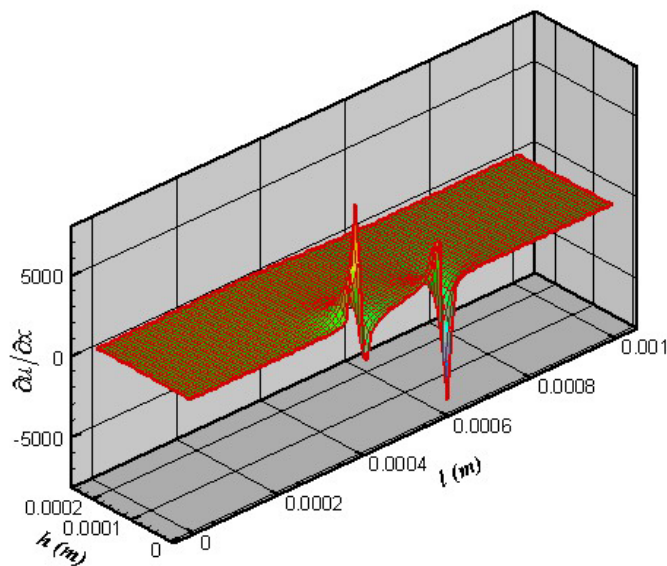


图 3-23 流道个数对局部电流密度的影响

Fig.3-23 Effect of channel number on the local current density

电极内的速度导数分布，如图 3-24 所示。由图可以看出，速度导数只是在进出口肋条附近比较大，而在多孔电极内几乎为零。由此可以得出，电极内的速度梯度小，可以在多孔电极内忽略惯性力对动量方程的影响。为在多孔电极内采用 Darcy 方程进行近似计算提供理论依据。



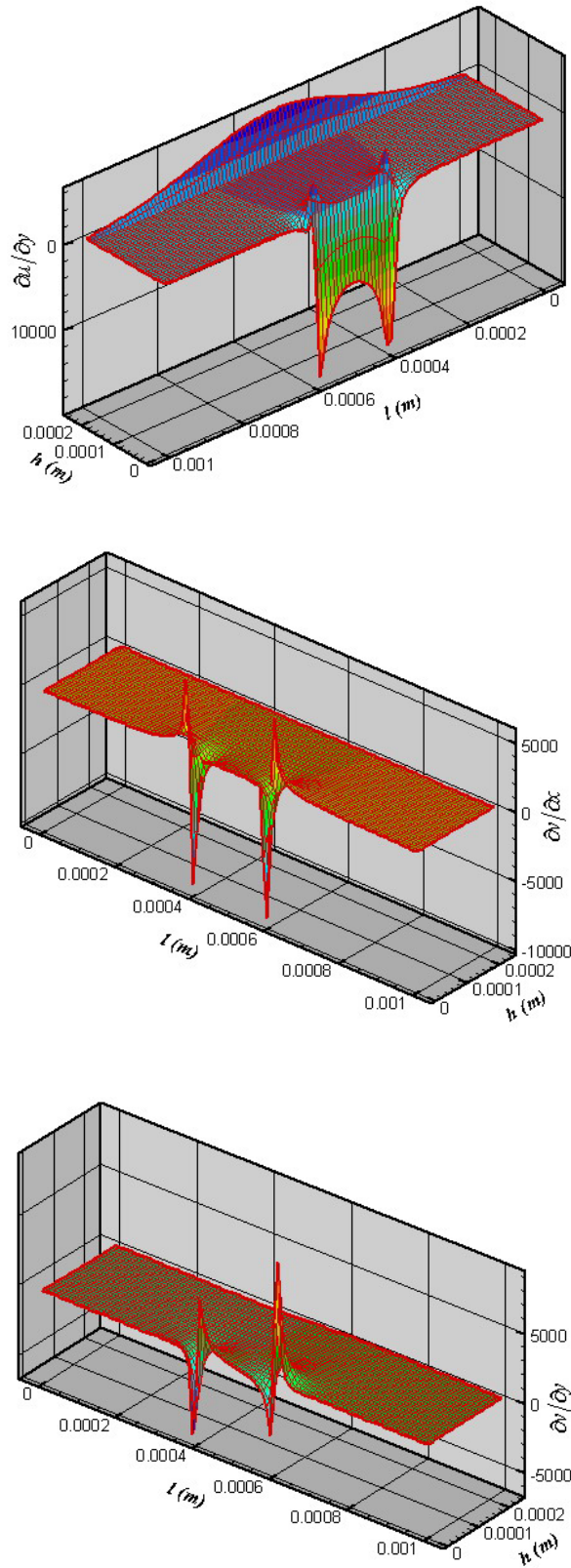
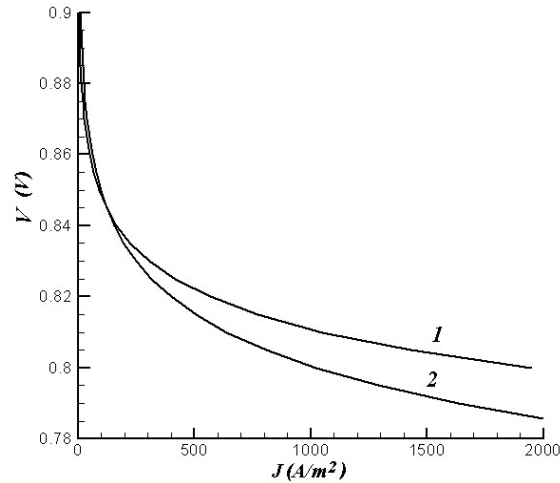


图 3-24 电极内的速度导数分布

Fig.3-24 Derivative distribution of velocity in the electrode

将模拟值与文献<sup>[34]</sup>的计算值相比较,如图 3-25 所示,图中  $V$  表示电压, V。模拟值比文献值偏大,但趋势一致。



1—模拟值 2—文献<sup>[34]</sup>值

图 3-25 模拟值与文献值比较

Fig.3-25 Comparison of literature data with model result

### 3.4 本章小结

通过对交叉梳状流道质子交换膜燃料电池的阴极模型研究,首次给出了电极内的速度导数分布,在前人的基础上得出了一些新的结论:

- (1) 随着进口氧气质量分数的增加,局部电流密度分布趋于不均匀,平均电流密度呈线性变化。
- (2) 电极厚度由 0.01cm 增加到 0.05cm 时,局部电流密度沿电极宽度方向变化趋于平缓,而平均电流密度是先增大后减小的。这与文献<sup>[33][34]</sup>中的结论有所不同,他们认为平均电流密度随着电极厚度的增大是减小的。
- (3) 当流道个数增加时,反应界面上的水蒸汽浓度是降低的。
- (4) 从电极内的速度导数分布,得出电极内的速度梯度小,可以在多孔电极内忽略惯性力对动量方程的影响,为在多孔电极内采用 Darcy 方程进行近似计算提供理论依据。

## 4 直流道质子交换膜燃料电池的阳极模型

直流道，又称常规流道或传统流道。其结构示意图，如图 4-1 所示，气体流动示意图，如图 4-2 所示。反应气体平行流过流道，同时依靠扩散传质机理向催化层传递反应物。

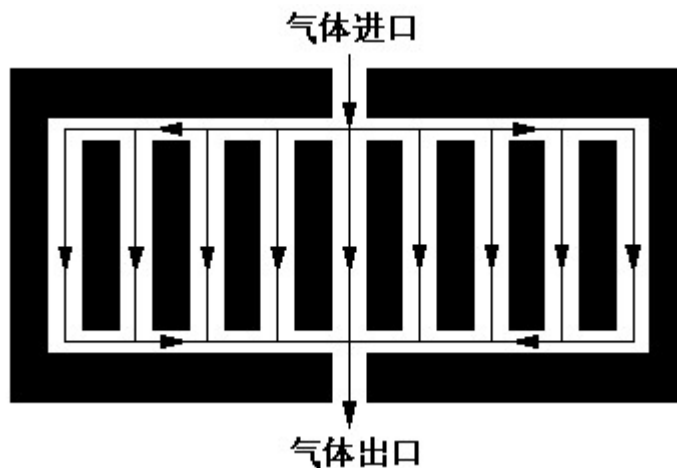


图 4-1 直流道的结构示意图

Fig.4-1 Schematic diagram of PEMFs with an traditional gas distributor

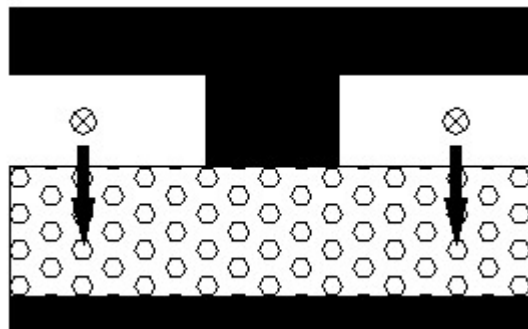


图 4-2 气体流动示意图

Fig.4-2 Schematic diagram of gas flow

### 4.1 本章主要内容

针对直流道质子交换膜燃料电池的阳极，建立了二维的、稳态的、多组分传输模型，用于研究流道和电极内的流动和传质过程。模型可以模拟沿流动方向上的物质变化情况，并探讨进口速度、进口氢气含量和催化层厚度对质量传输的影响。

## 4.2 数学模型

此次研究工作是针对直流道质子交换膜燃料电池阳极，建立一个二维稳态多组分模型。模型的计算区域如图 4-3 所示。

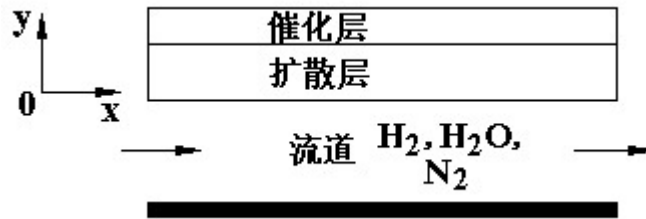


图 4-3 模型计算区域示意图

Fig.4-3 Schematic diagram of calculational domain in the model

### 4.2.1 模型假设

- (1) 流动为层流；
- (2) 文献<sup>[3]</sup>的模拟结果显示，基本工况的最高温差只有约 0.6℃，因此可假设系统恒温；
- (3) 气体为理想不可压气体；
- (4) 电极为各向同性均质的多孔介质，其孔隙率 $\varepsilon$ 为定值。

### 4.2.2 控制方程

- (1) 质量守恒方程

$$\nabla \cdot (\varepsilon \rho \mathbf{u}) = 0 \quad (4-1)$$

式中： $\varepsilon$  为多孔介质的孔隙率，即多孔介质的空隙体积所占的比例（孔隙率 =  $\frac{\text{空隙体积}}{\text{总体积}}$ ）； $\rho$  和  $\mathbf{u}$  分别为流体的密度和本征速度矢量 (Intrinsic Velocity Vector)；在多孔层中， $\varepsilon \mathbf{u}$  反映的是流过多孔介质单位横截面积的体积流量。

- (2) 动量守恒方程

采用通用 Darcy 定律来描述多孔介质内的流体流动，并忽略重力对动量方程的影响，则有：

$$\nabla \cdot (\varepsilon \rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\varepsilon \nabla p + \nabla \cdot (\varepsilon \mu^{eff} \nabla \mathbf{u}) + \mathbf{S} \mathbf{u} \quad (4-2)$$

其中： $p$  和  $\mu^{eff}$  分别为流体的压力和有效粘性系数； $\mathbf{S} \mathbf{u}$  为动量源项，在流道中  $\mathbf{S} \mathbf{u}$  为零，方程转化为普通的 Navier-Stokes 方程。在多孔扩散层中，由于流速慢梯度小，可以不考虑宏观的粘性力和惯性力对流体动量的影响，此时的方程可以简化为 Darcy 方程。

在多孔扩散层：

$$\mathbf{S} \mathbf{u} = -\frac{\mu^{eff}}{\kappa} \varepsilon^2 \mathbf{u} \quad (4-3)$$

在催化层:

$$\mathbf{Su} = -\frac{\mu^{eff}}{\kappa_p} \varepsilon \mathbf{u} \quad (4-4)$$

式中  $\kappa_p$  为膜的水力渗透率。

### (3) 物料守恒方程

阳极进气包含  $H_2$ 、 $H_2O$  和  $N_2$  三种物质, 其中  $H_2O$  为气体。氢气在催化层分解, 生成质子和电子, 质子和电子分别经过膜和外电路到达阴极催化层。

$$\nabla \cdot (\varepsilon \mathbf{u} w_i) = \nabla \cdot (D_i^{eff} \nabla w_i) + S_i \quad (4-5)$$

其中  $D_i^{eff} = \varepsilon^{1.5} D_i$ ;  $S_i$  为质量源项, 在流道和扩散层内为零; 在催化层,

$$S_{H_2} = -\frac{j_a M_{H_2}}{2F};$$

$j_a$  为转换电流密度, 可用 Tafel 方程描述:

$$j_a = A j_{0,a,ref} \left[ \frac{w_{H_2}}{w_{H_2,ref}} \right]^{1/2} \left( \frac{4F\eta}{RT} \right) \quad (4-6)$$

式中  $j_{0,a,ref}$  为参考交换电流密度;  $w_{H_2}$  为氢气质量分数;  $w_{H_2,ref}$  为参考氢气质量分数。

## 4.2.3 边界条件

- (1) 流道进口采用速度进口边界条件, 即:  $\mathbf{u}=\mathbf{U}$ ,  $w_{H_2}=w_{H_2,in}$ ;
- (2) 流道出口采用自由流 (outflow) 出口边界条件;
- (3) 壁面采用无滑移壁面边界条件;
- (4) 在催化层氢气分解, 生成质子和电子:  $1/2H_2 \rightarrow H^+ + e^-$ 。

## 4.2.4 模型求解

物理参数与物性见表 4-1, 主要来源于文献<sup>[55]</sup>或通过计算得到。使用 CFD 软件 Fluent 对模型进行求解, 具体的求解步骤如下:

- (1) 读入网格文件, 并检验网格是否为病态; 若网格为负, 则出现提示错误, 需重新进行网格化;
- (2) 设置长度单位为建模时的单位;
- (3) 选择对应的模型;
- (4) 编译动量源项、质量源项及电化学反应速率的 udf 子程序, 并与 Fluent 主程序链接;
- (5) 定义物质属性与反应机理;
- (6) 定义操作条件;
- (7) 定义边界条件;
- (8) 设置解的控制参数 (欠松弛因子, 离散化方法);
- (9) 计算区域初始化;

- (10) 设置收敛标准，残差均为  $10^{-5}$ ；  
 (11) 迭代求解；  
 (12) 对计算结果进行后处理。

表 4-1 物理参数与物性

| Table 4-1 Physical parameters and properties |                        |
|--|------------------------|
| 流道长度/ $m$                                    | $7.112 \times 10^{-2}$ |
| 流道高度/ $m$                                    | $7.62 \times 10^{-4}$  |
| 扩散层厚度/ $m$                                   | $2.54 \times 10^{-4}$  |
| 催化层厚度 $h_{cl}/m$                             | $2.87 \times 10^{-5}$  |
| 气体常数 $R/(J/mol-K)$                           | 8.314                  |
| 氢气扩散系数/ $(m^2/s)$                            | $2.63 \times 10^{-6}$  |
| 水的扩散系数/ $(m^2/s)$                            | $1.2 \times 10^{-5}$   |
| 电极孔隙率 $\varepsilon$                          | 0.4                    |
| 扩散层渗透系数 $\kappa/m^2$                         | $1.76 \times 10^{-11}$ |
| 膜的水力渗透率 $\kappa_p/m$                         | $1.8 \times 10^{-18}$  |
| 进口氢气质量分数                                     | 0.9                    |
| 进口水的质量分数                                     | 0.000                  |
| 进口速度 $U/(m/s)$                               | 0.35                   |
| 电池工作温度 $T/K$                                 | 353.13                 |
| 法拉第常数 $F/(C/mol)$                            | 96487                  |
| 过电位 $\eta/V$                                 | 0.1                    |

### 4.3 结果与讨论

流道和电极内的压力分布图，如图 4-4 所示。由图可以看出，压力在  $y$  方向上变化不大，而在  $x$  方向上变化比较大，并沿着流动方向逐渐降低。当进口速度为  $0.7m/s$  时，进、出口之间的压差大约为  $10Pa$ 。

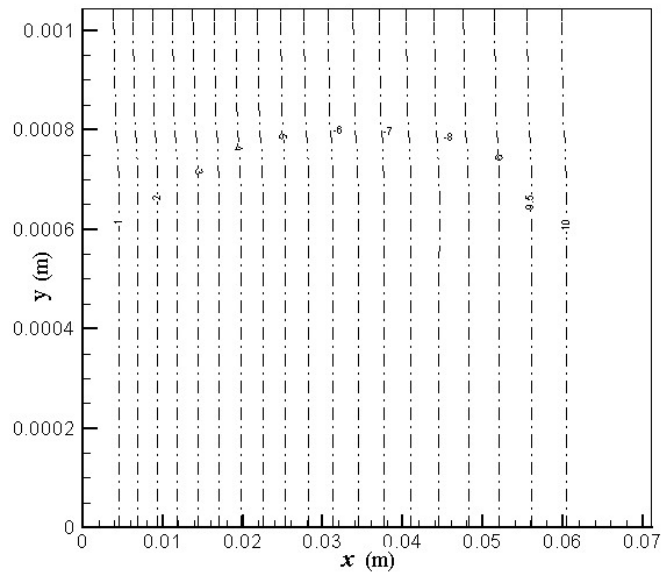


图 4-4 流道和电极内的压力分布图

Fig.4-4 Pressure distribution in the channel and electrode

流道和电极内的速度矢量图，如图 4-5 所示。由图可知，速度在气体流道内呈抛物线分布，而在多孔介质层迅速下降，几乎变为零。因此，在流道与扩散层相接的界面附近具有很大的速度梯度，不可忽略该区域内的惯性力。

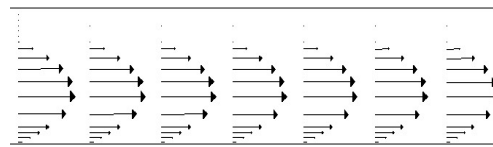
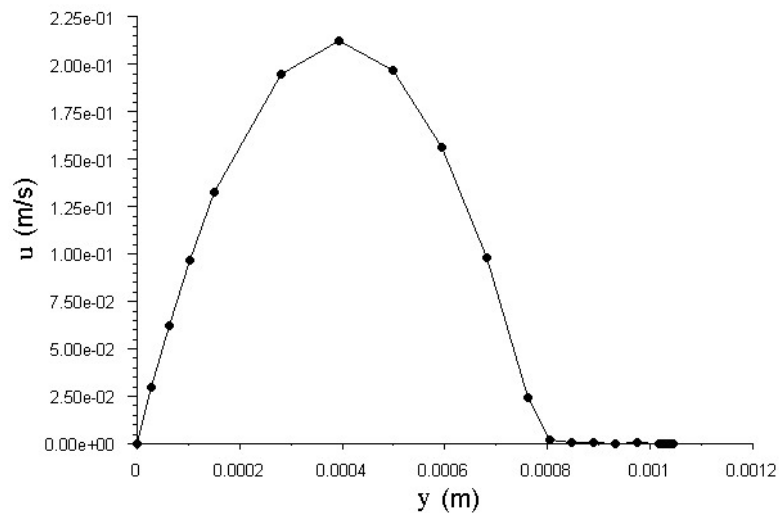


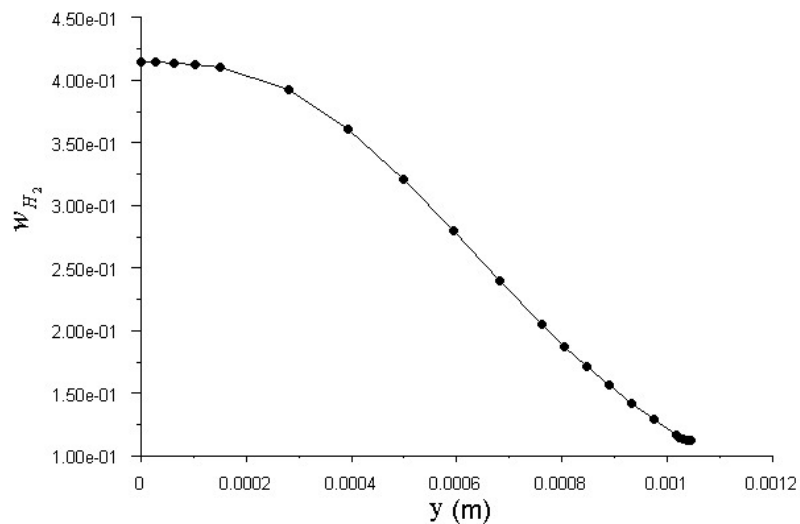
图 4-5 速度矢量图

Fig.4-5 Velocity vector

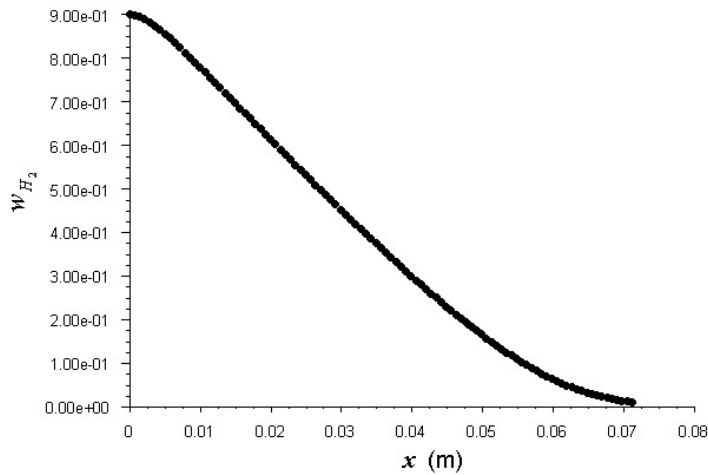
在  $x=0.03556\text{m}$  时的纵截面上的速度曲线，如图 4-6 所示。由图可知，速度在流道中呈抛物线分布，其最大值并不在流道的正中间，而是偏向流道与多孔扩散层相接的界面，并且该界面上的速度非零。究其原因是由于多孔扩散层与流道相接的界面是一个可渗透的边界。

图 4-6  $x=0.03556\text{m}$  时的速度曲线Fig.4-6 Velocity curve at  $x=0.03556\text{m}$ 

在  $x=0.03556\text{m}$  时的纵截面上的氢气 ( $\text{H}_2$ ) 质量分数曲线, 如图 4-7 所示。由图可知,  $\text{H}_2$  质量分数在流道到催化层方向上是逐渐减小的, 是由于氢气在催化层发生反应, 分解为质子和电子, 而被消耗所造成的。

图 4-7  $x=0.03556\text{m}$  时的  $\text{H}_2$  质量分数曲线Fig.4-7 Mass fraction curve of  $\text{H}_2$  at  $x=0.03556\text{m}$ 

在  $y=0.000381\text{m}$  时的  $\text{H}_2$  质量分数曲线, 如图 4-8 所示。由图可以看出,  $\text{H}_2$  质量分数沿流动方向也是逐渐降低的, 是由于氢气在催化层分解而被消耗所造成的。

图 4-8  $y=0.000381\text{m}$  时的  $\text{H}_2$  质量分数曲线Fig.4-8 Mass fraction curve of  $\text{H}_2$  at  $y=0.000381\text{m}$ 

进口速度对质量传输的影响,如图 4-9 所示。由图可以看出,随着进口速度的增大,催化层界面上的  $\text{H}_2$  质量分数是增大的,且分布趋于均匀,但是其增大的幅度在逐渐减小。可见增大进口速度可以提高氢气的传质速率,改善电池的性能。

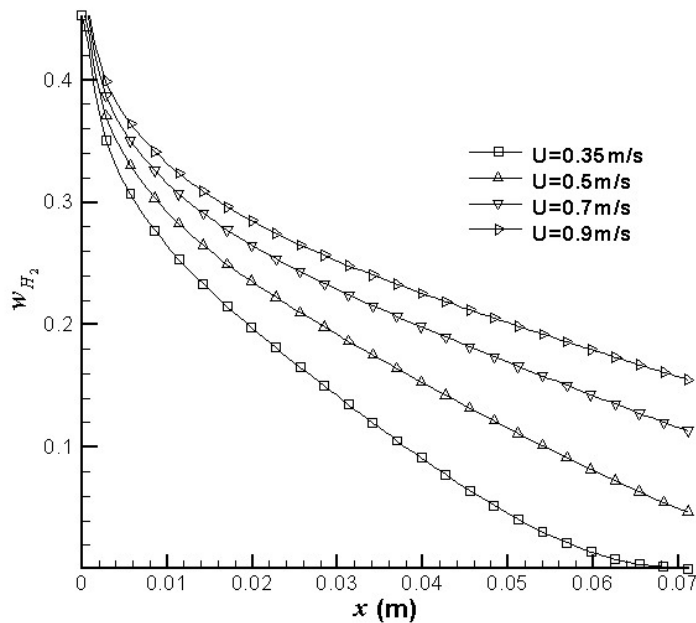


图 4-9 进口速度对质量传输的影响

Fig.4-9 Effect of inlet velocity on mass transfer

进口氢气含量对质量传输的影响,如图 4-10 所示。由图可以看出,随着进口氢气含量的增大,催化层界面上的  $\text{H}_2$  质量分数是增大的。可见增大进口氢气含量可以提高氢气的传质速率,改善电池的性能。

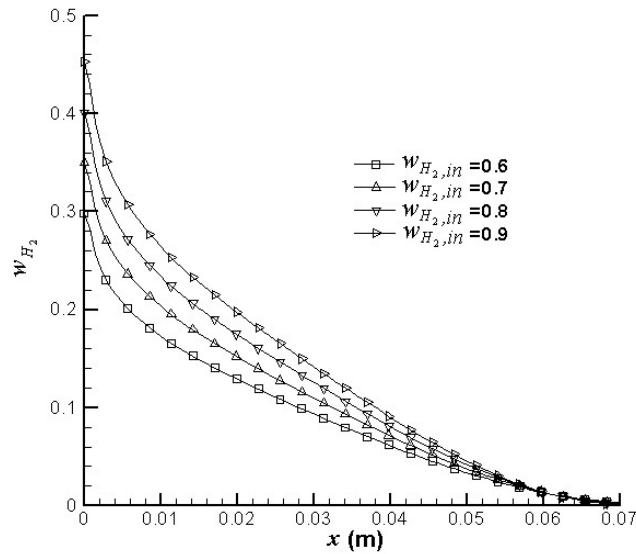


图 4-10 进口氢气含量对质量传输的影响

Fig.4-10 Effect of inlet hydrogen content on mass transfer

催化层厚度 ( $h_{cl}$ ) 对质量传输的影响, 如图 4-11 所示。由图可以看出, 随着催化层厚度的增加, 催化层界面上的  $H_2$  质量分数是降低的。可见催化层越薄越有利于氢气的传输, 改善电池的性能。

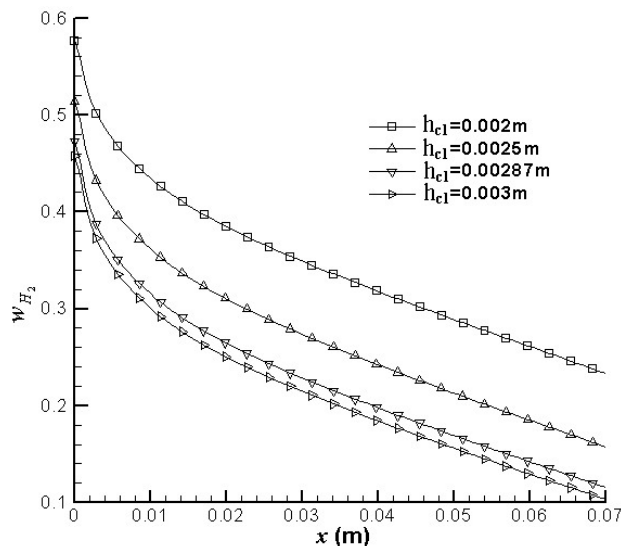
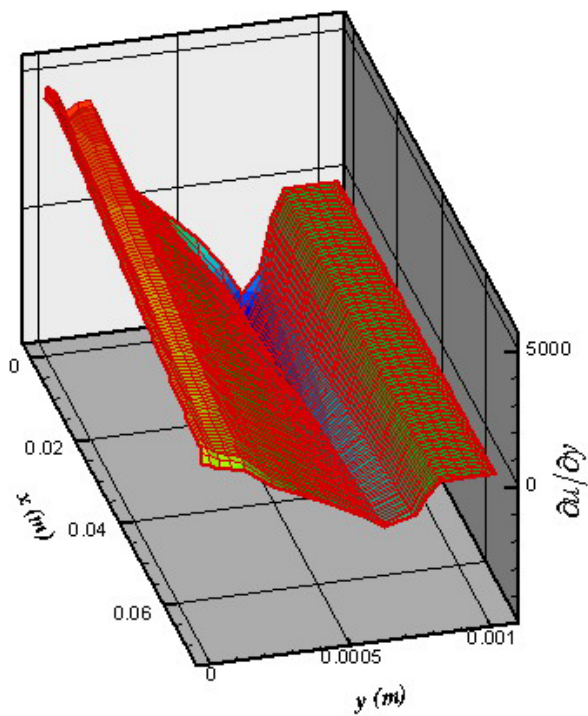
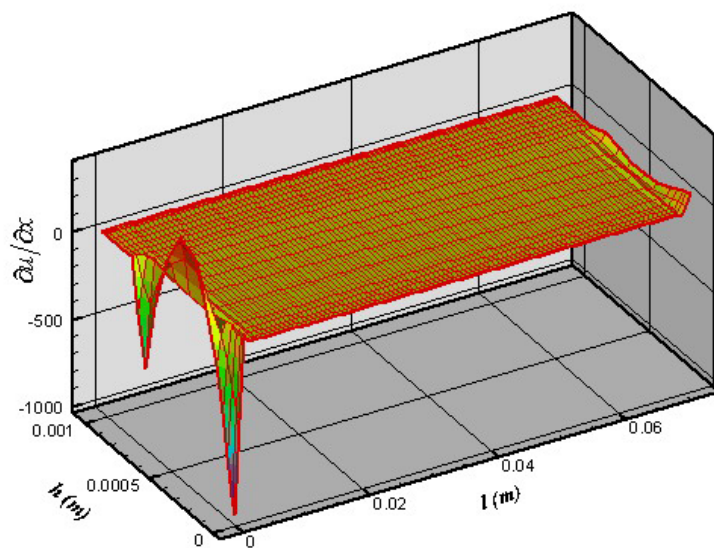


图 4-11 催化层厚度对质量传输的影响

Fig.4-11 Effect of catalyst layer thickness on mass transfer

流道及电极内的速度导数分布, 如图 4-12 所示。由图可以得出: 在进口处速度导数变化大; 在流道及电极内  $\partial u/\partial x$ ,  $\partial v/\partial x$ ,  $\partial v/\partial y$  都很小, 但是  $\partial u/\partial y$  在流道壁面附近及流道与扩散层相接的界面附近很大, 因此不可忽略该区域内的惯性力。



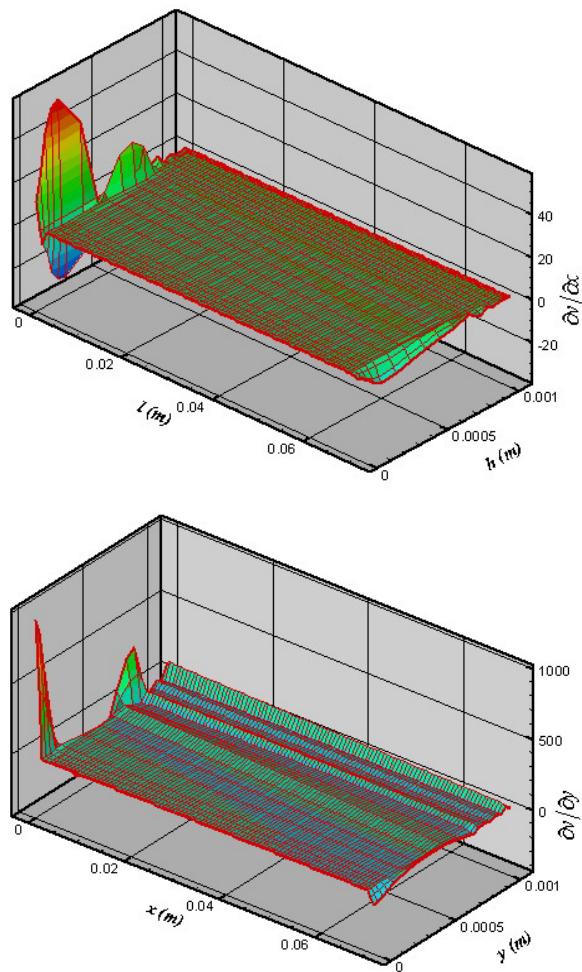


图 4-12 流道及电极内的速度导数分布

Fig.4-12 Derivative distribution of velocity in the channel and electrode

#### 4.4 本章小结

通过对直流道 PEMFC 的阳极模型研究,首次给出了流道及电极内的速度导数分布,得出了新的结论:在进口处速度导数变化大;在流道及电极内  $\partial u/\partial x$ ,  $\partial v/\partial x$ ,  $\partial v/\partial y$  都很小,但是  $\partial u/\partial y$  在流道壁面附近及流道与扩散层相接的界面附近很大,因此不可忽略该区域内的惯性力。

## 5 结 论

### 5.1 结论

通过对交叉梳状流道质子交换膜燃料电池阴极的研究,得出一些有意义的结论:

1) 随着进、出口之间压差的增加,电流密度是增大的,但是增大的幅度是逐渐降低的;大的压差,意味着更多的动力被消耗,所以压差存在一个最佳值。

2) 随着进口氧气质量分数的增加,局部电流密度是增大的,但是其分布趋于不均匀,而平均电流密度随着进口氧气质量分数的增大呈线性变化。

3) 电极厚度由 0.01cm 增加到 0.05cm 时,局部电流密度沿电极宽度方向变化趋于平缓,而平均电流密度是先增大后减小的。这与文献<sup>[33][34]</sup>中的结论有所不同,他们认为平均电流密度随着电极厚度的增大是减小的。电极厚度存在一个最优值,该值依赖于电极结构和气体分配器的设计参数。

4) 采用窄的电极肋条有利于提高电池的性能。

5) 综合考虑,电极孔隙率选在 0.4 左右为宜。

6) 随着流道个数的增加,进口速度与电极内的速度、反应界面上的氧气浓度、局部电流密度都是增大的,而反应界面上的水蒸汽浓度是降低的。

7) 从电极内的速度导数分布,得出电极内的速度梯度小,可以在多孔电极内忽略惯性力对动量方程的影响,为在多孔电极内采用 Darcy 方程进行近似计算提供理论依据。

通过对直流道质子交换膜燃料电池阳极的研究,得出一些有意义的结论:

1) 速度在气体流道内呈抛物线分布,而在多孔介质层迅速下降,几乎变为零。  
2) 速度的最大值并不在流道的正中间,而是偏向流道与多孔扩散层相接的界面,并且该界面上的速度非零。

3) 增大进口速度、增加进口氢气含量、减小催化层厚度有利于氢气的质量传递,提高反应表面反应物浓度,改善电池的性能。

4) 在进口处速度导数变化大;在流道及电极内  $\partial u/\partial x$ ,  $\partial v/\partial x$ ,  $\partial v/\partial y$  都很小,但是  $\partial u/\partial y$  在流道壁面附近及流道与扩散层相接的界面附近很大,因此不可忽略该区域内的惯性力。

### 5.2 进一步工作

本文对质子交换膜燃料电池内的流动和传输过程的研究,还处于起步阶段。因此,对 PEMFC 的模拟研究还有待于进一步的深入。对进一步工作的建议如下:

1) 建立单电池的完整数学模型,模型应考虑到电场的作用及膜内的物质传

递。

2) 考虑到实际的应用, 迫切需要建立非稳态的、多维的、多组分的、电池堆数学模型, 用于研究大面积电池的流场、温度分布及变工况下的电池性能。

3) 当电池的工作电流密度较大时, 在电极内可能出现气液两相流的情况, 需要针对多孔电极建立气液两相流模型。

## 致 谢

论文是在我的导师辛明道教授的精心指导和悉心关怀下完成的。导师严谨的治学态度、渊博的知识、无私的奉献精神使我深受启迪。从尊敬的导师身上，我不仅学到了扎实、宽广的专业知识，也学到了做人的道理。在此，我要向我的导师致以最诚挚的谢意！

在三年的学习生活中，还得到了李隆键等老师的热情关心和帮助。在此，向所有关心和帮助过我的领导、老师、同学和朋友表示由衷的谢意！

同时也衷心地感谢在百忙之中评阅论文和参加答辩的各位专家、教授！

最后，我要特别感谢勤劳、慈爱的父母。从小到大，正是他们在物质和精神上一如既往的支持和激励，使我能够心无旁骛地投入到紧张的学习之中。我所取得的任何进步与成果都有他们倾注的一份心血，感激之情无以言表！我还要对其他亲友对我三年来的热情关心和大力支持表示衷心感谢！

**刘福利**

二〇〇五年四月 于重庆

## 参 考 文 献

- [1] 黄倬, 屠海令, 张冀强等. 质子交换膜燃料电池的研究开发与应用. 第 1 版. 北京: 冶金工业出版社, 2000.
- [2] 李战国, 朱红. 质子交换膜燃料电池的研究进展. 化学研究, 2003, 14 (1): 69-73.
- [3] 胡桂林. 质子交换膜燃料电池内传递现象的数值模拟[博士学位论文]. 浙江: 浙江大学, 2003.
- [4] 李瑛, 王林山. 燃料电池. 第 1 版. 北京: 冶金工业出版社, 2000.
- [5] 汪圣龙, 唐浩林, 潘牧等. 膜电极结构对质子交换膜燃料电池性能的影响. 材料导报, 2003, 17 (10): 37-40.
- [6] 李磊, 宋文生, 王宇新. 燃料电池用新型质子交换膜的研究进展. 膜科学与技术, 2004, 24 (2): 53-56.
- [7] 俞红梅, 侯中军, 衣宝廉等. CO/H<sub>2</sub> 燃料气的质子交换膜燃料电池性能研究. 电化学, 2001, 7 (2): 238-243.
- [8] 唐致远, 宋世栋, 刘建华. 质子交换膜燃料电池电极催化剂的研究进展. 电源技术, 2003, 27 (1): 58-63.
- [9] 都君华, 李伟善, 陈红雨等. 质子交换膜燃料电池催化剂的研究进展. 电池工业, 2002, 7 (2): 78-80.
- [10] 胡鸣若, 朱新坚, 顾安忠等. 质子交换膜燃料电池的水热管理. 电池, 2003, 33 (4): 258-260.
- [11] 侯明, 吴金锋, 衣宝廉等. 质子交换膜燃料电池新型静态排水结构. 电源技术, 2002, 26 (3): 131-133.
- [12] 于景荣, 衣宝廉, 韩明等. 无外增湿操作质子交换膜燃料电池. 电源技术, 2001, 25 (5): 327-329.
- [13] K. H. Choi, D. H. Peck, C. S. Kim et al. Water transport in polymer membranes for PEMFC. J. Power Sources, 2000, 86 (1-2): 197-201.
- [14] M.M. Mench, Q.L. Dong, C.Y. Wang. In situ water distribution measurements in a polymer electrolyte fuel cell. J. Power Sources, 2003, 124 (1): 90-98.
- [15] 徐洪峰, 衣宝廉, 韩明. 电极结构对质子交换膜燃料电池性能的影响. 电源技术, 1998, 22 (4): 163-166.
- [16] 王文东, 陈实, 吴锋. 温度、压力和湿度对质子交换膜燃料电池性能的影响. 能源研究与信息, 2003, 19 (1): 39-46.
- [17] 徐洪峰, 韩明, 衣宝廉. 质子交换膜燃料电池的性能. 大连铁道学院学报, 1999, 20 (3):

- 97-102.
- [18] 李长志, 张颖, 苏爱华等. 质子交换膜燃料电池中氢电极和氧电极性能的研究. 电源技术, 1996, 20 (3): 93.
- [19] 陈军峰, 徐才录, 毛宗强等. 碳纳米管表面沉积铂及其质子交换膜燃料电池的性能. 中国科学(A辑), 2001, 31 (6): 529-533.
- [20] 朱红, 葛奉娟, 康晓红等. 质子交换膜燃料电池用碳纳米管载铂催化剂的研究. 电化学, 2003, 9 (4): 445-450.
- [21] Z. Siroma, T. Sasakura, K. Yasuda et al. Effects of ionomer content on mass transport in gas diffusion electrodes for proton exchange membrane fuel cells. *J. Electroanal. Chem.*, 2003, 546: 73-78.
- [22] L. Wang, A. Husar, T. Zhou, et al. A parametric study of PEM fuel cell performances. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2003, 28 (11): 1263-1272.
- [23] E. A. Ticianelli, C. R. Derouin, S. Srinivasan. Localization of platinum in low catalyst loading electrodes to attain high power densities in SPE fuel cells. *J. Electroanal. Chem.*, 1988, 251 (2): 275-295.
- [24] 葛善海, 衣宝廉, 张华民. 质子交换膜燃料电池模型研究进展. 电化学, 2002, 8 (4): 363-375.
- [25] 王晓琳, 何雨石, 庄铭军等. PEMFC 阴极中氧扩散和电化学反应模型研究 I. TFFA 模型及其数值计算. *燃料化学学报*, 2002, 30 (5): 403-407.
- [26] 徐洪峰, 韩明, 衣宝廉. 质子交换膜燃料电池阴极数学模型. 电源技术, 1999, 23 (6): 312-315.
- [27] D. M. Bernardi, M. W. Verbrugge. A Mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139 (9): 2477-2491.
- [28] N. Djilali, D. Lu. Influence of heat transfer on gas and water transport in fuel cells. *Int. J. Therm. Sci*, 2002, (41): 29-40.
- [29] M. W. Verbrugge, R. F. Hill. Ion and solvent transport in ion-exchange membranes. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137 (3): 886-893.
- [30] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, S. Gottesfeld. Polymer electrolyte fuel cell model. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, 138 (8): 2334-2342.
- [31] T. E. Springer, M. S. Wilson, S. Gottesfeld. Modeling and experimental diagnostics in polymer electrolyte fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, 140 (12): 3513-3526.
- [32] 张健, 张政. 交指型电极的质子交换膜燃料电池阴极内传质过程的数值模拟. *北京化工大学学报*, 2003, 30 (5): 28-31.
- [33] 胡鸣若, 顾安忠, 石玉美. 交指型极板的质子交换膜燃料电池阴极模拟. 电源技术, 2002,

- 26 (2): 84-88.
- [34] J. S. Yi, T. V. Nguyen. Multicomponent Transport in Porous Electrodes of Proton Exchange Membrane Fuel Cells Using the Interdigitated Gas Distributors. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, 146 (1): 38-45.
- [35] T. V. Nguyen, R. E. White. Water and heat management model for proton-exchange- membrane fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, 140 (8): 2178-2186.
- [36] J. S. Yi, T. V. Nguyen. Along-the-channel model for proton exchange membrane fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, 145 (4): 1149-1159.
- [37] T. F. Fuller, J. Newman. Water and thermal management in solid-polymer-electrolyte fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, 140 (5): 1218-1225.
- [38] V. Gurau, H. Liu, S. Kakac. Two-Dimensional Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *J. AIChE*, 1998, 44 (11): 2410-2422.
- [39] 胡桂林, 刘永江, 姚军等. 质子交换膜燃料电池的三维数值分析. *自然科学进展*, 2003, 13 (4): 388-392.
- [40] 胡桂林, 刘永江, 樊建人等. 质子交换膜燃料电池内传递现象的数值模拟. *工程热物理学报*, 2004, 25 (5): 828-830.
- [41] P. T. Nguyen, T. Berning, N. Djilali. Computational model of a PEM fuel cell with Serpentine gas flow channels. *J. Power Sources*, 2004, 130 (1-2): 149-157.
- [42] P. Costamagna. Transport phenomena in polymeric membrane fuel cells. *Chemical Engineering Science*, 2001, 56 (2): 323-332.
- [43] S. Dutta, S. Shimpalee, J. W. Van Zee. Three-dimensional numerical simulation of straight channel PEM fuel cells. *J. Applied Electrochemistry*, 2000, 30 (2): 135-146.
- [44] T. C. Jen, T. Z. Yan, S. H. Chan. Chemical reacting transport phenomena in a PEM fuel cell. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2003, 46 (22): 4157-4168.
- [45] 刘训良, 齐志鹏, 谭雅巍等. PEMFC 插指型流道阴极中气体扩散特性的数值分析. *工程热物理学报*, 2004, 25 (增刊): 139-142.
- [46] 葛善海, 衣宝廉, 徐洪峰. 质子交换膜燃料电池水传递模型. *化工学报*, 1999, 50 (1): 39-48.
- [47] Hsing, I-Ming, P. Futerko. Two-dimensional simulation of water transport in polymer electrolyte fuel cells. *Chemical Engineering Science*, 2000, 55 (19): 4209-4218.
- [48] 邵庆龙, 曹广益, 朱新坚. 质子交换膜燃料电池电堆动态热传输模型. *上海交通大学学报*, 2004, 38 (8): 1300-1303.
- [49] J. H. Lee, T. R. Lalk, A. J. Appleby. Modeling electrochemical performance in large scale proton exchange membrane fuel cell stacks. *J. Power Sources*, 1998, 70 (2): 258-268.

- [50] J. H. Lee, T. R. Lalk. Modeling fuel cell stack systems. *J. Power Sources*, 1998, 73 (2): 229-241.
- [51] W. He, J. S. Yi, V. Nguyen. Two-Phase Flow Model of the Cathode of PEM Fuel Cells Using Interdigitated Flow Fields. *J. AIChE*, 2000, 46 (10): 2053-2064.
- [52] Z. H. Wang, C. Y. Wang, K. S. Chen. Two-phase flow and transport in the air cathode of proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources*, 2001, 94 (1): 40-50.
- [53] L. You, H. Liu. A two-phase flow and transport model for the cathode of PEM fuel cells. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2002, 45 (11): 2277-2287.
- [54] 叶芳, 陈峰, 郭航等. PEMFCs 的膜及阴极催化层数值模拟. *工程热物理学报*, 2004, 25 (5): 846-848.
- [55] S. Um, C. Y. Wang, K. S. Chen. Computational Fluid Dynamics Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147 (12): 4485-4493.
- [56] S. Um, C. Y. Wang. Three-dimensional analysis of transport and electrochemical reactions in polymer electrolyte fuel cells. *J. Power Sources*, 2004, 125 (1): 40-51.
- [57] R. Mosdale, S. Srinivasan. Analysis of performance and of water and thermal management in proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 1995, 40 (4): 413-421.
- [58] J. Kim, S-M. Lee, S. Srinivasan, et al. Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance with an Empirical Equation. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142 (8): 2670-2674.
- [59] J. C. Amphlett, R. M. Baumert, R. F. Mann, et al. Performance Modeling of the Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142 (1): 1-15.
- [60] T. V. Nguyen. Gas Distributor Design for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143 (5): L103-L105.

## 附 录

- [1] 刘福利, 辛明道, 李隆键. 质子交换膜燃料电池阴极扩散特性的数值分析. 重庆大学学报. (已录用)

# 独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得重庆大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：王福来 签字日期：2005 年 5 月 16 日

## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解重庆大学有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权重庆大学可以将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、汇编学位论文。

保密 ( )，在    年解密后适用本授权书。

本学位论文属于

不保密 (  )。

(请只在上述一个括号内打“√”)

学位论文作者签名：王福来

导师签名：李俊

签字日期：2005 年 5 月 16 日

签字日期：05 年 5 月 16 日

中国热管理网 [www.reguanli.com](http://www.reguanli.com)