



中国热管理网

WWW.REGUANLI.COM



华南理工大学

South China University of Technology

硕士学位论文

质子交换膜燃料电池水热管理
系统模拟研究

作者姓名	刘小波
学科专业	动力机械及工程
指导教师	简弃非 教授
所在学院	机械与汽车工程学院
论文提交日期	2010年6月

Water-thermal Management System Simulation Of Proton Exchange Membrane Fuel Cell

A Dissertation Submitted for the Degree of Master

Candidate: Liu Xiaobo

Supervisor: Prof. Jian Qifei

South China University of Technology

Guangzhou, China

分类号: TK911.4

学校代号: 10561

学 号: 200720104235

华南理工大学硕士学位论文

质子交换膜燃料电池水热管理 系统模拟研究

作者姓名: 刘小波

指导教师姓名、职称: 简弃非 教授

申请学位级别: 工学硕士

学科专业名称: 动力机械及工程

研究方向: 车辆动力机械环保科学与新能源技术

论文提交日期: 2010年05月20日

论文答辩日期: 2010年06月04日

学位授予单位: 华南理工大学

学位授予日期: 年 月 日

答辩委员会成员:

主席: 丁静

委员: 杜群贵 巫江虹

华南理工大学

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写的成果作品。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名：刘小浪 日期：2010年6月4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，即：研究生在校攻读学位期间论文工作的知识产权单位属华南理工大学。学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许学位论文被查阅（除在保密期内的保密论文外）；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以允许采用影印、缩印或其它复制手段保存、汇编学位论文。本人电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

本学位论文属于：

保密，在_____年解密后适用本授权书。

不保密，同意在校园网上发布，供校内师生和与学校有共享协议的单位浏览；同意将本人学位论文提交中国学术期刊（光盘版）电子杂志社全文出版和编入 CNKI《中国知识资源》，传播学位论文的全部或部分内容。

（请在以上相应方框内打“√”）

作者签名：刘小浪 日期：2010年6月4日

指导教师签名：简新冰 日期：2010年6月4日

联系地址(含邮编)：广东惠州市惠城区下角中路小中堂部队 (516001)

IV - 2 答辩委员会对论文的评定意见

论文采用 FLUENT 软件对直流道和带冷却通道的燃料电池的性能和内部温度分布进行了模拟计算，提出了合理的优化设方案，论文取得了较好的实验结果，为同领域后续研究和实践应用提供了良好的借鉴作用。

论文通过模拟计算，得出结论：工作电压越低，电池内部温度越高，质子交换膜越容易脱水，电池的工作可靠性越差，工作电压越高，电池内部温度越低，质子交换膜越不易干涸，电池的工作可靠性越强。阴阳极加湿水质量分数均为 0.3 时膜内温度分布比较均匀，膜内水含量增加，其内阻减小，膜的导电性增强，化学反应加剧，电池性能增强，膜内水的摩尔浓度都在比较合理的水平，膜的含水量适中，此时膜的润湿状况良好，电池内水平衡处于最佳状态。在条件允许的范围之内保持比较高的冷却水流速，这对于改善电池内部的温度分布有一定的积极作用，冷却水顺流和逆流对沿流道方向膜中心温度的影响差别不大。

论文书写规范，条理清楚，数值模拟方法和分析方法合理，结论可信，表明作者已经较好地掌握了本领域相关的理论基础与专门知识，具有独立思考和解决问题的能力，在答辩过程中思路清晰，讲解透彻，分析到位。

通过答辩委员会评议，该论文已经达到工学硕士学位论文水平，同意授予硕士学位。


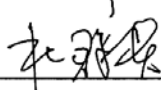
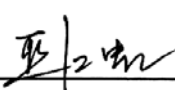
论文答辩日期： 2010 年 6 月 04 日

答辩委员会委员共 3 人，到会委员 3 人

表决票数：优秀 (0) 票；良好 (3) 票；及格 (0) 票；不及格 (0) 票

表决结果 (打“√”)：优秀 ()；良好 (√)；及格 ()；不及格 ()

决议：同意授予硕士学位 (√) 不同意授予硕士学位 ()

答辩 委员 会成 员签 名	 (主席)	_____	_____
			_____

摘要

质子交换膜燃料电池具有如下优点：其发电过程不涉及氢氧燃烧，因而不受卡诺循环的限制，能量转换率高；发电时不产生污染，发电单元模块化，可靠性高，组装和维修都很方便，工作时也没有噪音。所以，质子交换膜燃料电池是一种清洁、高效的绿色环保电源。

本文使用计算机模拟的方法来分析质子交换膜燃料电池的水热管理，使用了计算流体力学软件 Fluent 中的 PEM 模块进行计算。分别建立了直流道质子交换膜燃料电池和带冷却通道的直流道质子交换膜燃料电池模型进行分析。

对直流道质子交换膜燃料电池进行了模拟计算，得出工作电压越低，电流密度越大，电池内部温度越高，温差越大，质子交换膜越容易脱水，电池的工作可靠性越差，工作电压越高，电流密度越小，电池内部温度越低，温差越小，质子交换膜越不易干涸，电池的工作可靠性越强。

在此基础上，探讨了加湿程度和孔隙率对燃料电池的性能及温度分布的影响，结果表明不加湿时电池前半段膜内水的摩尔浓度太低，膜脱水严重，膜容易破裂致使 H_2 、 O_2 混合，甚至会发生爆炸。阴极加湿水的质量分数为 0.3，阳极加湿水质量分数为 0.3 时，整个电池膜内水的摩尔浓度都在比较合理的水平，膜的含水量适中，此时膜的润湿状况良好，电池内水平衡处于最佳状态。膜内温度分布比较均匀，膜内水含量增加，其内阻减小，膜的导电性增强，化学反应加剧，电池性能增强。改变孔隙率对膜内温度分布的影响非常小，膜内温差很小，说明孔隙率的大小不是影响电池内部温度变化的主要原因。

建立了带冷却通道的直流道质子交换膜燃料电池的模型，冷却水流速为 0.1m/s 时，沿流道方向膜中心温度最高，冷却水流速为 2m/s 时，沿流道方向膜中心温度最低。冷却水流速对沿流道方向膜中心温度分布的影响比较小。冷却水温度为 10℃ 时，沿流道方向膜中心温度最低，冷却水温度为 60℃ 时，沿流道方向膜中心温度最高。在冷却水温度为 20℃ 时，既可以达到冷却的目的，又不至于使初段温度过低而降低电化学反应程度。冷却水顺流时沿流道方向膜中心温度比冷却水逆流时稍低，冷却水顺流和逆流对沿流道方向膜中心温度的影响差别不大。

关键词：PEMFC；水管理；热管理；温度分布；冷却通道

Abstract

Proton exchange membrane fuel cell has the following advantages: its generation process does not involve hydrogen-oxygen combustion, and thus not subject to Carnot cycle limit, the energy conversion rate is high; electricity without pollution, power generation unit modular, high reliability, assembly and maintenance of very convenient to work, they do not have noise. Therefore, the proton exchange membrane fuel cell is a clean, efficient green power.

This article uses the computer simulation method to analyze the proton exchange membrane fuel cell thermal management of water, using computational fluid dynamics software Fluent in PEM module calculated. Flow channel were set up five proton exchange membrane fuel cells and the cooling channel 5 with a flow channel model for proton exchange membrane fuel cells for analysis.

Flow channel of the five proton exchange membrane fuel cell was simulated, obtained the lower operating voltage, current density, the greater the battery internal temperature the higher the temperature the greater the proton exchange membrane, the easier dehydration, the worse the reliability of the battery's work , the higher the voltage, current density, the smaller the battery internal temperature the lower the temperature the smaller the proton exchange membrane more difficult to dry, the stronger the reliability of the battery's work.

On this basis, to explore the extent and the porosity of the humidification on fuel cell performance and temperature distribution in the results that they do not wet the battery when the first half of the molar concentration of water is too low membrane, membrane dehydration serious, membrane rupture resulted in easy to H₂, O₂ mix, or even an explosion. Cathode humidification water, the mass fraction of 0.3, anode humidification water quality score of 0.3, the entire cell membrane of the molar concentration of water in a more reasonable level, the membrane water content is moderate, at this time of the wetting film in good condition, batteries water balance at its best. More uniform temperature distribution membrane, membrane water content increases, its resistance decreases, membrane conductance increased, the chemical reaction of aggravated battery performance enhancements. To change the porosity of the membrane temperature distribution is very small, very small membrane temperature, indicating the pore size is not affecting the rate of temperature change inside the main reason for the battery.

Establishment of the cooling channel 5 with a flow channel of proton exchange membrane fuel cell model, the cooling water flow rate of 0.1m / s when the flow channel along the direction of the maximum membrane core temperature, cooling water flow rate of

2m / s when the flow channel along the direction of film core temperature minimum. Cooling water flow rate along the flow channel direction of the temperature distribution in film center is relatively small. Cooling water temperature is 10 °C, the direction of flow channel along the membrane core temperature minimum, cooling water temperature is 60 °C, the direction of flow channel along the membrane core temperature up. In the cooling water temperature is 20 °C, not only to achieve the purpose of cooling, but also does not cause the temperature is too low and the lower part of the initial extent of electrochemical reaction. Cooling water flow channel along the downstream direction when the membrane core temperature lower than when the cooling water upstream, downstream and upstream of the cooling water flow direction along the membrane core temperature of not very different.

Keywords: PEMFC; Water management; thermal management; temperature distribution; cooling channel

目 录

摘 要

ABSTRACT

第一章 绪论	1
1.1 燃料电池的分类	2
1.2 质子交换膜燃料电池	3
1.2.1 工作原理	3
1.2.2 特性与优点	3
1.3 质子交换膜燃料电池水管理	4
1.4 质子交换膜燃料电池热管理	6
1.5 质子交换膜数值模拟方法及现状	7
1.5.1 一维模型	7
1.5.2 二维模型	8
1.5.3 三维模型	10
1.6 本文工作	11
第二章 质子交换膜燃料电池的数学模型	12
2.1 流场分析模型	12
2.1.1 质量守恒方程	12
2.1.2 动量守恒方程	13
2.1.3 能量守恒方程	13
2.1.4 组分守恒方程	14
2.2 电化学模型	14
2.3 燃料电池动力学	16
2.3.1 开路电压	16
2.3.2 活化过电位	17
2.3.3 欧姆过电位	18
2.3.4 浓差过电位	18
2.4 物质属性	19

2.5 水传递模型.....	20
2.5.1 电迁移.....	21
2.5.2 压力迁移.....	21
2.5.3 浓差扩散.....	21
2.6 本章小结.....	22
第三章 直流道燃料电池的模拟计算.....	23
3.1 几何模型及参数.....	23
3.2 燃料电池内部的温度分布特性.....	25
3.2.1 工作电压为 0.1v.....	25
3.2.2 工作电压为 0.3v.....	27
3.2.3 工作电压为 0.5v.....	28
3.2.4 工作电压为 0.7v.....	30
3.2.5 工作电压为 0.9v.....	31
3.3 直流道燃料电池的输出性能.....	33
3.4 本章小结.....	34
第四章 加湿和孔隙率对燃料电池温度分布的影响.....	36
4.1 加湿对燃料电池内部温度和水分布的影响.....	36
4.1.1 不同加湿条件对膜内温度分布的影响.....	36
4.1.2 不同加湿条件对沿流道方向膜中心温度的影响.....	38
4.1.3 不同加湿条件下膜内水的摩尔浓度分布.....	39
4.2 改变孔隙率对燃料电池温度分布的影响.....	41
4.2.1 不同孔隙率对膜内温度分布的影响.....	42
4.2.2 不同孔隙率对沿流道方向膜中心温度的影响.....	43
4.3 本章小结.....	44
第五章 带冷却通道的燃料电池传热传质计算.....	46
5.1 燃料电池的热管理.....	46
5.1.1 燃料电池热量的产生.....	47
5.1.2 燃料电池的散热.....	47
5.2 几何模型及参数.....	48
5.3 改变冷却水流速对燃料电池温度分布的影响.....	49

5.3.1 冷却水流速对膜内温度分布的影响	49
5.3.2 不同冷却水流速下冷却水出口温度比较	51
5.3.3 改变冷却水流速对沿流道方向膜中心温度的影响	53
5.4 改变冷却水温度对燃料电池温度分布的影响	54
5.4.1 冷却水温度对膜内温度分布的影响	55
5.4.2 不同冷却水温度下冷却水出口温度比较	56
5.4.3 改变冷却水温度对沿流道方向膜中心温度的影响	59
5.5 改变冷却水流向对燃料电池温度分布的影响	60
5.5.1 冷却水流向对膜内温度分布的影响	60
5.5.2 不同冷却水流向冷却水出口温度比较	60
5.5.3 改变冷却水流向对沿流道方向膜中心温度的影响	62
5.6 本章小结	62
结论与展望	64
1 结论	64
2 展望	65
参考文献	67
攻读硕士学位期间取得的研究成果	71
致谢	72

第一章 绪论

自 20 世纪下半叶以来,世界各国都投入巨资进行洁净新能源的研究与开发,中国也早在“六五”期间就开始了相关的研究工作。其中,氢能作为一种可再生的清洁能源,引起了人们的广泛关注。目前,氢能的利用形式主要有两种,一是直接将氢燃烧,使氢能转化为热能或电能;二是通过先进的发电装置,如燃料电池,将氢能转化为电力^[1]。燃料电池的应用与商业化的发展是从 20 世纪 60 年代初期太空科技的发展开始的,通用电气公司(GE)与美国国家航空航天管理局(NASA)合作开发这一技术,而于 1962 年顺利地应用于双子星太空任务中。20 世纪初期,飞机制造商普惠公司(Pratt & Whitney, P & W)取得了培根碱性燃料电池的专利后,便着手进行减轻重量的设计,而成功开发出比 GE 的质子交换膜寿命更长的碱性燃料电池。此后, NASA 的几项太空飞行计划的供电系统合约都是由普惠公司取得的,其中,最著名的一项就是提供碱性燃料电池作为阿波罗登陆月球任务(Apollo space missions)的太空船动力。后来包括航天飞机的多次太空飞行任务也都是采用碱性燃料电池作为动力源的。尽管碱性燃料电池在航天应用上有优异的表现,然而却迟迟无法有效地扩展到地面上的民生用途。

1973 年发生石油危机后,世界各国普遍认识到能源的重要性,因此各国都纷纷地积极制定各种能源政策,以期对石油进口的依赖性。其中,在提升能源使用效率与能源多元化的考虑下,再度引发了人们对燃料电池的兴趣。此后,为数不少的民营公司与机构以及政府部门开始认真地思考燃料电池的地面应用可行性,并积极地研究如何克服燃料电池商业化所遇到的困难和障碍。20 世纪 70~80 年代的 20 年之间,燃料电池的研发工作大都集中在开发新材料,寻求最佳的燃料来源以及降低成本等方面。例如,杜邦公司于 1972 年成功地开发出了燃料电池专用的高分子电解质隔膜 Nafion。直到 20 世纪 90 年代,也就是 Grove 爵士发明燃料电池之后的一个半世纪,与当时揭开第一个燃料电池面纱的那种难以掩盖的兴奋与激动心情一样,一种廉价,干净,可以再生的能源使用方式终于将期待变成为事实,而这项技术在民用上的重要里程碑就是加拿大拉德动力系统公司(Ballard power system)在 1993 年所推出的全世界第一辆以质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)为动力的电动汽车。

进入 21 世纪后的今天,全世界各地已经有许多医院,学校,商业场等公共场所都已经安装了燃料电池进行并联供电或示范运转,而主要的汽车制造商也已经开发出各种染料电池原型车辆,并在进行路测中。在北美和欧洲的许多城市,以燃料电池为动力的

公共汽车正在投入示范运行。此外，以燃料电池作为便携式电子产品电力的发展也正在积极地开展中。19 世纪所揭露的科学上的奇特事件即将成为 21 世纪以及以后年代的主流能源使用方式^[2]。

1.1 燃料电池的分类

燃料电池的分类有很多种，而且分类的方式也各不相同。最常用的分类方法是根据电池的工作温度和电解质的性质将燃料电池划分不同的种类，有碱性燃料电池 (Alkaline fuel cell, AFC)、磷酸型燃料电池 (Phosphoric acid fuel cell, PAFC)、熔融碳酸盐燃料电池 (molten carbonate fuel cell, MCFC)、固体氧化物燃料电池 (Solid oxide fuel cell, SOFC)、质子交换膜燃料电池 (Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)，等五种常用的不同的电解质的燃料电池；若按照其工作温度范围的不同来区分时，一般将碱性燃料电池、质子交换膜燃料电池归为低温燃料电池，磷酸型燃料电池为中温燃料电池，而熔融碳酸盐燃料电池，固体氧化物燃料电池则属于高温燃料电池。具体如下^{[3][4]}：

(1) 碱性燃料电池 (AFC)：以石棉网作为电解质的载体，采用氢氧化钾水溶液作为电解液工作温度在 $70^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 之间。这种电池的工作效率很高，可达 $60\% \sim 90\%$ ，但对二氧化碳敏感，其电解质腐蚀性强，因此电池寿命短，但启动快，仅成功地应用于航天或军事方面，而不适合于商业民用。

(2) 磷酸燃料电池 (PAFC)：采用 $160^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$ 高温下的磷酸作为电解质。可以容许燃料气体和空气中的 CO_2 的存在，使 PAFC 最早成为地面应用或民用的燃料电池。PAFC 目前的技术已趋成熟，产品也进入商业化，多用于分散式的热电联产系统。但 PAFC 启动时间长。

(3) 熔融碳酸盐燃料电池 (MCFC)：所使用电解质为分布在多孔陶瓷材料中的碱性碳酸盐。碱性碳酸盐在 $600^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ 工作温度下呈现熔融状态，此时具有极佳的离子传导度。这种电池效率很高，低噪声，具有内重整能力，但具有腐蚀性。所以是分散型电站和集中型电厂的理想选择之一。

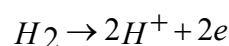
(4) 固体氧化物燃料电池 (SOFC)：采用固态多孔金属氧化物电解质，能源效率高，低噪声，性能很好。因为电池的工作温度在 $650^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 之间，需要采用相应的材料和工程处理技术。

(5) 质子交换膜燃料电池 (PEMFC)：采用极薄的塑料膜作为电解质，具有高的功率/质量比和低工作温度，适用于固定和移动装置。

1.2 质子交换膜燃料电池

1.2.1 工作原理

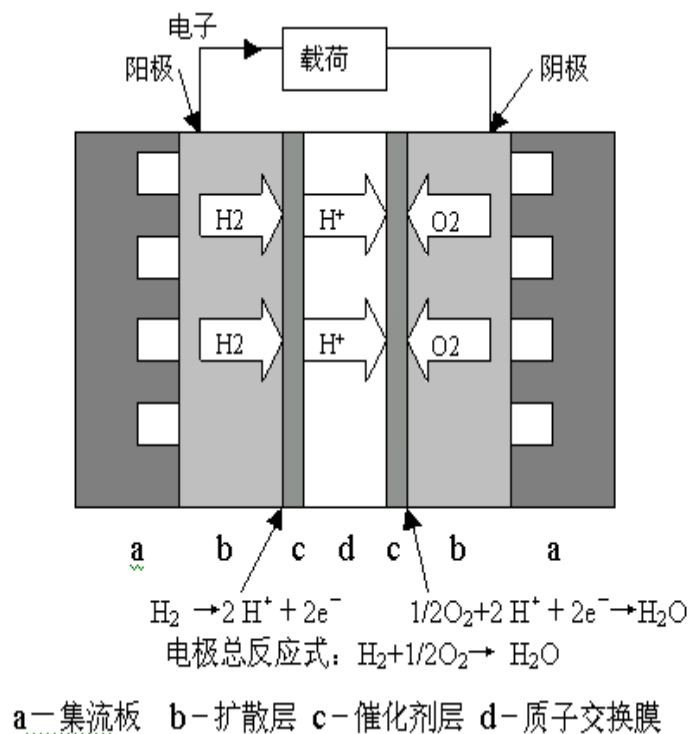
质子交换膜燃料电池由集流板、扩散层、催化层和质子交换膜组成。其单体工作原理图如 1-1 所示。首先氢气通过管道或导气板到达阳极，在阳极催化剂的作用下，1 个氢分子解离为 2 个氢离子，即质子，并释放出 2 个电子，阳极反应为：



在电池的另一端，氧气或空气通过管道或导气板到达阴极，同时，氢离子穿过电解质到达阴极，电子通过外电路也到达阴极，在阴极催化剂的作用下，氧与氢离子和电子发生

反应生成水，阴极反应为： $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$

与此同时，电子在外电路的连接下形成电流，通过适当连接可以向负载输出电能^[5]。



1.2.2 特性与优点

除了具有燃料电池所具有的共性外，质子交换膜燃料电池还有许多独特的优点，其特性如下^{[6][7]}：

- (1) 工作温度低。一般工作温度为50℃~100℃，所以具有低温下启动快的特点。
- (2) 能量转化效率高。通过氢氧化合作用，直接将化学能转化为电能，不通过热机过程，因而不受卡诺循环的限制，其能量转化为效率高达60%~70%，实际使用效率则

是普通内燃机的2~3倍。

(3) 无化学腐蚀。电介质只含湿润用水，不含腐蚀性酸或碱。

(4) 能量密度高，续驶里程长。

(5) 对燃料适应性强，可采用纯氢，也可采用转化燃料。

(6) 对瞬时载荷有良好的反应。

(7) 运行噪声低，工作可靠性高。电介质是一种固体有机膜，不怕震动，电池组无机械运动部件，工作时仅有气体和水的流动。

(8) 无污染，零排放。纯氢燃料电池的唯一排放物是纯净水（及水蒸气），没有污染物排放，是环保型能源。

(9) 维护方便。PEMFC 内部构造简单，电池模块呈现自然的“积木化”结构，使得电池组的组装和维护都非常方便；也很容易实现“免维护”设计。

(10) 燃料来源广泛。氢是世界上最多的元素，氢气来源极其广泛，是一种可再生的能源资源。可通过石油、天然气、甲醇、甲烷等进行重整制氢；也可通过电解水制氢、光解水制氢、生物制氢等方法获取氢气。再者，氢气的生产、储存、运输和使用等技术目前均已比较成熟、安全、可靠。

1.3 质子交换膜燃料电池水管理

PEMFC 的水管理目的就是维持质子交换膜和电极内的水平衡在最佳状态，既要保持膜的良好润湿，又要及时移走催化层和扩散层内多余的液态水，防止电极水淹。质子交换膜燃料电池中水的作用主要表现在以下两个方面：①阴极和阳极流道及扩散层中反应气体的流动及扩散和水的流动及扩散之间相互有影响。水的存在可能是气态也可能是液态的，气态水作为多组份扩散的成份之一，改变了氢、氧的扩散系数，对它们的流动和扩散产生影响；液态水可能在流道和扩散层中形成二相流，造成局部阻塞，使得氢、氧的流动和扩散减弱或中断，进而影响电池的工作。②质子交换膜中水的作用。电池运行过程中质子和水结合才能从阳极向阴极传输。对于 Nafino 膜，水的含量越高则离子传导能力越强，高电流密度时水从阳极向阴极传输的量增加，同时阴极反应生成的水使得阴极水的浓度更高，浓差引起水从阴极向阳极扩散；此外如果膜的两侧存在压力差或温度差，还会引起水的扩散。一般高电流密度时阳极侧水含量减少，电阻增加。如果膜失水或干枯，将导致电池不能工作。水管理对质子交换膜燃料电池性能有重要影响，缺乏有效的水管理会导致：①液态水的凝结使传质过程受阻，到达催化层反应区的反应气体量

减小,浓差极化显著增加,同时也使反应气分布不均匀;②质子交换膜脱水会导致膜电阻增加,导致高电流密度时很大的欧姆损失,质子交换膜脱水后使催化层的活性下降;③质子交换膜脱水严重会造成膜的破裂,致使 H_2 和 O_2 相互混和,甚至发生爆炸;④反应气体可能因水蒸汽的增加而稀释。PEMFC 的水管理主要涉及两个问题:保持 PEM 适当的水含量和生成液态水的管理,这通常采用加湿和排水技术来实现。PEMFC 内的水量平衡受到 PEM 的材料、温度和气体压力、气体流量、增湿条件等的共同影响。一般认为小电流、高气体流速、低湿度、高温、低压,将导致水缺乏;大电流、低气体流速、高湿度、低温、高压,将导致水过剩。

PEMFC 的运行中质子的传导需要水的存在,PEM 中水的含量下降会造成膜的电导率线性下降^[6],并导致电池性能下降。另一方面,PEMFC 在大电流工作时一旦阴极生成的水不能及时离开电极,又容易引起扩散层被水堵塞,阻碍氧化反应物气体到达催化层并造成浓差极化,从而限制了电池电压的输出^[7]。因此,保持 PEM 电池中的水平衡是提高 PEM 电池性能关键。电堆的增湿效果一方面影响电堆的输出性能,还决定电堆的稳定性和寿命。由于电池组串联,当电堆中某个单电池的膜失水而失去传导质子的能力,膜电阻增大,运行时电流流过这层单电池,同时产生大量欧姆热使临近单电池的膜相继失水,最后造成整个电堆失效。另一方面,水量过多也会影响电堆性能。电堆一般采用公共的供气通道给所有单电池供气,每层气体流速可能不均。当电堆中某单电池流道中气体流速过小不能带出过量水时,即造成水的堵塞,造成浓差极化甚至反极,导致燃料和氧化剂混在一起,在催化剂作用下可能产生燃烧或者爆炸使电堆失效^[8]。因此,实现整个电堆的水的有效供给,以及整个电堆的水的均匀性成为电堆的设计关键。

质子交换膜燃料电池的增湿技术目前主要有内增湿、外增湿和自增湿等。(1)外增湿通过外部附加设备给反应气体增湿。通常所用的外增湿包括升温增湿(又称为冒泡增湿)、渗透膜增湿和直接液态水注射增湿。(2)内增湿通过水泵将外部液态水带入电池内部,再由不同内部结构对液态水进行分配的增湿方法,通常可以通过对双极板结构设计或扩散层的设计来实现。内增湿主要有双极板内增湿和层内增湿。双极板内增湿采用一种多孔的碳板,这种碳板具有足够高的孔隙率使反应气体能够顺利达到催化层,碳极板中大量微孔,储存的水分用于质子交换膜的增湿。在电池的反应过程中生成的水将部分滞留在极板中,使极板中的储水量得以维持^[9]。UTC 公司^[10]研究了一种扩散层内增湿技术。采用一种具有亲水基体层和疏水基体层的扩散层设计,阳极扩散层和阴极扩散层都包含一个预定孔径的亲水基体层,利用亲水基层的亲水性吸水而保持膜的润湿。(3)自增湿技术。

自增湿也是通过改变指电池内部构造来实现电池增湿，它与内增湿区别在于自增湿使用电池内部生成的水来实现增湿。采用自增湿技术可以简化电堆系统，提高电堆的体积功率比和重量功率比。但增湿量有限，只能用在小功率低温型的电堆中。

日本学者 M.watnabel^[11]报道一种方法，通过利用化学镀在 PEM 中形成高度分散的催化剂 Pt 粒子。在电池反应过程中，渗入膜中的氢气和氧气在 Pt 催化作用下生成水使膜保持润湿。但是膜中的电化学反应，会降低输出电压。胡里清^[12]在阴极面采用互逆进气法来实现自增湿。实际应用中，电堆的增湿可以几种不同的增湿方法组合使用，通过它们的增湿量大小来实现增湿效果。例如，电堆的阳极一侧，为了提高氢气的利用率，阳极面的增湿量不能过大，可以采用渗透膜增湿；阴极一侧的空气流量较大，需要补充足够水量来维持阴极面的水平衡，可以采用直接液态水注射增湿。

1.4 质子交换膜燃料电池热管理

燃料电池的热平衡所要满足的要求有^[13]：

(1) 控制温度范围。要使电堆能够高效、稳定运行，须将其工作温度控制在 70℃~85℃之间，这是燃料电池的最佳工作温度范围。

(2) 匀化温度水平。电堆内部要求各部分温度基本一致，以保证其工作性能。如为提高电堆内温度分部均匀性要求进出电堆冷却水温差小于 10℃，最好小于 5℃。

(3) 控制温度极限。系统的大部分部件都要求在某个温限以下工作，因此需要控制温度极限。若电堆局部温度高于 100℃时，膜将会出现微孔，使空气系统有氢将会导致严重的安全事故。

PEMFC 热管理就是对电池内热量的生成与传递、温度场分布和冷却方式进行研究，包括如何使电池内部产生的热量排到外部、保证在时间和空间上温度均匀分布，避免过热点的出现，并且为保证电池好的总效率需要冷却循环的泵功率损失最小化，即增加热交换能力的同时使压力损失最小。

PEMFC 的热源有电化学反应生成热、欧姆热和外界辐射热，而散热方式则依赖于冷却剂的循环带走热量以及向环境的传热。电池的热平衡主要取决于冷却方式、冷却剂种类、流量等因素和电池运行工况的匹配^[14]。目前主要的冷却方式有：

(1) 冷却液循环排热 采用冷却液循环排热，要在 PEMFC 电池组内加置排热板。双极板中排热板流道的几何形状有：直流道、蛇形流场、Z 字型流道和 C 型流道以及树状网络微流道，Yahia Lasbet^[15]等对三种流道进行分析对比发现 Z 字型流道的对流热交换

系数是直流道的 2 倍,这是由于流动出现了旋流,而 C 型流道热交换系数是直流道的 6 倍,流道出现了紊流。S.M.Senn^[16]研究发现在相同的表面积和入口雷诺数下,树状网络流道的压力损失只有蛇行流道的一半且对流热交换系数也大得多,这样不仅更有益于电池的散热还可减少系统的泵损失而获得更高的总效率。单通道的蛇形流场,这种流场阻力降大。为减少冷却液压力损失,也可采用多通道蛇形流场或直流场。

循环冷却液可采用水或者水与乙二醇混合液采用水作冷却剂,则必须采用去离子水,对水的电导要求非常严格,采用水与乙二醇混合液作为冷却剂,冷却剂的电阻将增大,但冷却剂的比热容将降低,循环量增大。

(2) 空气冷却。对于瓦级尤其是百瓦级 PEMFC 电池组,可以采用空气冷却,把作为氧化剂用的空气与作为冷却用的空气分开,分别控制。

(3) 液体蒸发冷却。液体蒸发的潜热很大,非常适合用于 PEMFC 电池组的排热。中国科学院大连化学物理研究所在专利中提出一种利用液态蒸发潜热排出 PEMFC 电池组废热的方法。采用液体蒸发排热的带排热腔的双极板结构与前述用冷却液循环排热的类同,其特点是可将冷却腔的蛇行或平行沟槽流场改为多孔体流场

(4) 空冷加蒸发冷却方式。TAMO^[13]对这种方法进行了模型分析和试验研究。他们使反应气体的加湿过程和空冷加蒸发冷却在加湿器中同时完成,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。

1.5 质子交换膜数值模拟方法及现状

质子交换膜燃料电池的发展过程中,模型研究发挥着非常重要的作用。通过建立模型可以获得对电池内部传递反应过程的清晰认识,深入了解各种参数对于电池性能的影响,从而为燃料电池的结构设计和性能优化提供指导。从不同的发展阶段来看,模型由简单的一维半电池数学模型逐渐发展为复杂的三维全电池数学模型,模型所研究的电池特性也越来越复杂。随着计算流体力学(CFD)技术的发展,应用 CFD 建立数学模型的方法也日益被应用于 PEMFC 的建模,现在数值模拟的目的主要集中在发展可用于分析特定电池设计和电池材料参数对电池性能影响的数学模型。

1.5.1 一维模型

一维数学模型对 PEMFC 模拟提供了初步的基础,是发展二维、三维模型的基础,

具有计算简单等特点,然而由于维数的限制,它只能模拟简单的电池结构,膜内反应物的扩散忽略不计。早期的突出工作中包括 Bernardi 和 Verbrugge、Springer 等的工作,他们发展的模型是一维的、等温的数学模型。模型考虑了不同的物理过程,对 PEMFC 性能和水热管理进行了数值模拟。

Bernardi^[17]应用动力学和电化学方程建立反应物和生成物水通过扩散电极和催化层、聚合物膜电极中质子的移动以及催化层中电化学反应的模型,得到保持电池水平衡的最佳操作条件。其中也考虑了液态水在膜中的传递。由于一维的假设,得到了在较大的电流密度范围内无需外增湿的结论。

Springer^[18]等人考察了水蒸汽活度与 Nafion 膜水含量的关系以及水的迁移数和扩散系数与膜中水含量的关系。在此基础上建立一维模型,并指出在典型的操作条件下,水由阳极向阴极的传递量是 $0.2\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$,膜电阻随电流密度的增加而增加,采用薄的膜可降低膜电阻。得出重要结论:电极催化层厚度的非均匀分布能够增加有效传导和渗透,对电池性能产生有利的影响。

在国内,叶芳^[19]等人建立的质子交换膜燃料电池的膜和阴极反应层的一维非稳态数学模型,考虑了电化学反应和反应中传质过程,分析了膜和阴极反应层的性能。

1.5.2 二维模型

对于反应物沿流道逐渐减少和生成物的积累,或是更详细地解释反应物在支撑层中的传递,一维数学模型就显得无能为力。因此,许多研究工作组开始更为复杂的二维数学模型研究,有沿流道方向的二维纵切面方向和横切流道的二维横截面方向两种,其中前者的研究较为多见,而后者主要应用到交叉梳状流道结构的研究。

Fuller 和 Newman^[20]对膜电极组件提出了一个稳态的、准二维的数学模型用来研究燃料电池的水热管理,以及质子交换膜燃料电池中的燃料利用率。研究表明在气相和膜-电极组件之间的水的平衡吸附作用取决于温度,水、热管理是相互关联的,热传导率是电池运转的关键参数。

Dannenberg 等^[21]提出了一个 PEMFC 的沿流道的二维传热和传质模型,应用聚结体模型描述阴极的活性层。假设温度仅沿流道变化,只考虑了阴极的电极动力学,没有考虑液相水的影响,而假设阳极的电位为热力学平衡电位。模型用来计算电池的性能(即电压-电流曲线)、膜中的欧姆电阻和水的分布、沿气体通道电流的分布和温度的变化。考虑的区域包括阴极和阳极的气体通道、电极支撑层和催化层以及质子交换膜。进行了

不同进气加湿、不同反应物化学计量数和不同冷却剂导热系数的模拟研究。

Janssen^[22]提出了一个二维稳态的数学模型，模型描述了 PEMFC 中的水传输问题。使用浓溶液理论研究了水在膜中的传输以及液态和气态水在电极中的传输。液态水的传输与有效迁移系数有关，结果表明将液态水的传输包括到模型中对解释最近的试验结果是重要的，迁移系数与电池的运行工况和组成膜电极的成分有关。

Djilali^[23]等的模拟工作阐明了温度梯度的重要性，分析了以加湿燃料气和空气作为反应物的情况下整个 PEMFC 内的传输现象。模型用 Nernst 方程计算电池的热力学平衡电位，以 Butler-Volmer 方程描述电极反应的动力学。重点模拟了非等温、非等压效应。考虑了膜和电极中液态水的对流和电渗、电池中的产热和热传递以及小孔中的微水动力学(Micro-hydrodynamics, Knudsen 扩散现象)。

D.Singh^[24]等建立了一个二维模型，模拟 PEMFC 中的传递现象，考虑参数沿流道方向的变化，以确定操作条件对燃料电池性能的影响。模型可以很好地再现不同氧气摩尔分率操作下的电池极化曲线，可以定性地描述干气操作、电流密度变化、并流、错流、阳极气体回收等操作条件对于电池性能的影响。模型计算得到的液态水在阴极、阳极、膜中的流速分布沿着流道方向存在很大的梯度模拟结果与一维模型相比，一维模型显得保守些。

A.A.Kuhkovsky^[25]等基于气体浓度的连续方程、膜/碳相电位的泊松方程、塔菲尔反应动力学方程建立了电池的二维模型，考虑了气体的 Stefan-Maxwell 扩散和 Knudsen 扩散，模拟了在不同碳的导电率下气体、水的浓度和流量以及电流在气体扩散层和催化层中的二维分布。模型模拟了沿着流道方向上由于反应物的消耗引起的极限电流密度^[26]，得到了描述流道方向上燃料消耗和浓度之间的表达式，考察了燃料电池实际需要多长的反应物流道^[27]。模拟结果指出，燃料电池需要的流道长度实际只有几十厘米。

在国内，詹志刚^[28]等人使用二维、稳态、恒温 CFD 模型对 PEMFC 气体扩散场进行数值模拟，针对 PEMFC 的气场设计选择合适的流道型式、优化流道结构尺寸和扩散层结构尺寸，使催化层表面的反应气体均匀分布。对流道型式、流道截面尺寸和扩散层孔隙度与孔径等参数进行了优化设计。

张健等^[29]对交指型质子交换膜燃料电池阴极内的传质过程建立了二维稳态恒温模型并进行了数值计算。计算结果给出了合理的流场分布和氧及水蒸气分布，并讨论了燃料电池的结构参数和操作条件对电池电流密度的影响。其模拟结果与 Yi J S、Trung Van Nguyen^[30]计算的结果基本相符，电流密度随着孔隙率的增大而增大，但是增大的幅度越

来越小；电极的电流密度随着进出口压差的增大而增大，但是增大的幅度在变小，为进一步进行交指型燃料电池的研究打下了良好的基础。二维数学模型的求解计算量不大，计算结果能较好地模拟电池性能与水、热传递现象，对水、热管理的设计很有帮助。

1.5.3 三维模型

虽然一、二维数学模型对于小的单电池是有效的，它们对大规模电池的可用性，特别是在高的燃料利用率的情况下，是非常有限的。三维的数学模型由于计算的复杂性等因素，目前很少有研究人员提出三维数学模型，并进行相应的数值模拟，仅有的数值模拟工作大多数也是通过商用软件来完成的。

李茂春等^[31]人对 PEMFC 阳极建立三维、稳态、恒温 CFD 模型，模拟流场板尺寸对燃料气体(H₂)利用率及燃料电池性能的影响。针对流场沟槽的三个特征尺寸，即沟槽宽度、脊部宽度和沟槽深度，采用多种不同的尺寸组合，从而对比找出最优值。并从压力降和燃料气体(H₂)利用率考虑，减小脊部宽度有利于提高质子交换膜燃料电池性能，从而为高性能 PEM 燃料电池设计提供参考。

一个完整的 PEMFC 三维数学模型首先由 Divisek 等^[32]提出，模型只考虑了电荷、能量和质量的传输过程，他们认为水穿过膜的传输主要是通过对流过程。然而他们既没有关于该模型的计算结果，也没有提出任何实行计算的数值算法。

Dutta 等^[33]发展了一个直流道 PEMFC 的三维数学模型，研究了流体的三维分布和电流密度在质子交换膜上的二维分布。模型研究气相流动时包括流道和扩散层，即在质子交换膜和催化层中的流动看成是与扩散层一样的流动，没有很好地考虑液态水在质子膜和催化层中的流动情况。后来，Dutta 等^[34]又发展了一个相似的关于蛇型流道结构 PEMFC 的三维数学模型，通过计算估计了通道间的传质过程。结果表明：阳极和阴极通道的流动分布很大程度上受到 MEA 上质量消耗模式的影响，水的传输由电渗和扩散过程所控制，总的压力降小于普通的直流道。

Beming 等^[35]提出了一个三维综合的、非等温的、稳态 PEMFC 数学模型，模型研究了一个完整的电池，包括膜电极组件和气体扩散层，用 Darcy 定律描述了扩散层中流体的流动。除了没有考虑相变外，模型考虑了所有主要的传输现象，得到了详细的三维反应物浓度分布、电流密度、温度和液态水的流量等，模拟的重点是对电池的物理认识和基本原理的理解。为了比较交指型流道和传统直流道 PEMFC 三维的流动和电化学特性，以及他们的性能，Um 等^[36]提出了一个统一的三维数学模型。研究结果表明交指型

流道由于它的结构特性，强制混合物从电极中流过，在电极内产生了强烈的对流，致使加快了反应物到达催化层的速率，因此增大了特定电压下电池的电流密度，以及电池的极限电流密度。三维数学模型简化了催化层结构和膜中的传递过程，研究重点是流体的分布，计算量大。

1.6 本文工作

质子交换膜燃料电池的水热管理对电池的性能优化和耐久性的提高具有重要意义。电池的操作条件对电池性能产生影响，同时对电池温度分布也有很大的影响，了解电池内温度分布规律对电池的水热管理设计非常重要。

本文主要是在目前国内外关于燃料电池水热管理模型研究的基础上，采用 **Fluent** 模拟软件，以直流道燃料电池和带冷却通道的燃料电池为研究对象，从电池性能和温度分布的角度，进行 **PEM** 燃料电池的热模拟计算并提出优化方案：

- 1、对直流道质子交换膜燃料电池进行模拟，分析电池内的温度分布。
- 2、模拟直流道质子交换膜燃料电池在不同加湿气体浓度下和不同孔隙率下的性能及温度分布情况。
- 3、对质子交换膜燃料电池进行有效的热管理，建立带冷却通道直流道质子交换膜燃料电池模型，通过改变冷却水流速，冷却水入口温度，冷却水流向等因素分析对质子交换膜燃料电池的冷却效果。

第二章 质子交换膜燃料电池的数学模型

质子交换膜燃料电池是一个复杂三维的多相、多尺度、动态的复杂系统。同时燃料电池中流体的流动、多孔介质中的气体扩散、水的相变、水在质子交换膜中的传递以及催化层中的电化学反应同时存在并且相互耦合。因此，要做好燃料电池的气场设计和水热管理、提高燃料电池的性能，建立一个全面描述质子交换膜燃料电池工作过程的数学模型是非常重要的。下面分别介绍燃料电池中的流场分析模型、电化学反应模型、水传递模型^{[37][38][39][40]}。

2.1 流场分析模型

流场分析所依据的控制方程包括质量守恒方程、动量守恒方程、能量守恒方程和组分守恒方程。

2.1.1 质量守恒方程

在假设流体为连续介质和低速流条件下，连续方程为

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho)}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon\rho U) = S_m \quad (2-1)$$

左边第一项为非稳态项，左边第二项为对流项，右边项为质量源项。其中 ρ 、 ε 、 U 、 S_m 依次为密度、孔隙率、速度矢量、质量源项，其中 S_m 根据不同的计算域，对其进行分别求解。对于阴极和阳极的流道与扩散层， S_m 均为 0；而对于阴极和阳极催化层 S_m 表示为：

$$S_m = S_{H_2} = -\frac{M_{H_2} \times i_{an}}{2F} \quad (2-2)$$

$$S_m = S_{H_2O} + S_{O_2} = \frac{M_{H_2O} \times i_{cat}}{2F} - \frac{M_{O_2} \times i_{cat}}{4F} \quad (2-3)$$

式中： M_{H_2} 、 M_{O_2} 、 M_{H_2O} 分别为 H_2 、 O_2 、 H_2O 的摩尔质量，其值分别为：2g/mol、16g/mol、18g/mol； i_{an} 、 i_{cat} 分别为阳极和阴极的电流密度； F 为法拉第常数(96487C/mol)。

根据法拉第定理推出电流与反应气体消耗的关系，得出下面的质量源项求解公式：

$$S_{H_2} = \frac{M_{H_2} \times i_a}{2F} dV \quad (2-4)$$

$$S_{O_2} = \frac{M_{O_2} \times i_c}{4F} dV \quad (2-5)$$

$$S_{H_2O} = \frac{M_{H_2O} \times i_c}{2F} dV - r_w dV \quad (2-6)$$

式中水的源项包含了相变引起的水质量变化。

2.1.2 动量守恒方程

对于牛顿流体，考虑了切应力和正应力，应用斯托克斯粘性定律推出动量方程的形式为

$$\nabla \cdot (\varepsilon \rho U U) = -\varepsilon \nabla p + \nabla \cdot (\varepsilon \mu_{eff} \nabla U) + S_U \quad (2-7)$$

p 为流体的压力； μ_{eff} 为流体的有效粘性系数； S_U 为动量方程的源项。在流道中 S_U 为零，方程转化为普通的 Navier-Stokes 方程。在扩散层和催化层的多孔电极中，由于流速慢梯度小，故不考虑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，其动量源项为：

$$S_U = -\frac{\mu_{eff} \varepsilon^2 U}{k} \quad (2-8)$$

式中， k 为多孔介质的气相渗透率。该项代表多孔介质中流体对固体表面所施加的曳力。

2.1.3 能量守恒方程

因为温度涉及到双极板、流道和多孔电极(扩散层、催化层和膜)，电池的温度分布求解是一个对流—导热综合的热传递问题。在双极板中速度为零，热量的传递只考虑导热过程；在通道内，既有对流又有导热的热量传递过程；而在多孔电极，其热量传递过程比较复杂，在气体扩散层，热量通过扩散和流体中的局部对流，以及多孔碳纸固体基质中的热传导来传递。对于这样的多孔介质，不考虑粘性耗散所产生的热量，分别对流体和固相中的能量方程进行平均，并将它们相加得到多孔介质中的能量方程。同样，应用此方法来建立催化层和膜中的能量方程。因此，应用统一的热量传递方程描述整个计算域内的温度分布，能量守恒方程如下：

$$\nabla \cdot (\lambda_{eff} \nabla T) = \nabla \cdot (\varepsilon \rho C_p U T) + S_h \quad (2-9)$$

Fluent 中的能量源项考虑了欧姆热、化学反应热、相变时的放热或吸热以及活化极化和浓差极化产生的热量。

$$S_h = I^2 R_{ohm} + h_{reaction} + h R_{an,cat} + h_{phase} \quad (2-10)$$

式中， λ_{eff} 为有效导热系数； C_p 为等压比热； S_h 为由于电化学反应的不可逆热； I 为

电流密度； R_{ohm} 为电阻率； h_{phase} 为水的相变速率； $R_{an,cat}$ 为分别为阳极和阴极的体积交换电流密度； η 为活化过电位与浓差过电位之和。

2.1.4 组分守恒方程

在有速度场 U 存在的情况下，各化学组分的流量由对流流量和扩散流量两部分组成，对于参与化学反应的化学组分 (H_2 , O_2 , H_2O)，通用传递方程可表示为：

$$\nabla \cdot (\varepsilon \rho U Y_i) = \nabla \cdot (\rho D_{i,eff} \nabla Y_i) + S_k \quad (2-11)$$

式中，等式右边的第一项为扩散流量，由 Fick 定律描述。 Y 为组分 i 的质量分数， S_k 为化学组成在催化层中发生电化学反应的组分源项，可由下式确定：

$$S_k = \frac{s}{nF} R_{an,cat} \quad (2-12)$$

式中， $D_{i,eff}$ 为气体混合物中的组分 i 在多孔介质中的有效扩散系数； n 为组份 k 反应的得失电子数； s 为反应的化学计量系数。

H_2 , O_2 , H_2O 的组分源项分别表示为：

$$S_{H_2} = -\frac{1}{2F} R_{an} \quad (2-13)$$

$$S_{O_2} = \frac{1}{4F} R_{cat} \quad (2-14)$$

$$S_{H_2O} = -\frac{1}{2F} R_{cat} \quad (2-15)$$

2.2 电化学模型

电化学模型主要解决的是阳极氢气氧化速率和阴极氧气还原速率。计算中，将这些电化学反应过程当作发生在膜两侧的阴阳催化层上的非均匀消耗处理的。反应的驱动力是由固相电位和膜相电位之间的表面过电位决定的，因此，通过求解两相过电位平衡方程求解电化学反应，即用方程 (2-16) 来求解固相导体（如集流板和扩散层）中电子的传导，方程 (2-17) 来求解膜中质子的传导。

$$\nabla \cdot (\sigma_{sol} \nabla \phi_{sol}) + R_{sol} = 0 \quad (2-16)$$

$$\nabla \cdot (\sigma_{mem} \nabla \phi_{mem}) + R_{mem} = 0 \quad (2-17)$$

其中， σ 是电导率 ($1/ohm \cdot m$)， ϕ 是电势 (volts)， R 是体传递电流 (A/m^3)。

图 2-1 给出了用于计算 ϕ_{sol} 和 ϕ_{mem} 的外部边界条件。

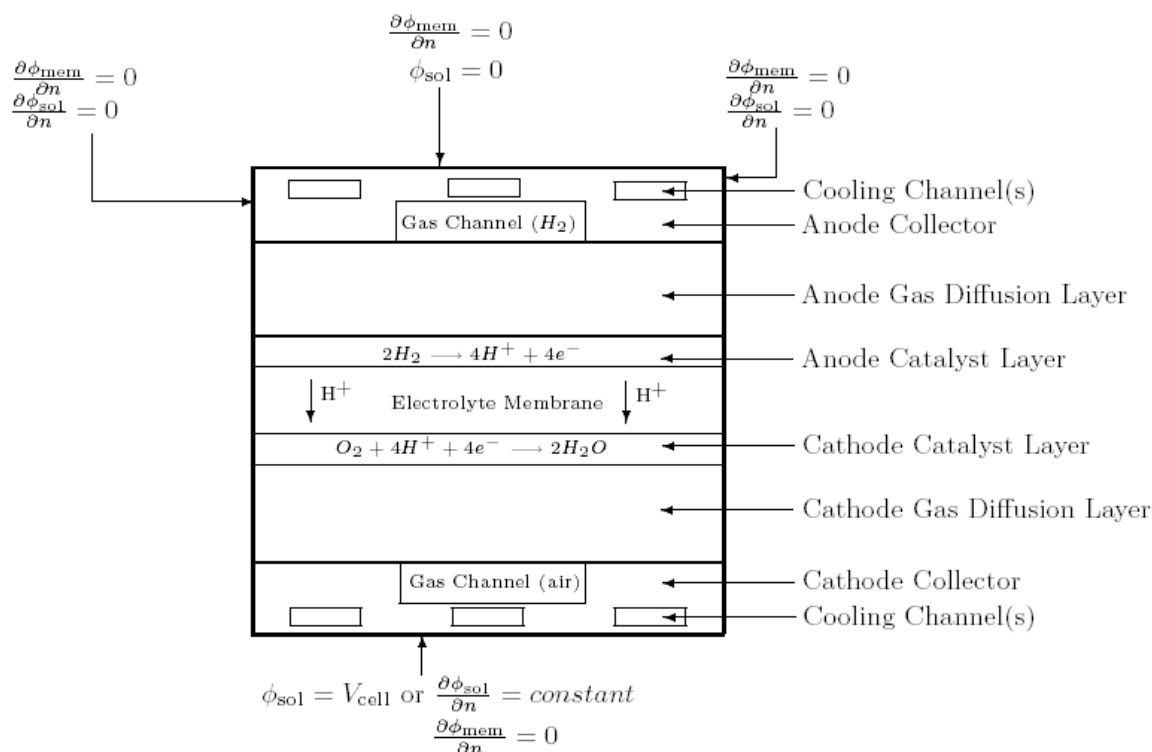


图 2-1 PEM 模块中燃料电池的边界定义

在模型中有两类外部边界条件，一类有电子电流通过，另一类没有电流通过。由于没有质子电流通过任何外部边界离开燃料电池，因此在所有外部边界上的膜相电势 ϕ_{mem} 为 0。而对于固相电势 ϕ_{sol} ，在阴阳极与外电路的接触处的外部边界上不为 0，并且只有在这些接触处才有燃料电池产生的电子电流通过，在其他所有外部边界上固相电势 ϕ_{sol} 均为 0。

对于外部接触边界，计算中要给 ϕ_{sol} 具体的值。如果阳极侧设定为 0，阴极侧的电池电压就要设置为正值。也可以在阴阳极设置具体的电流值作为边界条件。

传递电流或者方程 (2-16) 和 (2-17) 中的源项只在催化层内部才不为 0，计算如下：

对于固相，在阳极侧有 $R_{sol} = -R_{an} (< 0)$ ，在阴极侧有 $R_{sol} = +R_{cat} (> 0)$

对于膜相，在阳极侧有 $R_{mem} = +R_{an} (> 0)$ ，在阴极侧有 $R_{mem} = -R_{cat} (< 0)$

方程 (2-16) 和 (2-17) 中的源项也称为交换电流密度 (A/m^3)，它的通常定义为：

$$R_{an} = j_{an}^{ref} \left(\frac{[H_2]}{[H_2]_{ref}} \right)^{\gamma_{an}} (e^{\alpha_{an} F \eta_{an} / RT} - e^{-\alpha_{cat} F \eta_{an} / RT}) \quad (2-18)$$

$$R_{cat} = j_{cat}^{ref} \left(\frac{[O_2]}{[O_2]_{ref}} \right)^{\gamma_{cat}} \left(-e^{+\alpha_{an} F \eta_{cat} / RT} + e^{-\alpha_{cat} F \eta_{cat} / RT} \right) \quad (2-19)$$

其中, j_{ref} 是体参考交换电流密度 (A/m^3), $[O_2]$ 和 $[O_2]_{ref}$ 是局部物质浓度和参考值 ($kgmol/m^3$), γ 是无量纲浓度比率, α 是传递系数, F 法拉第常数 ($9.65 \times 10^7 C/kgmol$)。

以上方程都是 Butler-Volmer 函数的通用公式。

本文中用 Butler-Volmer 方程来求解催化层中的电流传输。电化学反应的速度是由局部过电位也就是活化过电位 η 决定的, 即固相 ϕ_{sol} 和膜相电势 ϕ_{mem} 的差值。阳极到阴极的电势可以用固相电势、膜相电势及开路电路减去开路电压 V_{OC} 来表示:

$$\eta_{an} = \phi_{sol} - \phi_{mem} \quad (2-20)$$

$$\eta_{cat} = \phi_{sol} - \phi_{mem} - V_{OC} \quad (2-21)$$

2.3 燃料电池动力学

前面是单纯从热力学角度出发计算得到的电池平衡工作电压, 只有当电池是快速反应或者电流密度很小时电池反应才能处于平衡状态或准平衡状态。在实际电池中, 电池中有电流流过时, 电极电位会偏离平衡电位, 这种现象称为电极极化, 实际电位与平衡电位的电位差称为过电位(over-potential)

电池的过电位主要包括: (1)活化过电位 ΔV_{act} ; (2)欧姆过电位 ΔV_{ohm} ; (3)浓差过电位 ΔV_{trans} 。其中为 E_{oc} 为电池的开路电压。考虑这些过电位, 电池的工作电压为

$$V = E_{oc} - \Delta V_{ohm} - \Delta V_{act} - \Delta V_{trans} \quad (2-22)$$

2.3.1 开路电压

开路电压为电池处于断路状态即电流为零时的电压。当一个电化学反应没有电流流过时, 应该是处于平衡状态, 那么其电位应该等于平衡电压, 即能斯特电压。但是燃料电池的开路电压一般都比平衡电压要低, 对于高温燃料电池, 开路电压与平衡电压差别并不是太大, 然而对于低温电池, 开路电压往往比平衡电压低 0.2V 左右。这一方面是因为氧气在电极材料上的交换电流密度非常小, 往往小于某些杂质的交换电流密度, 所以在电极上建立的电位往往不是氧化还原反应的平衡电位, 而是受到杂质反应的影响, 建立起了一个杂质与氧气共同的稳定电位^[41], 所以与能斯特电压不相同。

另一方面, 电池中存在反应物的透过电解质的从阳极到阴极的渗透, 这样即使外部电路处于开路状态, 电池也有内部电流的存在, 而使电池处于非平衡状态。例如

PEMFC 中存在氢气分子从阳极透过电解质往阴极方向的扩散，即使处在开路状态，也在消耗氢气。这个氢气的消耗量虽然很小，但是却对开路电压造成很大影响。

2.3.2 活化过电位

活化过电位是由于电极表面的电化学反应受到动力学控制而产生的。与一般的化学反应相似，电化学反应也需要克服反应的活化能，即：电池在通以一定电流时，电池实际电位偏离平衡电位。Tafel 从试验中发现，工作电流处于一定范围时，电极活化过电位与电流之间呈现半对数关系，也即塔菲尔公式^[42]

$$\Delta V_{act} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) = a + b \ln i \quad (2-23)$$

式中， α 为电荷传递系数， i_0 为交换电流密度， i 为电流密度， a 和 b 为系数， b 也称为塔菲尔系数。

电荷传递系数 α 代表了改变化学反应速度所用电能的比率，其值介于 0 与 1 之间，与电极材料有关。氢电极反应对很多电极材料基本都是 0.5，氧电极反应则变化较大，一般介于 0.1 和 0.5 之间。交换电流密度 i_0 代表了处于平衡状态时电极反应的氧化还原的可逆电流密度，其值大小表明电极反应进行的难易程度。交换电流密度越小，电极反应越容易受到电化极化控制。塔菲尔系数 b 反映了活化极化程度，其值越大，表明活化极化越明显。

塔菲尔公式只是一个半经验公式，不能描述电流密度较小的区域中活化过电位随电流密度迅速增大的情况。而基于过渡态理论的巴特勒-沃尔玛(Butler-Volmer)公式 2-17^[43]可以很好地描述电极过程的电化极化

$$i = i_1 - i_2 = nFk_c c_O^* \exp \left(\frac{anF}{RT} \eta \right) - nFk_a c_R^* \exp \left(-\frac{(1-a)nF}{RT} \eta \right) \quad (2-24)$$

式中， i 为外电流密度， i_1 和 i_2 分别为阴极反应中的正、逆向反应电流密度， k_c 和 k_a 为正、逆向反应速率常数， c_O^* 和 c_R^* 为氧化态和还原态在电极表面的浓度。

当电极反应处于平衡状态时，即 $i_1 = i_2$ ，外电流和过电位都为零，即

$$i_1 = nFk_c c_O^* = i_2 = nFk_a c_R^* = i_0 \quad (2-25)$$

式 2-17 简化为

$$i = i_0 \left\{ \exp \left(\frac{anF}{RT} \eta \right) - \exp \left[-\frac{(1-a)nF}{RT} \eta \right] \right\} \quad (2-26)$$

当电极反应的外部电流密度较大时，有 $i_1 \gg i_2$ ，这时可以忽略反向电流的影响，略去上式的第二项，再取对数

$$V = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (2-27)$$

即塔菲尔方程。

当电极反应的外部电流较小时，正逆向电流密度比较接近，式 2-19 中两项都不能忽略，利用泰勒级数进行展开

$$i = i_0 \left\{ 1 + \frac{\alpha nF}{RT} V + \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha nF}{RT} V \right)^2 + \dots - 1 + \frac{(1-\alpha)nF}{RT} V - \frac{1}{2} \left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} V \right]^2 + \dots \right\} \quad (2-28)$$

电流密度较小，过电位也较小，可以忽略高次项，上式简化为

$$i = \frac{nFV}{RT} i_0 \quad (2-29)$$

变形得到

$$V = \frac{RT}{nF i_0} i \quad (2-30)$$

2.3.3 欧姆过电位

欧姆过电位是由于电极、集流板等电池组件的电阻以及电解质的离子电阻引起的电压降，其值的大小可以用欧姆定律来计算

$$\Delta V_{ohm} = iR \quad (2-31)$$

式中， i 为流过电池的电流密度， A/cm^2 ， R 为电池的面电阻， $\Omega \cdot cm^2$ 。

大多数燃料电池的欧姆过电位主要是由于电解质的离子阻抗引起的，降低电解质阻抗的方法可以是减小电解质的厚度或提高电解质的离子电导率。但是，降低电解质的厚度有一定的限制，电解质需要有足够的厚度以保持强度。

2.3.4 浓差过电位

在燃料电池中，反应物在电极催化剂活性点上消耗，生成反应产物，反应物要从流体本体中传递到催化剂表面，产物要从催化剂表面传递到流体中去，这必然会导致电池中的物质浓度梯度，就会使电池因为物质传递的浓差而产生过电位。以下几个过程会导致浓差过电位的产生：

(1) 反应物和产物在多孔介质中的传递；

- (2) 反应物和产物在电解质中的溶解与解析过程;
- (3) 反应物和产物在催化剂活性点与本体之间的扩散过程
- 扩散电流的大小可用 Fick 第一定律来描述

$$i = \frac{nFD(c_0 - c^*)}{\delta} \quad (2-32)$$

式中, i 为扩散电流密度, D 为扩散系数, c_0 和 c^* 分别为反应物在流体本体中的浓度以及催化剂表面的浓度, δ 为扩散层的厚度。

如果扩散过程慢到使反应物在催化剂表面的浓度为零时, 反应电流密度无法继续增大, 电流达到最大值 i_L , 称作极限电流密度

$$i_L = \frac{nFDc_0}{\delta} \quad (2-33)$$

两式相比, 可以得到在某一电流密度下电极表面的反应物浓度

$$c^* = \left(1 - \frac{i}{i_L}\right)c_0 \quad (2-34)$$

根据能斯特方程, 存在浓差极化时的浓差过电位为

$$V_{trans} = E^\ominus - E = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{c_0}{c^*}\right) = -\frac{RT}{nF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad (2-35)$$

但是, 该理论公式不能描述反应物为混合物的燃料电池。此外, 对于低温燃料电池, 如 PEMFC, 没有考虑水的排出, 不能很好地描述浓差过电位。鉴于此, 一些文献采用半经验公式拟合浓差过电位, 如 Kim 等^[44]的指数校正关系式

$$V_{trans} = m \exp(ni) \quad (2-36)$$

m 和 n 为校正系数

2.4 物质属性

以下为气体过量系数和相对湿度的计算方法:

1. O₂ 和 H₂ 的化学计量数

设置阴阳极气体流道入口的质量流量时, H₂ 和 O₂ 的化学计量数是值得注意的问题。它是由供给流量与需求流量的比值决定的, 而需求流量是根据目标获取的电流密度计算得来的。如下:

$$\varepsilon_{H_2} = \frac{m_{H_2}^{in}}{m_{H_2}^r} \quad (2-37)$$

其中, $m_{H_2}^r$ 是由目标电流密度计算而来的氢气消耗率, 计算如下:

$$m_{H_2}^r = \frac{M_{H_2}}{2F} I_{ref} \cdot A_{mem} \quad (2-38)$$

其中, A_{mem} 是膜面积; F 是法拉第常数; 而 $m_{H_2}^{in}$ 是阳极入口的气体质量流量, 可以由总流量和入口处的 H_2 质量分数计算得来:

$$m_{H_2}^{in} = m_{anode}^{in} \cdot y_{H_2}^{in} \quad (2-39)$$

相似地, 对于 O_2 , 可以得出

$$\varepsilon_{O_2} = \frac{m_{cathode}^{in} \cdot y_{O_2}^{in}}{\frac{M_{O_2}}{4F} I_{ref} \cdot A_{mem}} \quad (2-40)$$

2. 相对湿度 (RH) 的计算

RH 定义如下:

$$RH = \frac{x_{H_2O} P}{P_{sat}(T)} \quad (2-41)$$

其中 x_{H_2O} 是入口处水蒸汽的摩尔分数; P_{sat} 是仅由温度决定的水蒸汽饱和压力; P 是入口的绝对压力值。

摩尔分数 (x_i) 和质量分数 (y_i) 之间的关系如下:

$$x_i = \frac{M}{M_i} y_i \quad (2-42)$$

其中 M_i 是第 i 种物质的分子量; 而 M 是平均分子量, 计算如下:

$$M = \sum x_i M_i = \frac{1}{\sum y_i / M_i} \quad (2-43)$$

2.5 水传递模型

水在质子交换膜内的传递方式有三种: 电迁移、压力迁移和浓差扩散。其中电迁移是指由于质子从阳极传递到阴极时带走的水量; 压力迁移是指膜两侧压力差的作用下从压力高的一侧传递到压力低的一侧的水量; 浓差扩散是指在膜两侧浓度差的作用下从浓

度高的一侧传递到浓度低的一侧的水量。

2.5.1 电迁移

质子交换膜中电迁移水的通量为：

$$N_{w,y,e} = n_d \frac{I}{F} \quad (2-29)$$

式中 I 为电流， $n_d = \frac{2.5\lambda}{22}$ 为电迁移系数，即每个质子传递携带的水分子数； λ 为每

个磺酸基团所含水分子个数，它与水的饱和度 α 之间的关系为：

$$\lambda = 0.043 + 17.81\alpha - 39.85\alpha^2 + 36.0\alpha^3 \quad \alpha < 1$$

$$\lambda = 14.0 + 1.4(\alpha - 1) \quad 1 \leq \alpha \leq 3$$

$$\lambda = 16.8 \quad \alpha \geq 3$$

其中水的活度 α 为： $\alpha = \frac{P_{wv}}{P_{sat}(T)} + 2s$ ，式中 P_{wv} 为水蒸气的压力， $P_{sat}(T)$ 为温度 T

下的饱和压力， s 为液态水的饱和度。

膜的质子传导率可表示为：

$$\sigma_m = (0.514\lambda - 0.326) \exp\left[1268\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (2-30)$$

2.5.2 压力迁移

质子交换膜中压力迁移水的通量为：

$$N_{w,y,e} = D_p \frac{dp}{dy} \quad (2-31)$$

式中 D_p 为压力迁移系数，若膜内压力变化为线性，则 $\frac{dp}{dy} = \frac{p_c - p_a}{\delta_m}$ ，其中 p_c 和 p_a

分别为阴极和阳极的压力， δ_m 为质子交换膜的厚度。

2.5.3 浓差扩散

质子交换膜中浓差扩散水通量为：

$$J_{w,y,e} = -D_m \frac{\partial c}{\partial y} \quad (2-32)$$

式中 c 为浓度， $D_m = D_l \exp\left[2416\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right]$ 为水在质子交换膜中的扩散系数，其中，

$$D_\lambda = 10^{-10} \quad \lambda < 2$$

$$D_{\lambda} = 10^{-10} \times [1 + 2(\lambda - 2)] \quad 2 \leq \lambda \leq 3$$

$$D_{\lambda} = 10^{-10} \times [3 - 1.67(\lambda - 3)] \quad 3 < \lambda < 4.5$$

$$D_{\lambda} = 1.25 \times 10^{-10} \quad \lambda \geq 4.5$$

2.6 本章小结

本章全面描述了本文模拟计算中所需要的质子交换膜燃料电池的数学模型，基本模型包括：流场分析模型、电化学反应模型、膜中水的传递模型，本章是进行后续工作的理论基础。

第三章 直流道燃料电池的模拟计算

为方便分析，本章首先对直流道燃料电池进行热模拟分析。运用现有的流体计算软件 Fluent 中的 PEM 模块进行计算，主要从膜内的温度分布情况来研究探讨发生电化学反应时，燃料电池内部的温度分布，以采取有效的措施使温度分布更均匀，提高电池工作的稳定性。

3.1 几何模型及参数

根据研究需要，建立了一个长 50mm，宽 10mm，高 4.46mm 的包含 5 个直流道的单电池模型，模型包括了集流板、阴阳极气体流道、扩散层、催化层以及质子交换膜。模型如图 3-1 所示，模型尺寸及网格划分见表 3-1，计算机模拟的主要参数见表 3-2：

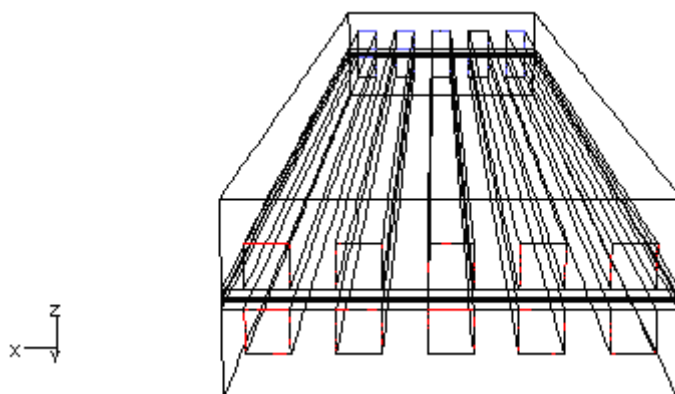


图 3-1 直流道质子交换膜燃料电池模型

表 3-1 模型结构尺寸及网格划分

	长 (mm) / 划分段数	宽 (mm) / 划分段数	高 (mm) / 划分段数
质子交换膜	50/100	10/20	0.05/5
催化层	50/100	10/20	0.005/5
扩散层	50/100	10/20	0.2/5
流道	50/100	1/10	1/10
集流板	50/100	10/20	2/20

表 3-2 计算机模拟主要参数

参数名称	数值
操作压力 (atm)	1
出口背压 (atm)	0
电池工作温度(°C)	80
接触电阻($\text{ohm}\cdot\text{m}^2$)	2E-6
集流板有效电导率[$1/(\text{ohm}\cdot\text{m})$]	8.3E+4
集流板热导率[$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]	85.5

集流板定压比热[J/(kg·K)]	691
集流板密度(kg/m ³)	1880
扩散层有效电导率[1/(ohm·m)]	1000
开路电压(V)	1.05
阳极交换电流密度(A/m ³)	2E+9
阴极交换电流密度(A/m ³)	1E+5
阳极浓度指数	0.5
阴极浓度指数	1
阳极交换系数	1
阴极交换系数	1.25
扩散层孔隙率	0.5
扩散层热导率[W/(m·K)]	1.6
扩散层定压比热[J/(kg·K)]	710
扩散层密度(kg/m ³)	440
膜热导率[W/(m·K)]	2
膜定压比热[J/(kg·K)]	2000
膜质子传导系数	1
膜质子传导指数	1
膜密度(kg/m ³)	1980
膜摩尔质量(kg/kmol)	1100
催化层的比表面积(1/m)	2E+5
催化层有效电导率[1/(ohm·m)]	1000
催化层的孔隙率	0.475
催化层的热导率[W/(m·K)]	8
催化层的定压比热[J/(kg·K)]	710
催化层密度(kg/m ³)	2010

用 Fluent 中的 PEM 模块模拟是建立在一定假设基础上的, 本文在传热传质的数值模拟中应用了以下假设:

- (1) 燃料电池在稳态条件下运行;
- (2) 流道中气体的流动为层流;
- (3) 反应气体为理想气体, 并且为不可压缩气体;

- (4) 气体扩散层，催化层和质子交换膜均为均质和各向同性的多孔介质；
- (5) 燃料为纯氢，阴极为纯氧；
- (6) 膜对于反应气而言不可渗透，膜仅仅为一个导热的固体区；
- (7) 在整个反应区，为均匀消耗和均匀放热；
- (8) 电池结构中只考虑扩散层和集流板的接触电阻。

模拟中水以蒸汽的形式存在，不考虑相变。全部计算都是在气体未加湿的情况下进行的。

3.2 燃料电池内部的温度分布特性

由于质子交换膜燃料电池的高温区域发生在膜电极上，固体区域的导热系数远大于气体和多孔介质的导热系数，因此集流板上的温差很小，而在膜平面上存在较大的温差分布，因此主要考虑膜中的温度分布情况，并且质子交换膜又是燃料电池长期稳定工作的关键部位，过高的局部温度会造成局部击穿而发生爆炸。因此，对燃料电池的热模拟，主要针对膜中的分布均匀性进行分析。

根据以上分析及相关参数和假设，计算了操作压力为 1atm，操作温度为 353.15K 时，阴极为纯氧，不加湿时，不同工作电压下电池内部的温度分布。

3.2.1 工作电压为 0.1v

当工作电压为 0.1v，对应的电流密度为 $1.6\text{A}/\text{cm}^2$ 时，电池内部温度变化范围为 $\text{min}352.98\text{K}$ ， $\text{max}363.58\text{K}$ ，输出的图形如下：

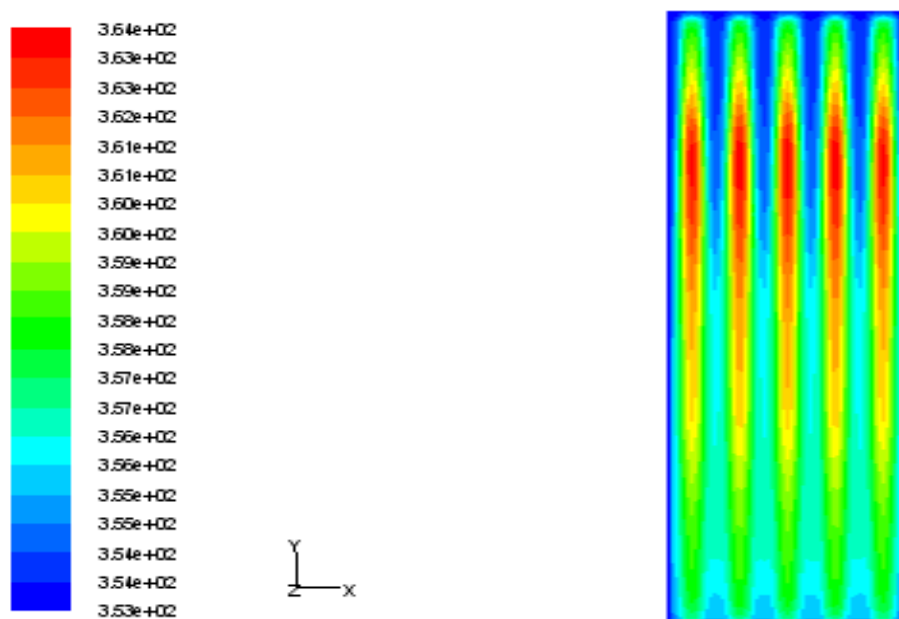


图 3-2 膜中心平面温度变化图 (0.1v)

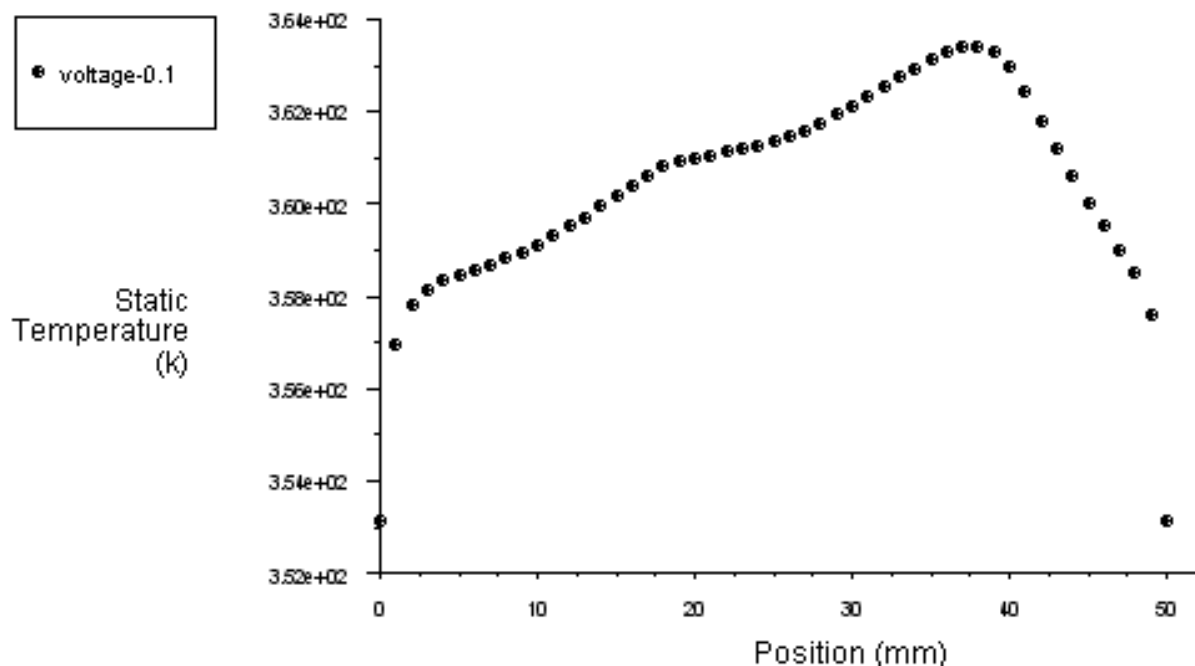


图 3-3 沿流道方向膜中心温度变化图 (0.1v)

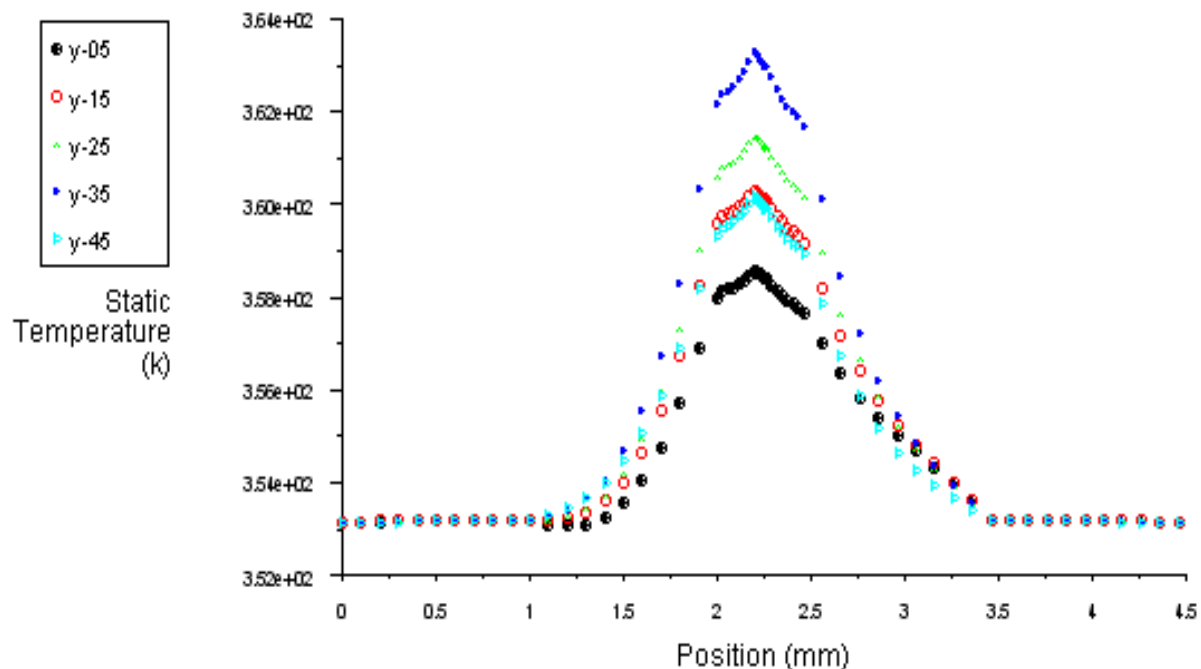


图 3-4 横贯电极方向温度变化 (0.1v)

由图 3-2 到 3-4 可以看出，在工作电压为 0.1v，电流密度为 $1.6\text{A}/\text{cm}^2$ 时，膜中心平面温度变化范围为 352.98~363.58K，温差为 10.6K，可见，在高电流密度下，电池内的温差很大，温度分布很不均匀，要对燃料电池进行有效的热管理，使燃料电池内部温差缩小，提高电池工作的可靠性，就必须对高电流密度下的电池进行散热，减小温差。

3.2.2 工作电压为 0.3v

当工作电压为 0.3v，对应的电流密度为 $1.19\text{A}/\text{cm}^2$ 时，电池内部温度变化范围为 $\text{min}353.03\text{K}$ ， $\text{max}358.24\text{K}$ ，输出的图形如下：

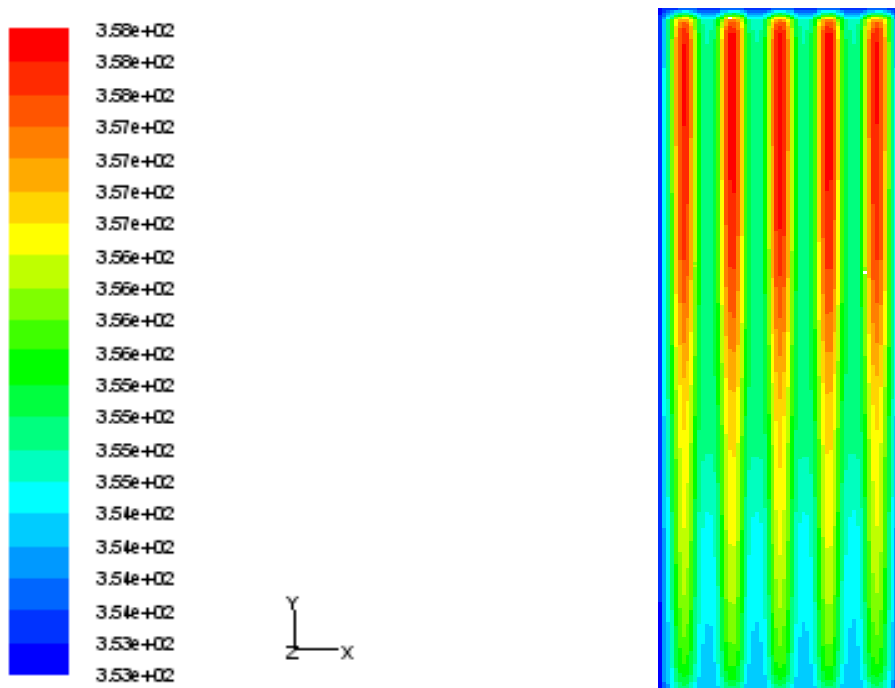


图 3-5 膜中心平面温度变化图 (0.3v)

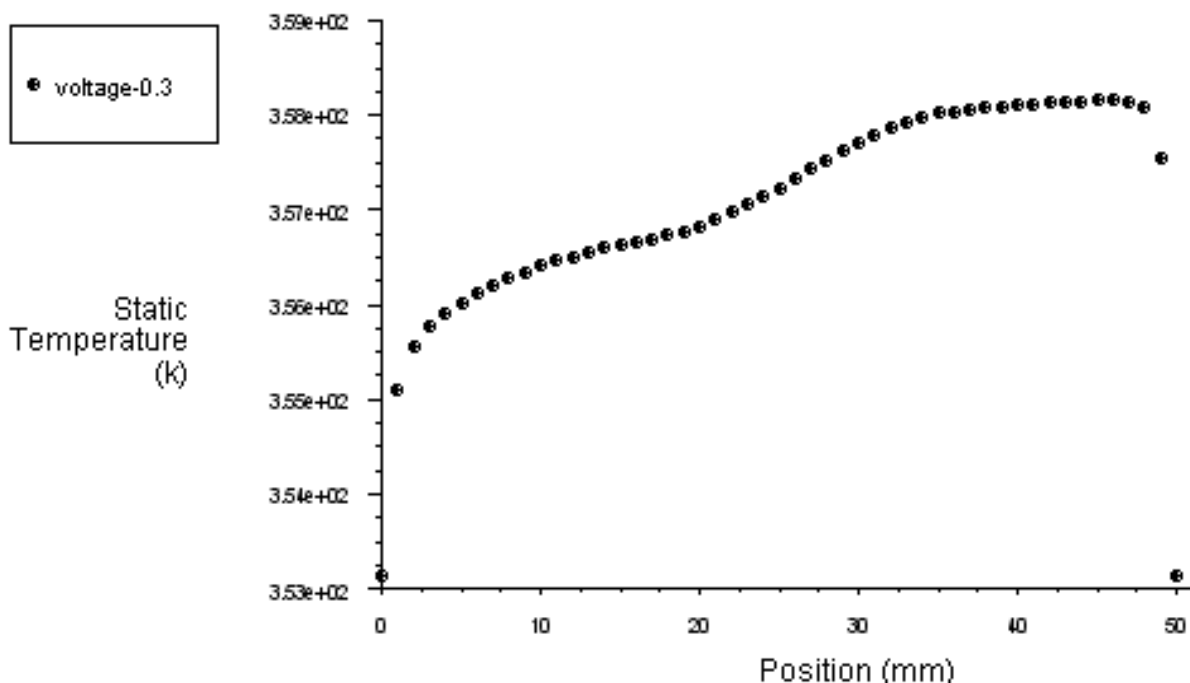


图 3-6 沿流道方向膜中心温度变化图 (0.3v)

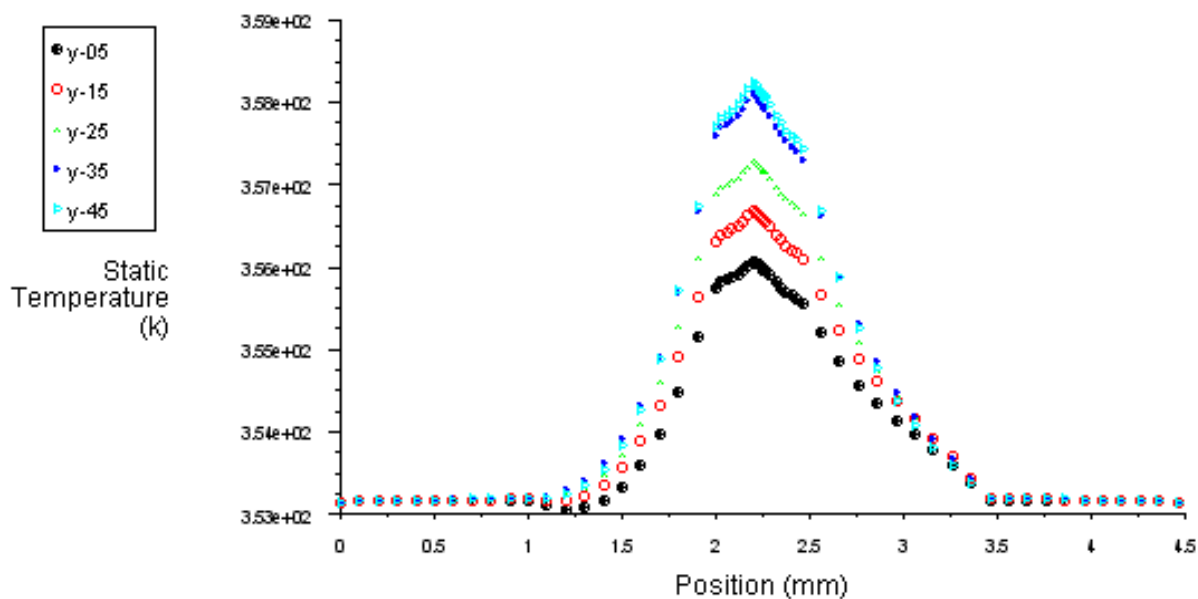


图 3-7 横贯电极方向温度变化 (0.3v)

由图 3-5 到 3-7 可以看出，在工作电压为 0.3v，电流密度为 $1.19\text{A}/\text{cm}^2$ 时，膜中心平面温度变化范围为 $353.03\sim 358.24\text{K}$ ，温差为 5.21K ，可见，在较高电流密度下，电池内的温差虽然比 0.1v 工作电压时有所缩小，但还是较大，温度分布比 0.1v 工作电压下好一些，但仍不太均匀，对较高电流密度下的电池，都应该进行必要的散热和冷却，减小温差，以提高电池工作的可靠性。

3.2.3 工作电压为 0.5v

当工作电压为 0.5v，对应的电流密度为 $0.37\text{A}/\text{cm}^2$ 时，电池内部温度变化范围为 $\text{min}353.12\text{K}$ ， $\text{max}354.72\text{K}$ ，输出的图形如下：

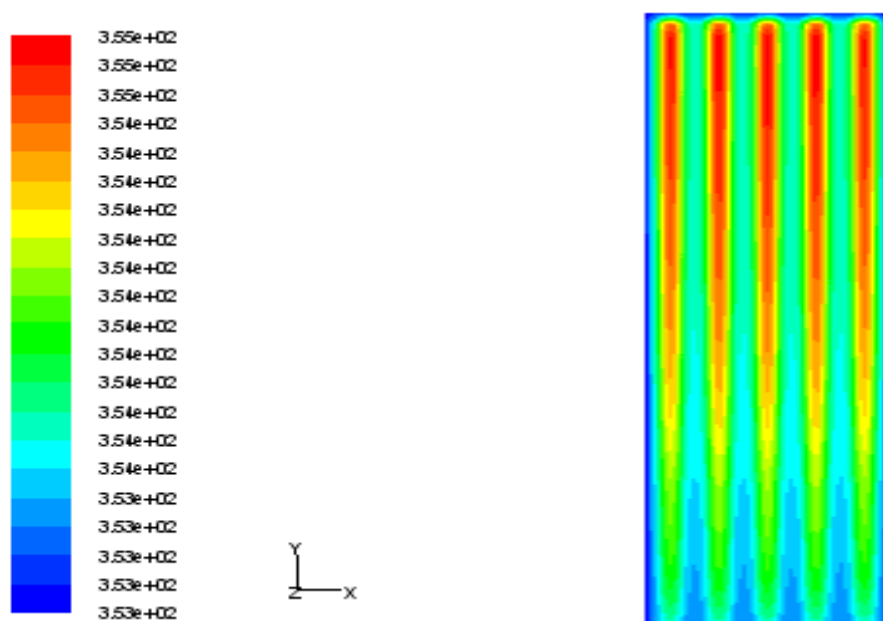


图 3-8 膜中心平面温度变化图 (0.5v)

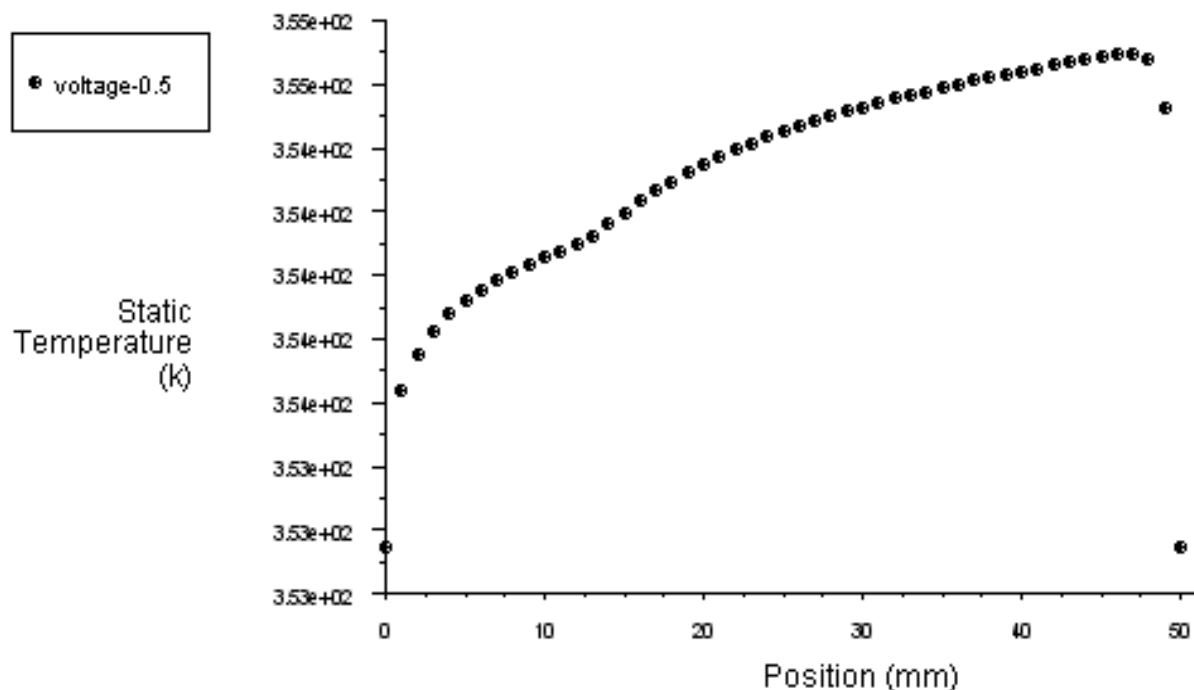


图 3-9 沿流道方向膜中心温度变化图 (0.5v)

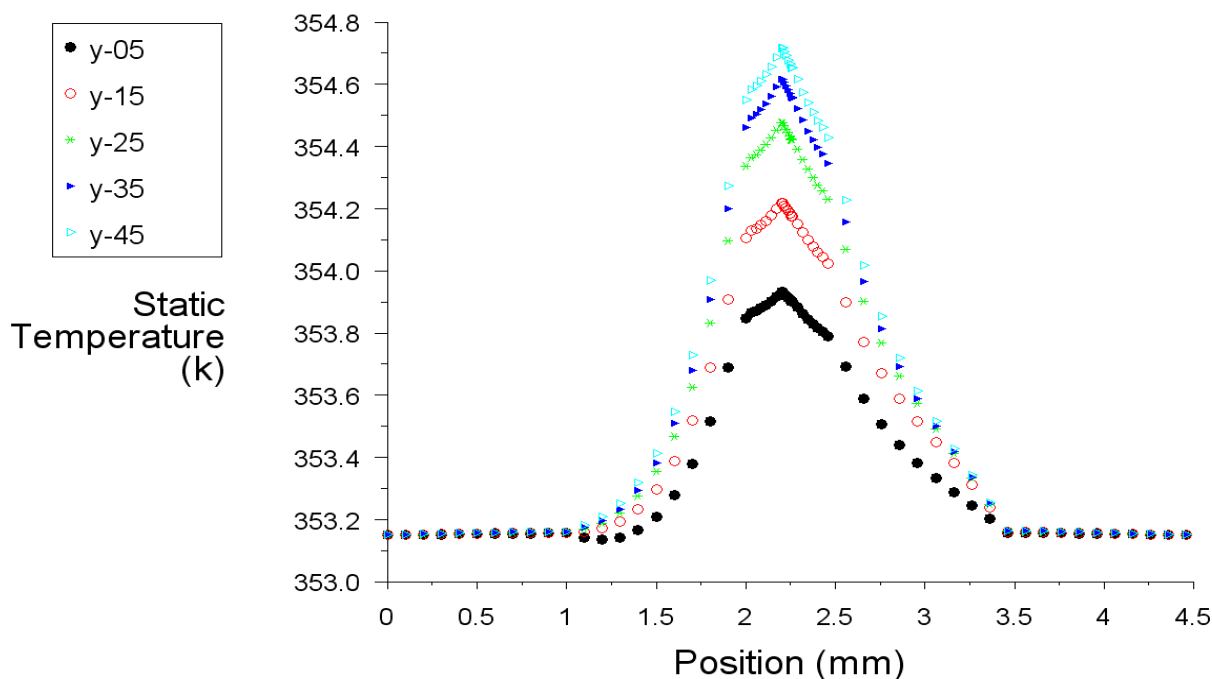


图 3-10 横贯电极方向温度变化 (0.5v)

由图 3-8 到 3-10 可以看出，在工作电压为 0.5v，电流密度为 $0.37\text{A}/\text{cm}^2$ 时，膜中心平面温度变化范围为 353.12~354.72K，温差为 1.60K，可见，在中等电流密度下，电池内的温差由 0.3v 时的 5.21K 缩小到 1.60K，温差比较小，说明在中等电流密度条件下电池内部的温度分布已经比较均匀，电池的工作可靠性增强。

3.2.4 工作电压为 0.7v

当工作电压为 0.7v，对应的电流密度为 $0.06\text{A}/\text{cm}^2$ 时，电池内部温度变化范围为 $\text{min}353.14\text{K}$ ， $\text{max}353.34\text{K}$ ，输出的图形如下：

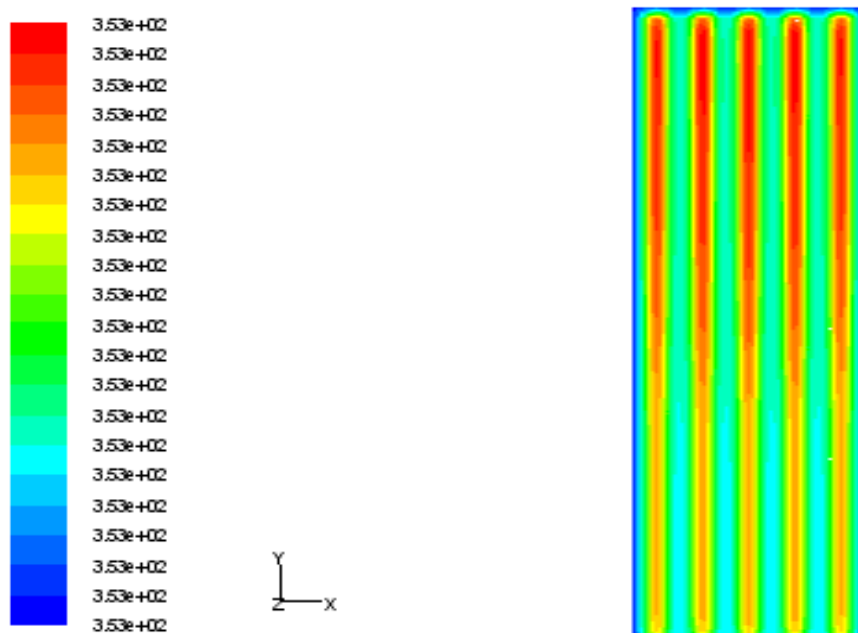


图 3-11 膜中心平面温度变化图 (0.7v)

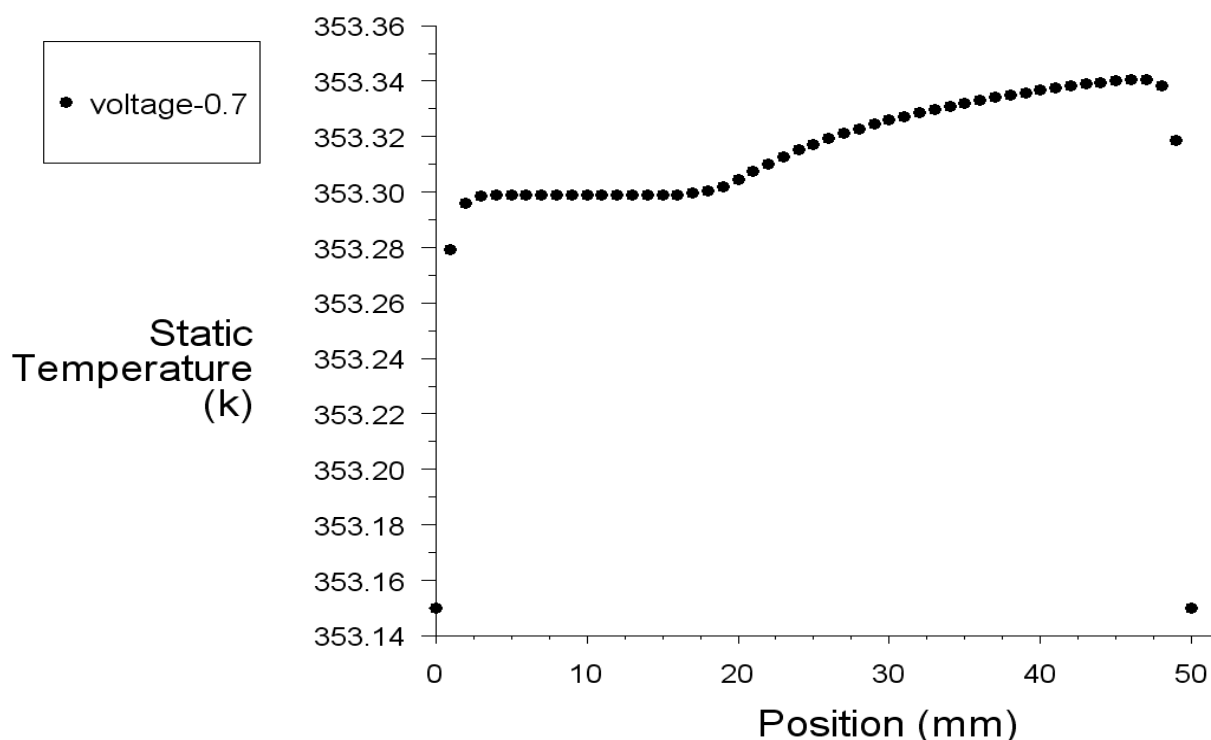


图 3-12 沿流道方向膜中心温度变化图 (0.7v)

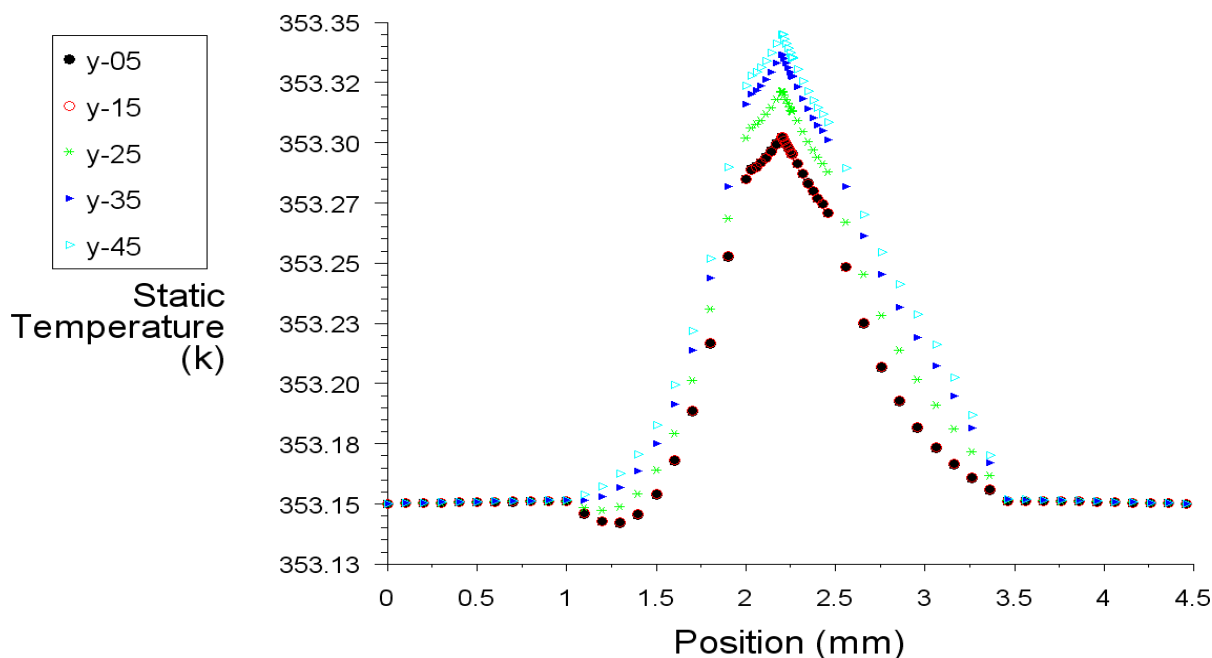


图 3-13 横贯电极方向温度变化 (0.7v)

由图 3-11 到 3-13 可以看出, 在工作电压为 0.7v, 电流密度为 $0.06\text{A}/\text{cm}^2$ 时, 膜中心平面温度变化范围为 353.14~353.34K, 温差为 0.2K, 可见, 在较低电流密度下, 电池内的温差由 0.5v 时的 1.6K 缩小到 0.2K, 温差很小, 说明在较低电流密度条件下电池内部温度分布已经很均匀, 电池的工作可靠性很强。

3.2.5 工作电压为 0.9v

工作电压为 0.9v, 对应的电流密度为 $0.0007\text{A}/\text{cm}^2$ 时, 温度变化为 $\text{min}353.14\text{K}$, $\text{max}353.15\text{K}$, 输出的图形如下:

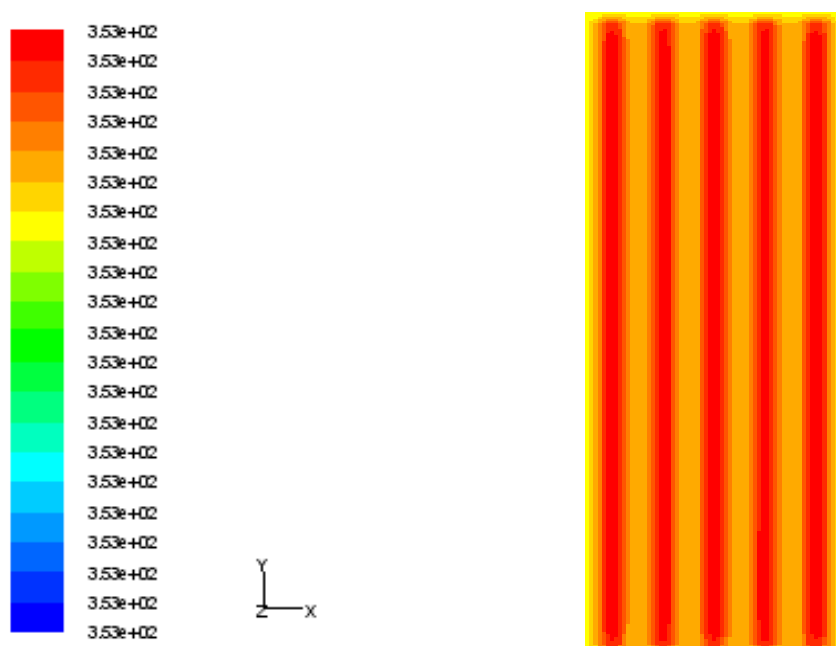


图 3-14 膜中心平面温度变化图 (0.9v)

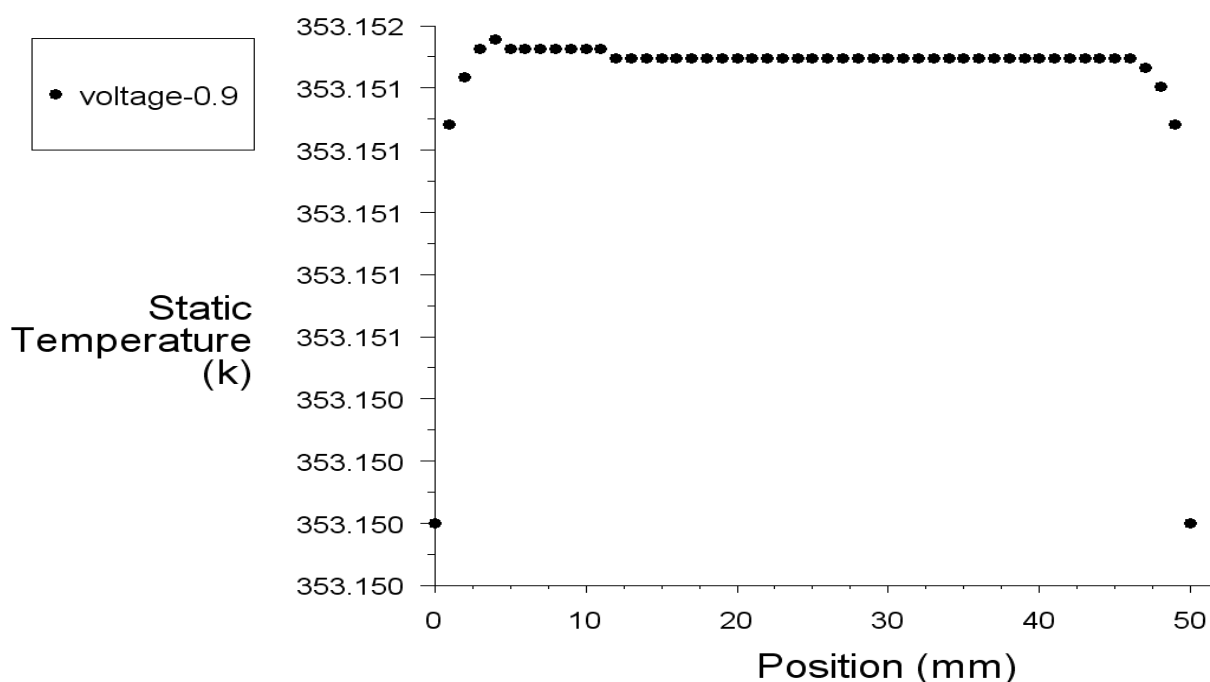


图 3-15 沿流道方向膜中心温度变化图 (0.9v)

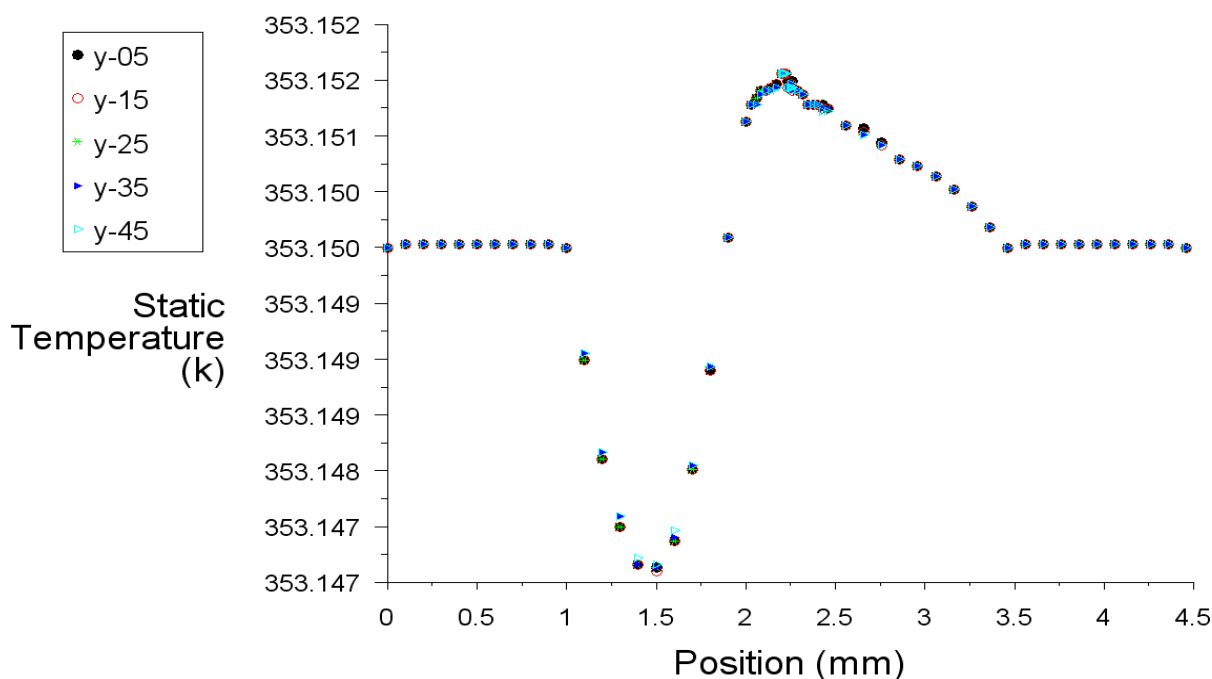


图 3-16 横贯电极方向温度变化 (0.9v)

由图 3-14 到 3-16 可以看出，在工作电压为 0.9v，电流密度为 $0.0007\text{A}/\text{cm}^2$ 时，膜中心平面温度变化范围为 353.14~353.15K，温差为 0.01K，可见，在很低电流密度下，电池内的温差由 0.7v 时的 0.2K 缩小到 0.01K，温差非常小，说明在低电流密度条件下电池内部的温度分布已经非常均匀，电池的工作可靠性非常强。

3.3 直流道燃料电池的输出性能

为了更加直观的分析各个不同工作电压下燃料电池内部温度分布的差异，下面画出了不同工作电压下沿流道方向膜中心温度变化比较图：

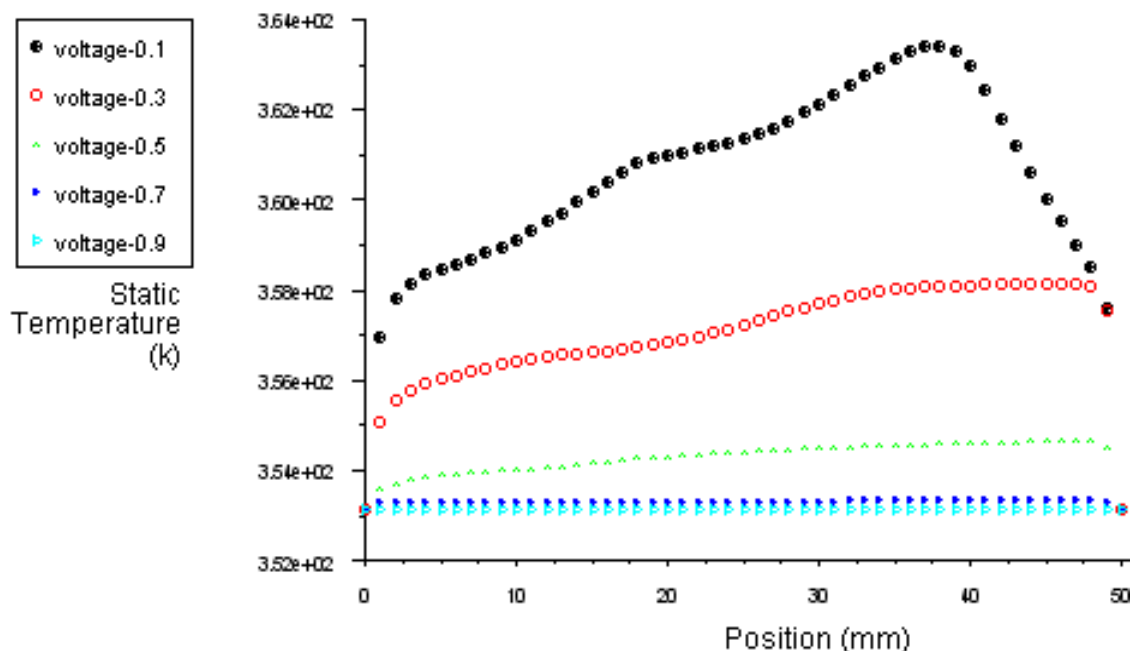


图 3-17 沿流道方向膜中心温度变化比较图

由以上分析可知，0.1v 下的平均电流密度为 $1.60\text{A}/\text{cm}^2$ ，膜中最大温差为 10.6K；0.3v 下平均电流密度为 $1.19\text{A}/\text{cm}^2$ ，膜中最大温差为 5.21K，0.5v 下的平均电流密度为 $0.37\text{A}/\text{cm}^2$ ，膜中最大温差为 1.6K，0.7v 下的平均电流密度为 $0.06\text{A}/\text{cm}^2$ ，膜中最大温差为 0.2K，0.9v 下的平均电流密度为 $0.0007\text{A}/\text{cm}^2$ ，膜中最大温差为 0.01K，如下表：

表 3-3 不同电流密度下膜平面上温度范围

工作电压(V)	电流密度(A/cm^2)	温差 (K)
0.1	1.60	10.6
0.3	1.19	5.21
0.5	0.37	1.6
0.7	0.06	0.2
0.9	0.0007	0.01

极化曲线如下图 3-18：

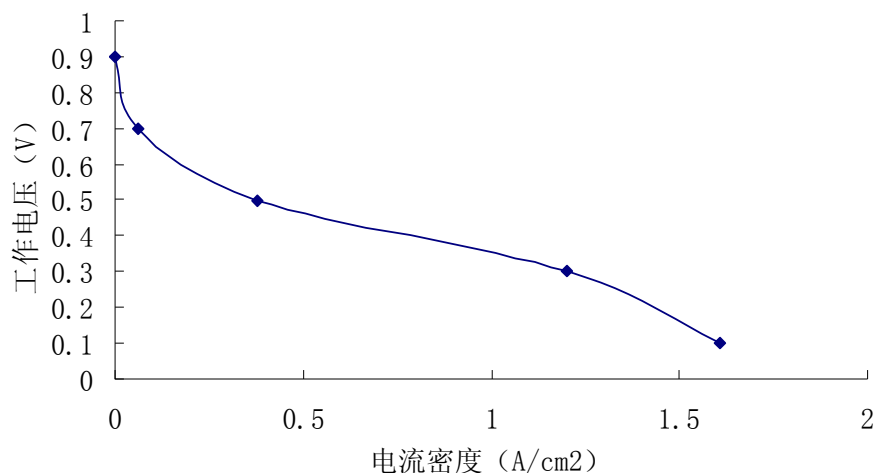


图 3-18 五流道燃料电池的极化曲线

燃料电池膜内温差和工作电压的关系图如下：

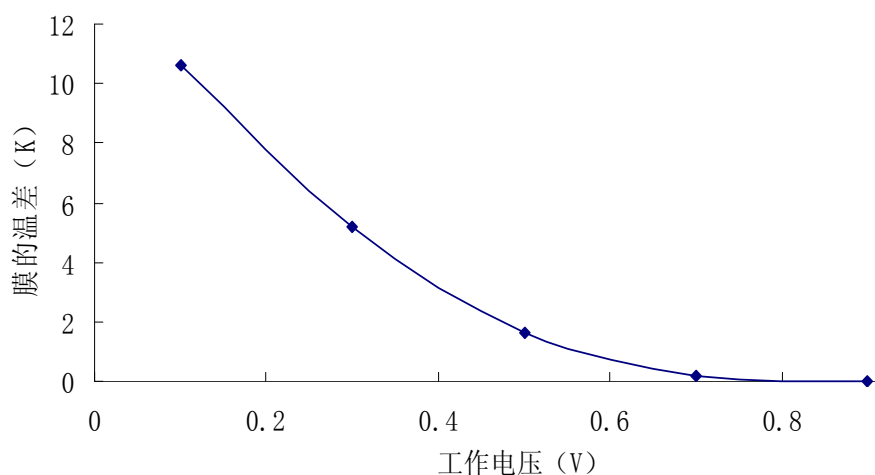


图 3-19 膜的温差随工作电压变化的曲线

由以上各图可以看出，沿流道方向，温度是逐渐上升的。工作电压为 0.1v 时质子交换膜内温度变化非常大，温差非常大，工作电压为 0.3v 时质子交换膜内的温差比 0.1v 时有缩小，工作电压为 0.5v 时质子交换膜内的温差比 0.3v 时的小，工作电压为 0.7v 时质子交换膜内的温差比 0.5v 时的小，工作电压为 0.9v 时质子交换膜内温度变化非常小，温差非常小。说明低工作电压大电流密度情况下会造成燃料电池内部显著的温差，温差太大容易造成质子交换膜脱水，质子膜强度下降，甚至出现穿孔，使氢气泄露，危机运行安全。高工作电压小电流密度情况下燃料电池内部温差很小，质子交换膜工作状态比较稳定，燃料电池的可靠性显著增强。因此，要想减小低工作电压下燃料电池内部的温差，必须采取散热和冷却的方法。

3.4 本章小结

本章对直流道质子交换膜燃料电池进行了计算模拟，从不同工作电压对燃料电池内

温度分布的影响进行了分析。通过对直流道质子交换膜燃料电池进行计算分析可得出：

(1) 阳极催化层、膜中心和阴极催化层的温度变化一致，且为电池的高温区；

(2) 0.1V 下的平均电流密度为 $1.6\text{A}/\text{cm}^2$ ，0.3v 下平均电流密度为 $1.19\text{A}/\text{cm}^2$ ，0.5v 下的平均电流密度为 $0.37\text{A}/\text{cm}^2$ ，0.7v 下的平均电流密度为 $0.06\text{A}/\text{cm}^2$ ，0.9v 下的平均电流密度为 $0.0007\text{A}/\text{cm}^2$ ，随着工作电压的增大，燃料电池的电流密度逐渐降低；

(3) 0.1v 下电池内部的最高温度为 363.58K ，0.3v 下电池内部的最高温度为 358.24K ，0.5v 下电池内部的最高温度为 354.72K ，0.7v 下电池内部的最高温度为 353.34K ，0.9v 下电池内部的最高温度为 353.15K ，随着工作电压的增大，燃料电池内部的温度逐渐降低；

(4) 0.1v 下膜中最大温差为 10.6K ，0.3v 下膜中最大温差为 5.21K ，0.5v 下膜中最大温差为 1.6K ，0.7v 下膜中最大温差为 0.2K ，0.9v 下膜中最大温差为 0.01K ，随着工作电压的增大，质子交换膜内温差逐渐降低；

(5) 工作电压越低，电流密度越大，电池内部温度越高，温差越大，质子交换膜越容易脱水，电池的工作可靠性越差，工作电压越高，电流密度越小，电池内部温度越低，温差越小，质子交换膜越不易干涸，电池的工作可靠性越强。

第四章 加湿和孔隙率对燃料电池温度分布的影响

本章主要考虑加湿和孔隙率对温度的影响,由于内部热源的变化与电池的电流密度及各种操作条件的变化、电池内部热量传递的效率与电池各部分的热学性质都有着密切联系,因此本章主要讨论不同加湿条件和改变孔隙率对燃料电池内部温度分布的影响。

本章模拟加湿和孔隙率对直流道质子交换膜燃料电池性能及温度分布的影响,其几何模型见图 3-1,模型结构尺寸及网格划分见表 3-1,计算机模拟的主要参数见表 3-2。

4.1 加湿对燃料电池内部温度和水分布的影响

质子交换膜燃料电池的水管理是影响电池的性能,尤其是其稳定性的关键因素马海鹏等^[45]对 PEMFC 阴极排水进行了研究; F·Chen 等^[46]研究了质子交换膜中水迁移的特性; N·Rajalakshmi 等^[47]给电池通入干燥气体,分析了水的传输情况。燃料电池内部的水对电池性能的影响主要有:①膜中水的不平衡或脱水;②电极的淹没对 PEMFC 内部的水管理,主要是从这两个方面考虑的^[48]。膜中水分增加,会减少膜电阻,增加质子的传导速度,提高 PEMFC 的性能。电极中的水分如果以液态形式存在,会堵塞扩散层的微孔,从而影响气体的传质,增加浓差极化,降低 PEMFC 的性能。

质子交换膜的润湿状况直接影响着电池内部电化学反应过程,模拟及其试验分析表明,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,其原因并不是因为膜的阻抗随电流密度增大而增大,主要是由于电池内失去水平衡,没有满足膜的润湿条件^[49]。同时,PEM 的导电性随其含水量的增加而增加。若进入电池的反应气不加湿,则由于在阴极生成的水向阳极扩散的不足,会造成阳极侧 PEM 失水变干,在大气量通过时,阴极入口处的 PEM 也会被吹干,造成电池的内阻大幅度上升,PEMFC 性能下降,甚至难以工作。因此在排放阴极生成水的同时,必须对进入电堆的反应气体加湿。

由于在电流密度比较大的条件下膜的温差较大,即温度分布的不均匀性会更大,电池内失去水平衡,所以选择在工作电压为 0.3V 对应的大的工作电流密度下探讨阴阳极加湿程度对膜温度分布的影响以及内部水含量的分布情况。加湿条件为阴阳两极加湿水的质量分数均为 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9。

4.1.1 不同加湿条件对膜内温度分布的影响

通过模拟计算,阴阳极加湿水的质量分数均为 0.1 时,阴阳极加湿水的质量分数均为 0.3 时,阴阳极加湿水的质量分数均为 0.5 时,阴阳极加湿水的质量分数均为 0.7 时,

阴阳极加湿水的质量分数均为 0.9 时，燃料电池膜内温度分布图如下（单位为 K）：

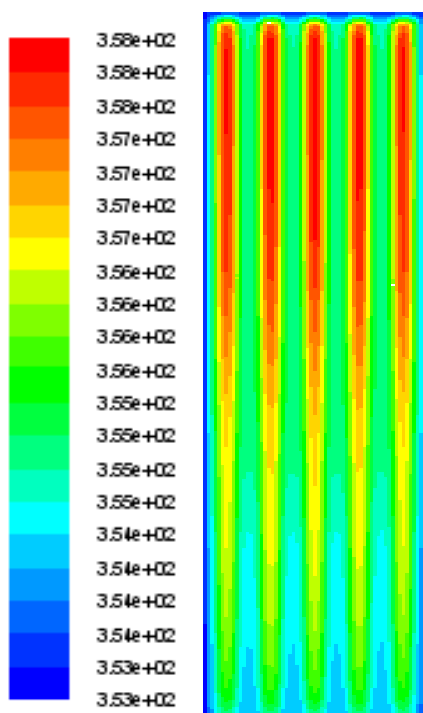


图 4-1 阴阳极不加湿

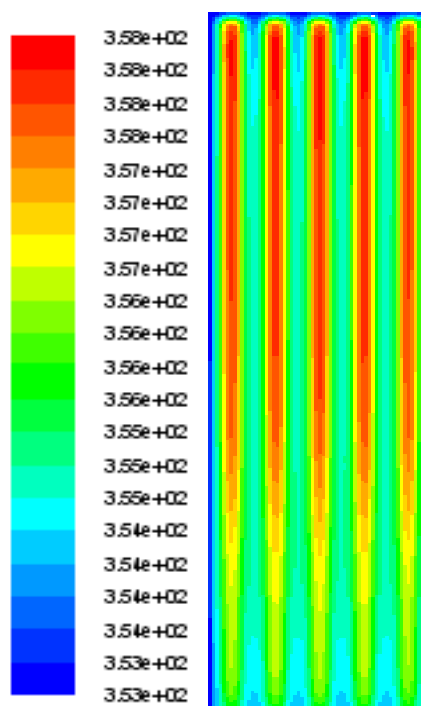


图 4-2 阴阳极加湿水质量分数均为 0.1

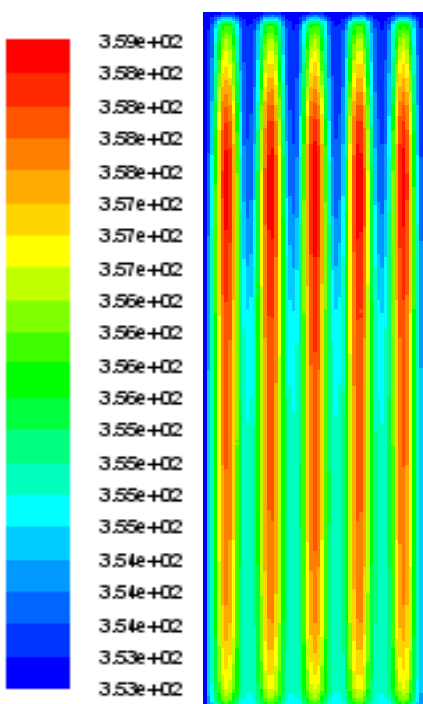


图 4-3 阴阳极加湿水质量分数均为 0.3

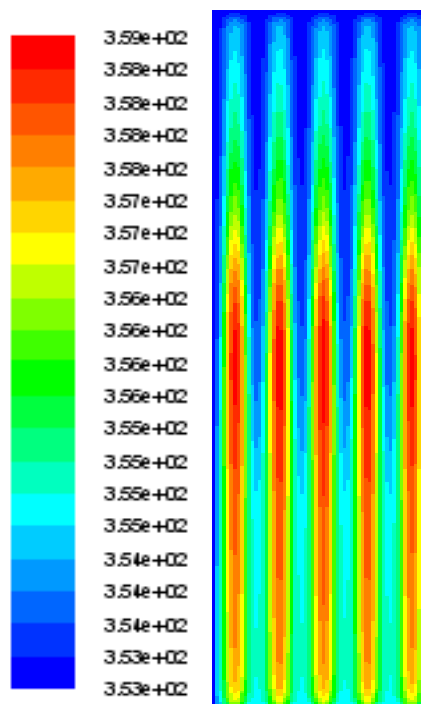


图 4-4 阴阳极加湿水质量分数均为 0.5

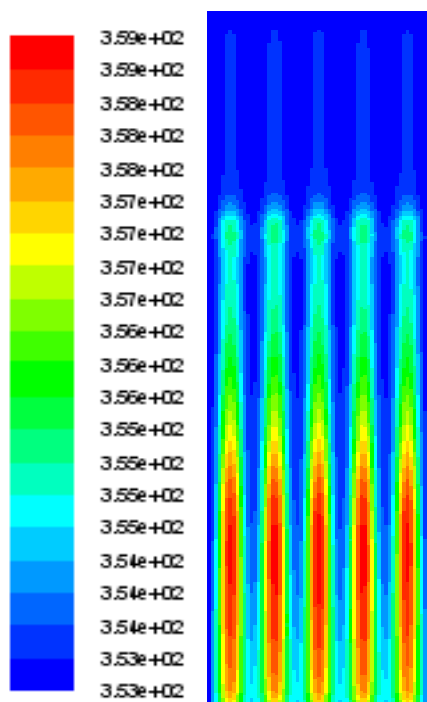


图 4-5 阴阳极加湿水质量分数均为 0.7

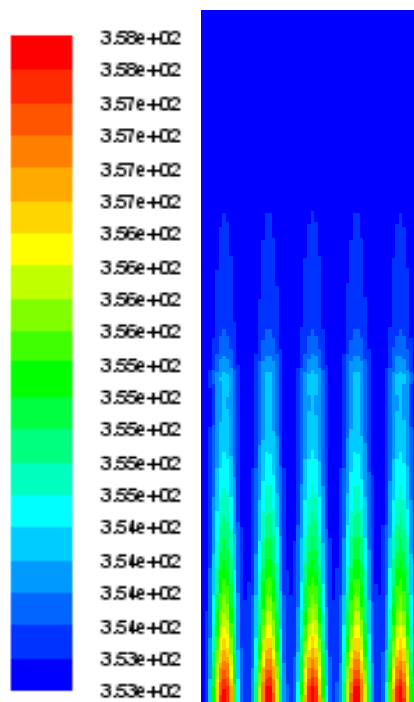


图 4-6 阴阳极加湿水质量分数均为 0.9

由图 4-1 到图 4-6 可以看出，阴阳极不加湿时膜内温度呈现出沿流道方向前端低，后端高的特点，温度分布不均匀；阴阳极加湿水质量分数均为 0.1 时膜内温度也呈现出沿流道方向前端低，后端高的特点，但是温度分布的均匀性比不加湿时有所改善；阴阳极加湿水质量分数均为 0.3 时膜内温度呈现出沿流道方向前端低，中间稍高，后端低的特点，温度分布均匀性最好；阴阳极加湿水质量分数均为 0.5 时膜内温度呈现出沿流道方向后端低，前端高，中间最高的特点，温度分布不太均匀；阴阳极加湿水质量分数均为 0.7 时膜内温度呈现出沿流道方向前端高，中间低，后端很低的特点，温度分布很不均匀；阴阳极加湿水质量分数均为 0.9 时膜内温度呈现出沿流道方向前端高，中间很低，后端非常低的特点，温度分布非常不均匀。由此可分析出，当阴阳极加湿水质量分数均为 0.3 左右时膜内温度分布比较均匀，膜的工作可靠性增强，有利于提高电池的性能。

4.1.2 不同加湿条件对沿流道方向膜中心温度的影响

通过模拟计算，阴阳极加湿水的质量分数均为 0.1 时，阴阳极加湿水的质量分数均为 0.3 时，阴阳极加湿水的质量分数均为 0.5 时，阴阳极加湿水的质量分数均为 0.7 时，阴阳极加湿水的质量分数均为 0.9 时，燃料电池沿流道方向膜中心温度变化图如下：

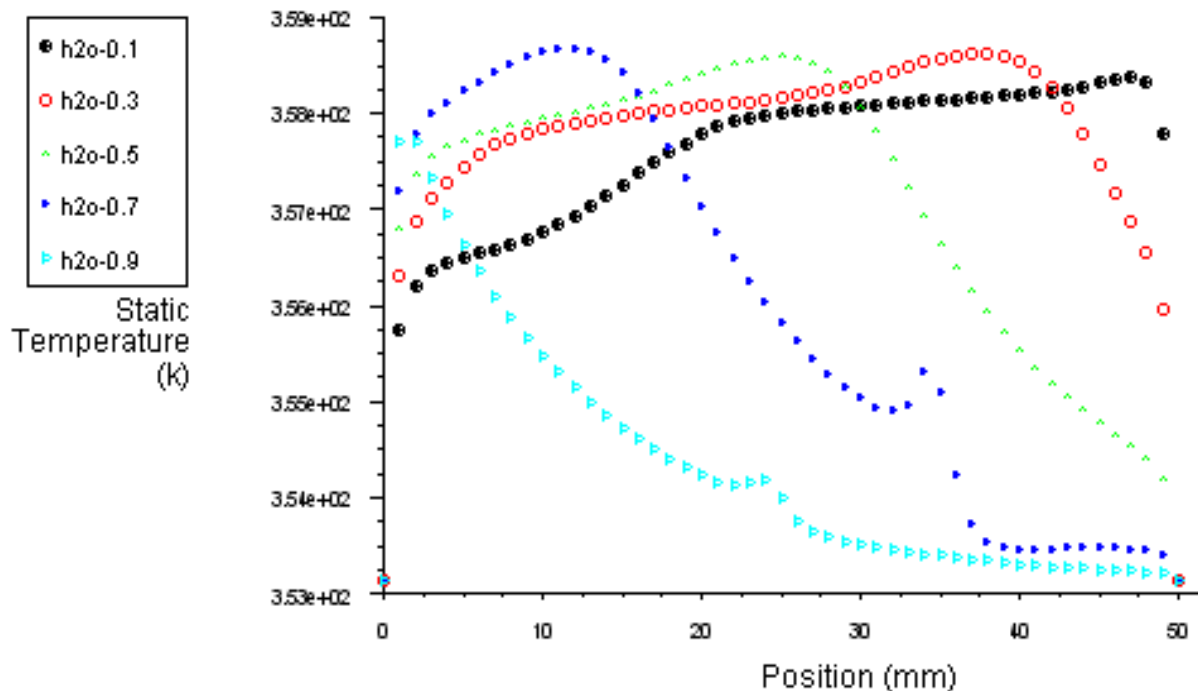


图 4-7 不同加湿条件下沿流道方向膜中心温度变化图

由图 4-7 可以看出，阴阳极加湿水质量分数均为 0.1 和 0.3 时，膜中心温度变化比较慢，温度分布比较均匀，但是阴阳极加湿水质量分数均为 0.3 时的膜中心温度基本比阴阳极加湿水质量分数均为 0.1 时的温度高一点，那是因为加湿程度加大，膜内水含量增加，其内阻减小，膜的导电性增强，化学反应加剧，电池性能增强。阴阳极加湿水质量分数均为 0.5 时，膜中心温度在 $y=28$ 之前比较均匀，但是从 $y=28$ 开始急剧下降，温度分布不太均匀。阴阳极加湿水质量分数均为 0.7 时，膜中心温度在 $y=12$ 之前比较高，但是从 $y=12$ 之后开始急剧下降，温度分布很不均匀。阴阳极加湿水质量分数均为 0.9 时，膜中心温度从一开始就持续急剧下降，温度分布非常不均匀。阴阳极加湿水质量分数均为 0.5, 0.7, 0.9 膜中心温度急剧下降的原因是由于随着加湿程度的增加，反应气体被水蒸气稀释，从而造成反应界面上反应气体的不足，另一个原因是质子交换膜含水量过多，其电导率将会下降，导致电池的欧姆电压降增大，电池性能降低。

4.1.3 不同加湿条件下膜内水的摩尔浓度分布

通过模拟计算，阴阳极加湿水的质量分数均为 0.1 时，阴阳极加湿水的质量分数均为 0.3 时，阴阳极加湿水的质量分数均为 0.5 时，阴阳极加湿水的质量分数均为 0.7 时，阴阳极加湿水的质量分数均为 0.9 时，燃料电池膜内水的摩尔浓度分布图如下（单位为 kmol/m^3 ）：

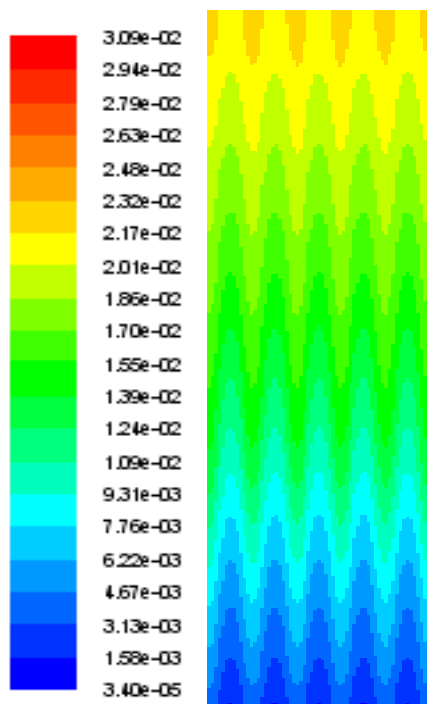


图 4-8 不加湿

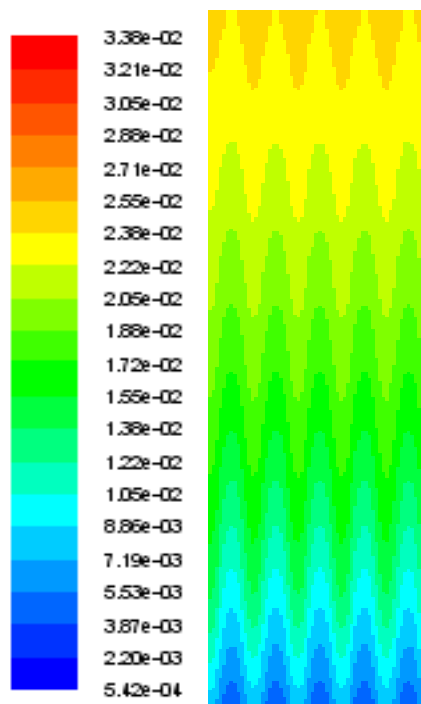


图 4-9 阴阳极加湿水质量分数均为 0.1

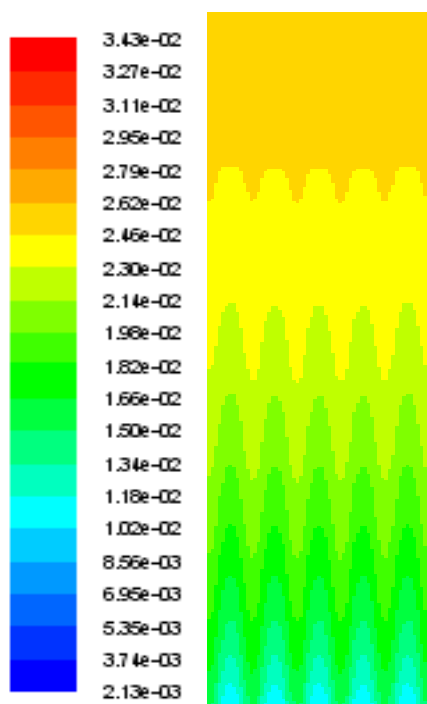


图 4-10 阴阳极加湿水质量分数均为 0.3

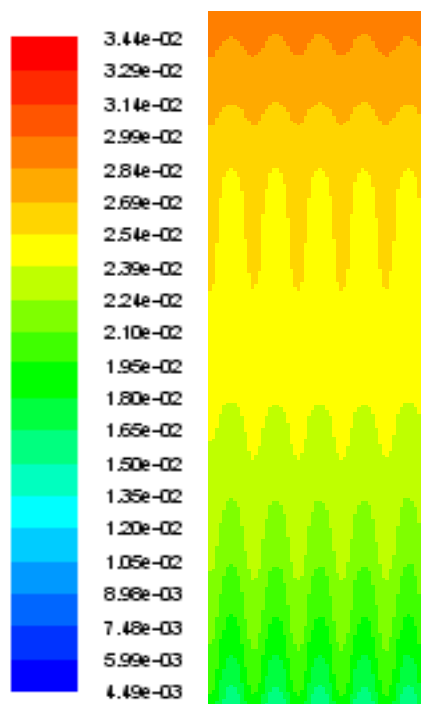


图 4-11 阴阳极加湿水质量分数均为 0.5

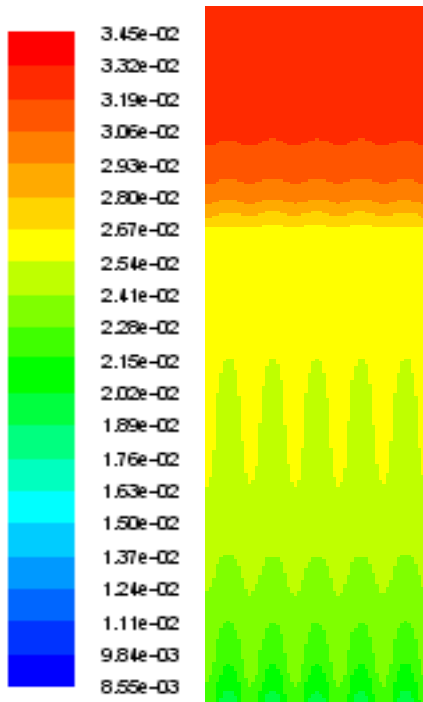


图 4-12 阴阳极加湿水质量分数均为 0.7

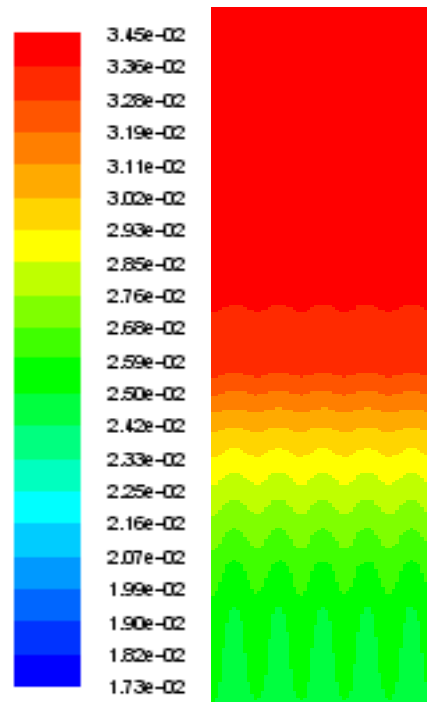


图 4-13 阴阳极加湿水质量分数均为 0.9

由图 4-8 到图 4-13 可以看出,随着加湿程度的增加,膜内水的摩尔浓度呈现出不断增大的特点。不加湿时电池前半段膜内水的摩尔浓度太低,膜脱水严重,膜容易破裂致使 H_2 、 O_2 混合,甚至会发生爆炸。阴阳极加湿水的质量分数均为 0.1 时,电池前端一小段膜内水的摩尔浓度偏低,但是往后面就越来越高达到比较合理的水平。阴阳极加湿水的质量分数均为 0.3 时,整个电池膜内水的摩尔浓度都在比较合理的水平,膜的含水量适中,此时膜的润湿状况良好,电池内水平衡处于最佳状态。阴阳极加湿水的质量分数均为 0.5 时,前端大部分区域水平衡处于比较好的状态,但是后端一小段膜的水含量偏高。阴阳极加湿水的质量分数均为 0.7 时,前端膜内水的摩尔浓度保持在正常范围之内,后端膜内水的摩尔浓度很高,膜内水含量太高。阴阳极加湿水的质量分数均为 0.9 时,除前端一小段膜内水的摩尔浓度比较正常之外,其余大部分区域膜内水的摩尔浓度非常高,膜内含水量严重过剩,这会导致膜的电导率下降,电池的欧姆电压降增大,过多的水还会淹没催化剂的活性点,致使电池性能降低。

4.2 改变孔隙率对燃料电池温度分布的影响

气体扩散层是质子交换膜燃料电池的重要组成部分,不仅起着支撑催化层、稳定电极结构的作用,还具备为电极反应提供气体通道、电子通道和排水通道等多种功能。文献^[50]研究了不同厚度和不同 PTFE(Poly Tetra Fluoro Ethylene)含量的微孔层对电池的影

响,认为微孔层对于防止电极水淹非常有益。文献^[51]研究了扩散层孔径分布对气体传输和电池性能的影响,认为扩散层孔径应该双峰分布,大孔走水,小孔走气。文献^[52]应用一维的半电池模型研究孔隙率的非均匀性的影响,考虑了扩散层孔隙被液态水部分堵塞的情形。文献^[53]提出了孔隙率梯度变化的扩散层,从平均孔隙率的角度,研究不同电流密度下不同孔隙率影响氧气传输导致极限电流密度的变化,即孔隙率对浓差极化的影响,但没有考虑液态水的影响。文献^[54,55]研究了梯度扩散层组成的燃料电池的排水、导气等性能,认为扩散层孔隙率沿扩散层厚度方向呈梯度分布可以提高扩散层两侧的压力差,从而提高其排水性能,增加氧气的通过能力,提高电池的性能,结论已得到实验的验证^[56]。

4.2.1 不同孔隙率对膜内温度分布的影响

通过模拟计算,扩散层和催化层孔隙率分别为 0.4 和 0.375 时,扩散层和催化层孔隙率分别为 0.6 和 0.575 时,扩散层和催化层孔隙率分别为 0.7 和 0.675 时,扩散层和催化层孔隙率分别为 0.8 和 0.775 时,燃料电池膜内温度分布图如下(单位为 K):

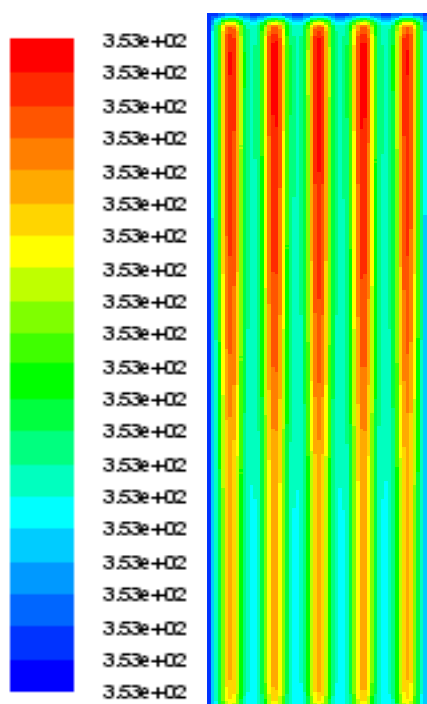


图 4-14 扩散层孔隙率 0.4 催化层孔隙率 0.375

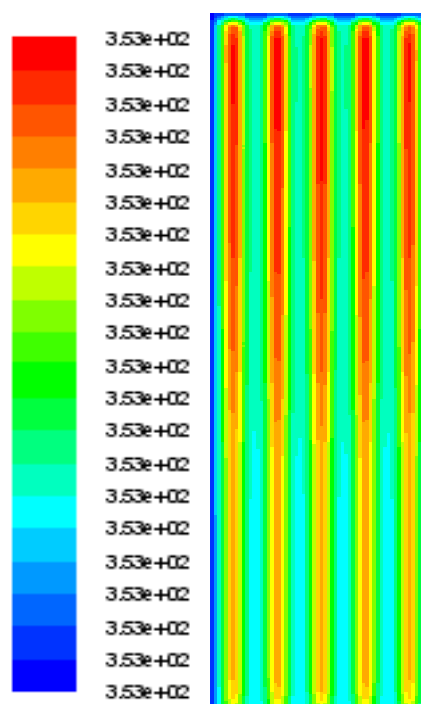


图 4-15 扩散层孔隙率 0.6 催化层孔隙率 0.575

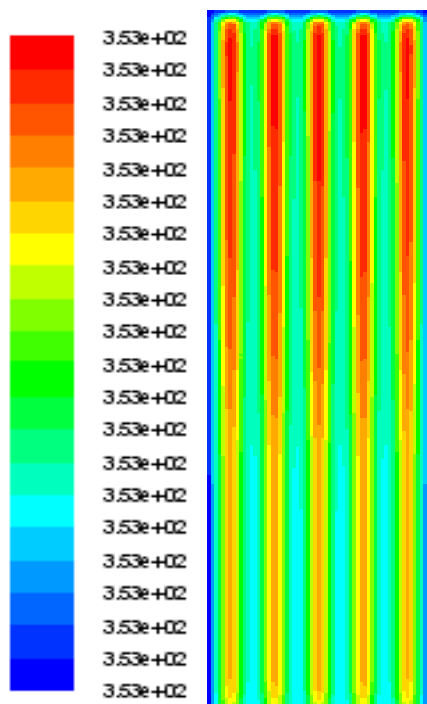


图 4-16 扩散层孔隙率 0.7 催化层孔隙率 0.675

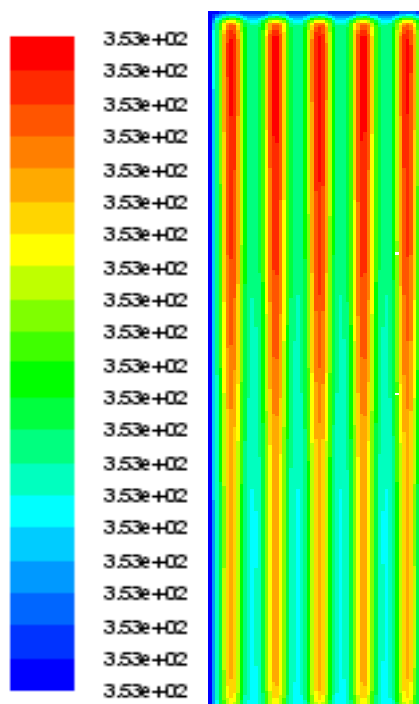


图 4-17 扩散层孔隙率 0.8 催化层孔隙率 0.775

由图 4-14 到图 4-17 可以看出，改变孔隙率对膜内温度分布的影响非常小，膜内温差很小，说明孔隙率的大小不是影响电池内部温度变化的主要原因。

4.2.2 不同孔隙率对沿流道方向膜中心温度的影响

通过模拟计算，扩散层和催化层孔隙率分别为 0.4 和 0.375 时，扩散层和催化层孔隙率分别为 0.6 和 0.575 时，扩散层和催化层孔隙率分别为 0.7 和 0.675 时，扩散层和催化层孔隙率分别为 0.8 和 0.775 时，燃料电池沿流道方向膜中心温度变化图如下：

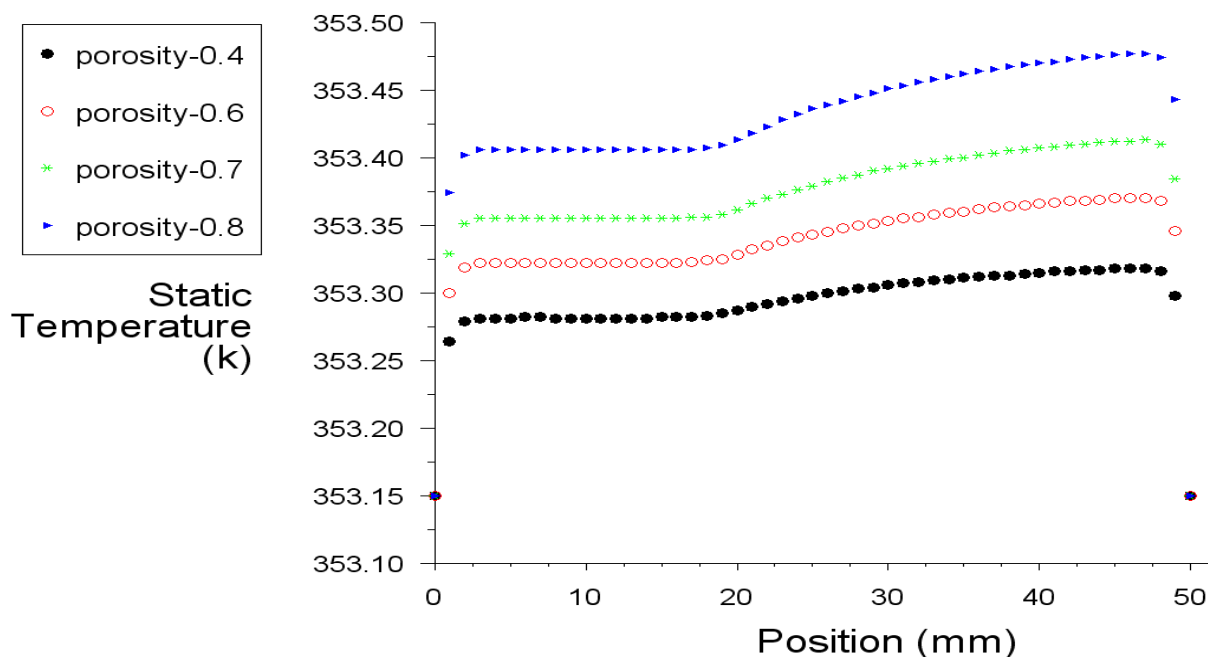


图 4-18 不同孔隙率沿流道方向膜中心温度变化图

由图 4-18 可以看出, 扩散层和催化层孔隙率分别为 0.4 和 0.375 时, 膜中心温度最低, 那是因为当孔隙率减小时, 进入扩散层和催化层反应的气体相应减少, 反应产生的热量也减少, 所以膜内温度降低。扩散层和催化层孔隙率分别为 0.6 和 0.575 时, 整条温度线都位于扩散层孔隙率为 0.4 那条线之上, 膜中心温度有所上升。扩散层和催化层孔隙率分别为 0.7 和 0.675 时, 温度线又位于扩散层孔隙率为 0.4 和 0.6 那两条之上, 膜中心温度又有所升高。扩散层和催化层孔隙率分别为 0.8 和 0.775 时, 温度线位于其余三条线之上, 处于最高的位置, 膜中心温度是四种孔隙率之中最高的。这说明虽然孔隙率的变化对膜中温度分布的影响比较小, 但是也是有影响的, 那就是孔隙率越小, 膜中温度越低, 孔隙率越大, 膜中温度越高。在燃料电池的实际设计制造过程中, 不可能把孔隙率设计得太低, 那会降低电化学反应程度, 也不可能把孔隙率设计得过高, 那会使电池的物理结构不够坚固, 容易损坏, 因此孔隙率一般设计为扩散层 0.5, 催化层 0.475, 这样既可以保证电化学反应顺利进行, 又可以使电池的物理结构不易损坏。

4.3 本章小结

本章通过改变加湿程度和改变孔隙率对直流道质子交换膜燃料电池进行了模拟计算, 通过计算分析可得出:

(1) 阴阳极加湿水质量分数均为 0.3 时膜内温度分布比较均匀, 膜内水含量增加, 其内阻减小, 膜的导电性增强, 化学反应加剧, 电池性能增强。阴阳极加湿水质量分数均为 0.5, 0.7, 0.9 时膜中心温度急剧下降, 那是因为随着加湿程度的增加, 反应气体被水蒸气稀释, 从而造成反应界面上反应气体的不足, 另一个原因是质子交换膜含水量过多, 其电导率将会下降, 导致电池的欧姆电压降增大, 电池性能降低;

(2) 不加湿时电池前半段膜内水的摩尔浓度太低, 膜脱水严重, 膜容易破裂致使 H₂、O₂ 混合, 甚至会发生爆炸。阴阳极加湿水的质量分数均为 0.3 时, 整个电池膜内水的摩尔浓度都在比较合理的水平, 膜的含水量适中, 此时膜的润湿状况良好, 电池内水平衡处于最佳状态。阴阳极加湿水的质量分数超过 0.5 时, 除前端一段膜内水的摩尔浓度比较正常之外, 其余大部分区域膜内水的摩尔浓度非常高, 膜内含水量严重过剩, 这会导致膜的电导率下降, 电池的欧姆电压降增大, 过多的水还会淹没催化剂的活性点, 致使电池性能降低;

(3) 改变孔隙率对膜内温度分布的影响非常小, 膜内温差很小, 说明孔隙率的大小不是影响电池内部温度变化的主要原因;

(4) 扩散层和催化层孔隙率分别为 0.4 和 0.375 时,膜中心温度最低,扩散层和催化层孔隙率分别为 0.8 和 0.775 时,膜中心温度最高。孔隙率越小,膜中温度越低,孔隙率越大,膜中温度越高。孔隙率一般设计为扩散层 0.5,催化层 0.475,这样既可以保证电化学反应顺利进行,又可以使电池的物理结构不易损坏。

第五章 带冷却通道的燃料电池传热传质计算

本章计算了带有冷却通道的燃料电池的热模拟，通过改变冷却水流速，改变冷却水温度，改变冷却水流向，来探讨冷却水参数对燃料电池内部温度分布的影响，以期得到是燃料电池处于最佳工作状态的冷却优化参数。

5.1 燃料电池的热管理

质子交换膜燃料电池发动机中产生的能量大约有 50%以热量的形式排放到环境当中，又因 PEMFC 是一种低温燃料电池，典型的工作温度范围为 60~85°C，散热温差很小，因此热管理是目前研究的重点之一。

质子交换膜燃料电池有效的水和热管理是保证电池高性能和效率的关键。研究发现，温度的高低对电池性能影响很大，低温时电池内各种极化增强，欧姆电阻也较大使电池性能恶化。温度升高会降低欧姆阻抗，减少极化，并有利于提高电化学反应速度和质子在膜内的传递速度，提高电池性能。然而，由于膜的水含量强烈影响其导电性能，温度高的同时会导致膜脱水，电导率下降，电池性能变差。不充分或无效的电池冷却会导致电池整体或局部温度过高，从而使得膜脱水、收缩甚至破裂，膜的水合程度对质子传导率和电池性能影响很大。因此，需要保持燃料电池内部的热平衡，使其在一定温度范围内工作。

要对质子交换膜燃料电池进行有效的热管理，就必须达到以下要求：

(1) 控制温度范围

要使电堆能够高效、稳定运行，必须将其工作温度控制在 70~80°C 之间，因为这是燃料电池的最佳工作温度范围。

(2) 匀化温度水平

电堆内要求各部分温度基本一致，以保证工作性能。因此就需要冷却液进出口温度控制在一定范围内，温差要尽量小。

(3) 控制温度极限

系统大部分部件都有一定的温度极限，若电堆局部温度高于 100°C，质子交换膜就会出现微孔，氢氧互窜将会有产生爆炸的危险。

因此，质子交换膜燃料电池的热管理就是对电池内热量的生成与传递、温度场分布与冷却方式进行研究，使电池内产生的热量排到外部，保证温度在时间和空间上均匀分布，避免过热点的出现^[57]。

5.1.1 燃料电池热量的产生

质子交换膜燃料电池通过电化学反应将化学能转化为电能和热能，获取电能是质子交换膜燃料电池的运行目标，而热能的产生是伴随着电能生成的，不可避免。其中，热量主要来源于化学反应热、欧姆热、相变热和极化热，其值主要是通过反应气生成能量与输出电能的差值来计算的。可以从数值上近似地模拟^[58]：

$$\Delta Q = I_{total} (1.481 - V_{output}) \quad (5-1)$$

式中， ΔQ 为生成的不可利用热； I_{total} 为电池的瞬态输出电流； V_{output} 为电池的瞬态输出电压。

5.1.2 燃料电池的散热

质子交换膜燃料电池主要通过 3 种途径进行散热：燃料电池自身的热辐射，燃料电池内部水汽化散热和循环水带走热量。另外，燃料电池反应气的进出都会带入带出一部分热量，但由于进气温度和出气温度相差不大，气体比热容又比较小，因此这部分热量基本可以忽略不计。

(1) 燃料电池自身的热辐射^[59]：

$$\Delta Q_{rad} = \delta \cdot \sigma_b \cdot A_{rad} \cdot (T_{cell}^4 - T_0^4) \quad (5-2)$$

其中， δ 为电堆黑度； σ_b 为斯蒂芬-波尔兹曼常数； A_{rad} 为电堆辐射面积； T_{cell} 为电堆温度； T_0 为环境温度。

(2) 燃料电池内部水汽化散热：

$$\Delta Q_q = (m_{H_2} + m_{O_2}) \cdot \gamma \quad (5-3)$$

其中， m_{H_2} 和 m_{O_2} 分别为单位时间内反应消耗的氢气和氧气质量； γ 为水的汽化潜热 2256kJ/kg。

(3) 燃料电池循环水带走的热量：

$$\Delta Q_{conv} = c \cdot \rho \cdot V_{H_2O} \cdot (T_{out} - T_{in}) \quad (5-4)$$

式中， c 为水的比热； ρ 为水的密度； V_{H_2O} 为水的体积流量； T_{out} 为电堆循环水的出口温度； T_{in} 为电堆循环水的入口温度。

燃料电池内部的热平衡，可以描述如下：

$$\Delta Q = \Delta Q_{rad} + \Delta Q_q + \Delta Q_{conv} \quad (5-5)$$

5.2 几何模型及参数

根据研究需要，建立了一个长 50mm，宽 10mm，高 4.46mm 的包含五个直流道和五组冷却通道的电池模型，模型包括了集流板、阴阳极气体流道、扩散层、催化层以及质子交换膜以及冷却通道。模型如图 5-1 所示，模型尺寸及网格划分见表 5-1，计算机模拟的主要参数见表 3-2，冷却水的相关物性参数见表 5-2，参数来源于文献^[5]：

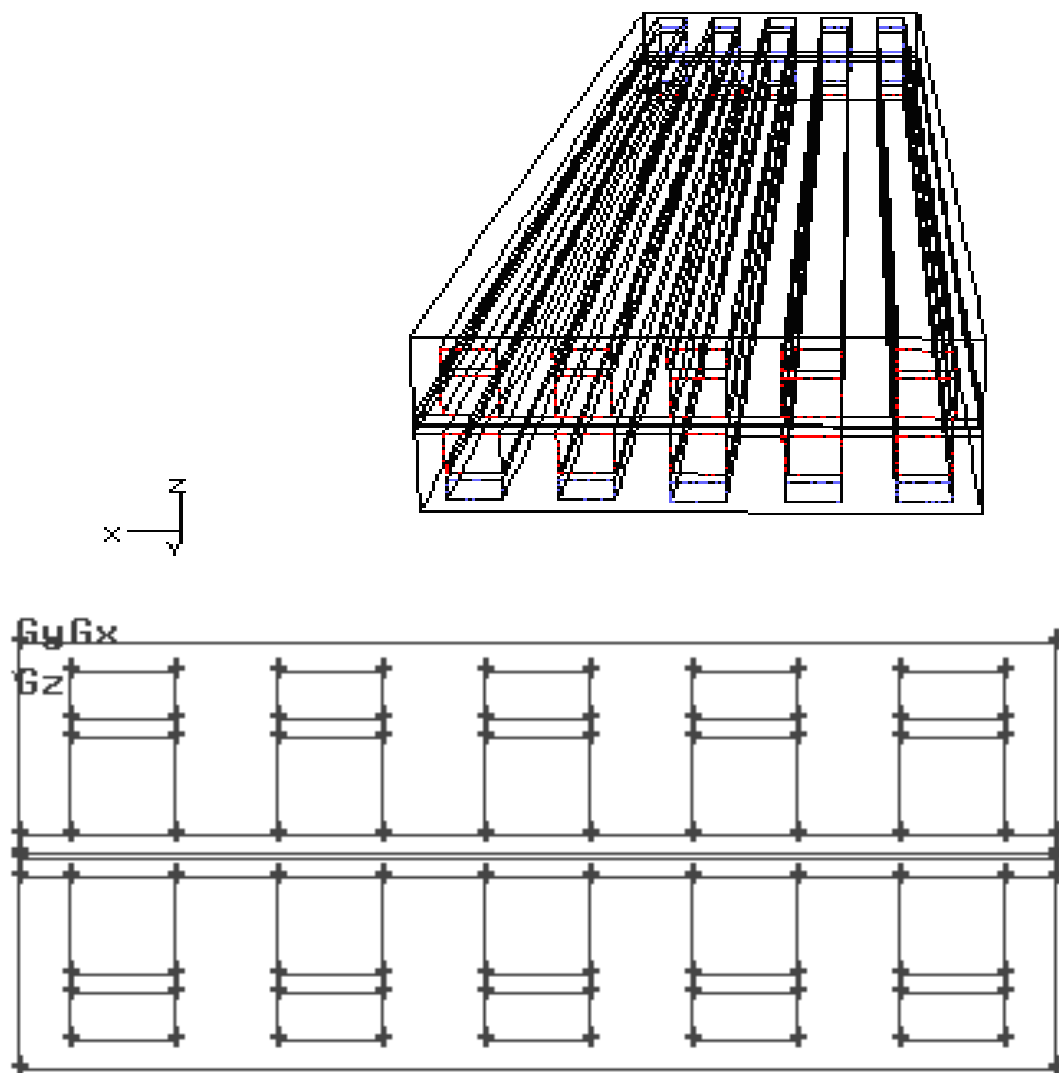


图 5-1 带冷却通道的质子交换膜燃料电池模型图

表 5-1 模型结构尺寸及网格划分

	长 (mm) / 划分段数	宽 (mm) / 划分段数	高 (mm) / 划分段数
质子交换膜	50/100	10/20	0.05/5
催化层	50/100	10/20	0.005/5
扩散层	50/100	10/20	0.2/5
流道	50/100	1/10	1/10
冷却通道	50/100	1/10	0.5/5
集流板	50/100	10/20	2/20

表 5-2 冷却水的相关参数

参数及初始条件	数值
密度 (kg/s)	998.2
定压比热[J/(kg.K)]	4182
热导率[W/(m.K)]	0.6
粘度(Pas)	1.003×10^{-3}
温度(°C)	70

5.3 改变冷却水流速对燃料电池温度分布的影响

当燃料电池工作在较低工作电压的时候，电池内部的温度较高，温差较大，温度分布不太均匀，此时需要对燃料电池进行冷却，因此本节模拟研究设定燃料电池的工作电压为 0.3v，冷却水温度为 70°C。冷却水流速是影响燃料电池内部温度分布的一个重要参数，因此，本节将分别从冷却水流速为 0.1m/s，0.3m/s，0.5m/s，0.7m/s，1m/s，2m/s 来进行模拟研究。

5.3.1 冷却水流速对膜内温度分布的影响

通过模拟计算，冷却水流速为 0.1m/s 时，冷却水流速为 0.3m/s 时，冷却水流速为 0.5m/s 时，冷却水流速为 0.7m/s 时，冷却水流速为 1m/s 时，冷却水流速为 2m/s 时，燃料电池膜内温度分布图如下（单位为 K）：

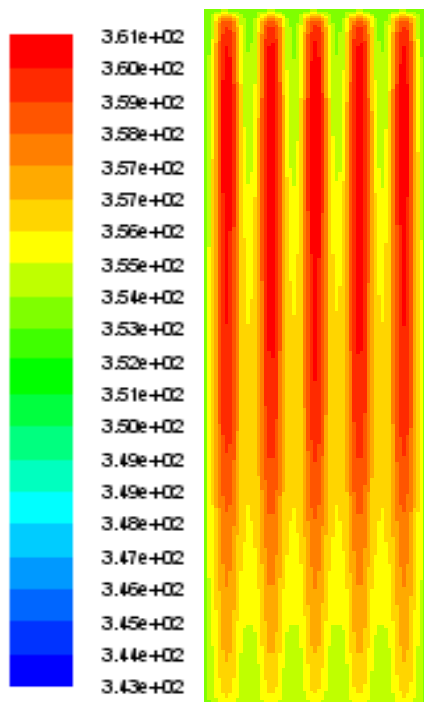


图 5-2 冷却水流速为 0.1m/s

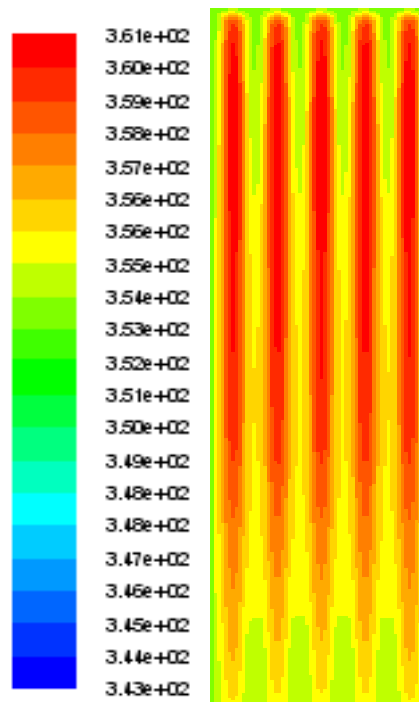


图 5-3 冷却水流速为 0.3m/s

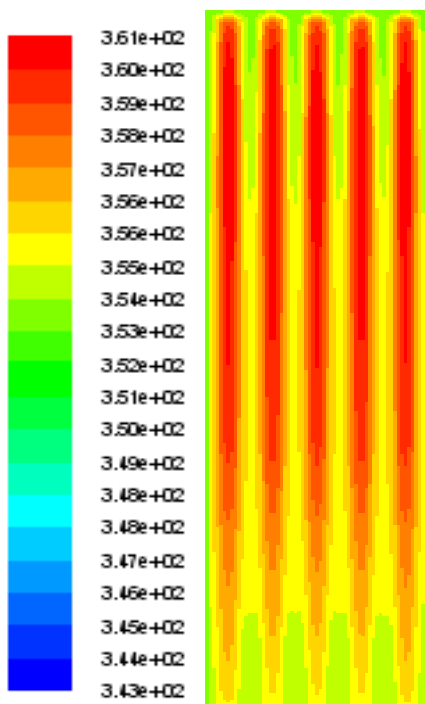


图 5-4 冷却水流速为 0.5m/s

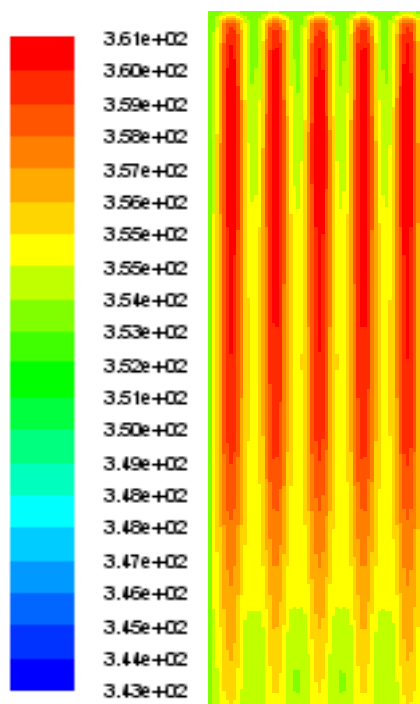


图 5-5 冷却水流速为 0.7m/s

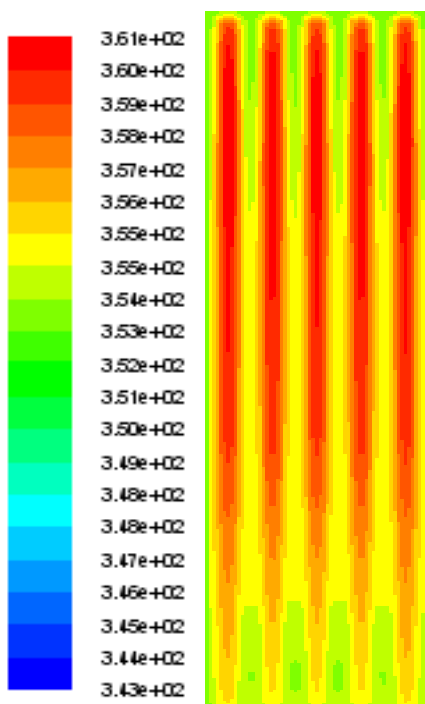


图 5-6 冷却水流速为 1m/s

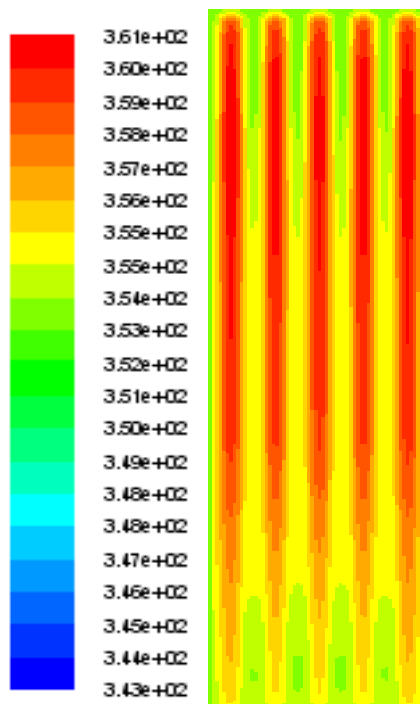


图 5-7 冷却水流速为 2m/s

由图 5-2 到图 5-7 可以看出，改变冷却水流速对膜内温度分布的影响非常小，膜内温差很小，说明冷却水流速的大小不是影响电池内部温度变化的主要原因。

5.3.2 不同冷却水流速下冷却水出口温度比较

通过模拟计算，冷却水流速为 0.1m/s 时，冷却水流速为 0.3m/s 时，冷却水流速为 0.5m/s 时，冷却水流速为 0.7m/s 时，冷却水流速为 1m/s 时，冷却水流速为 2m/s 时，冷却水出口温度分布图如下（单位为 K）：

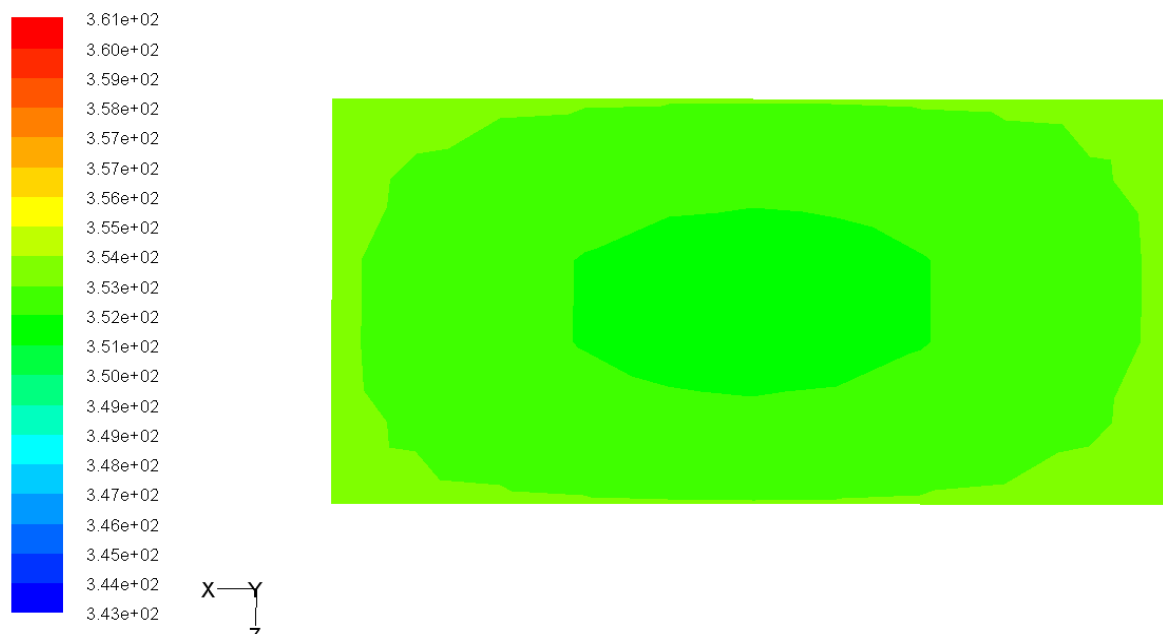


图 5-8 冷却水流速为 0.1m/s

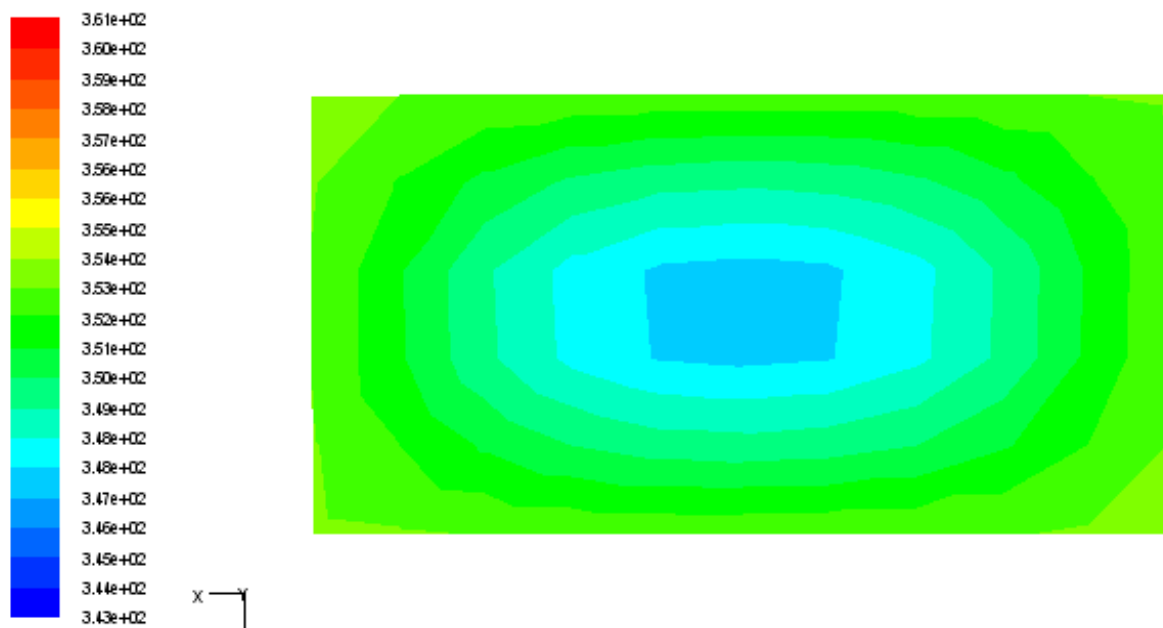


图 5-9 冷却水流速为 0.3m/s

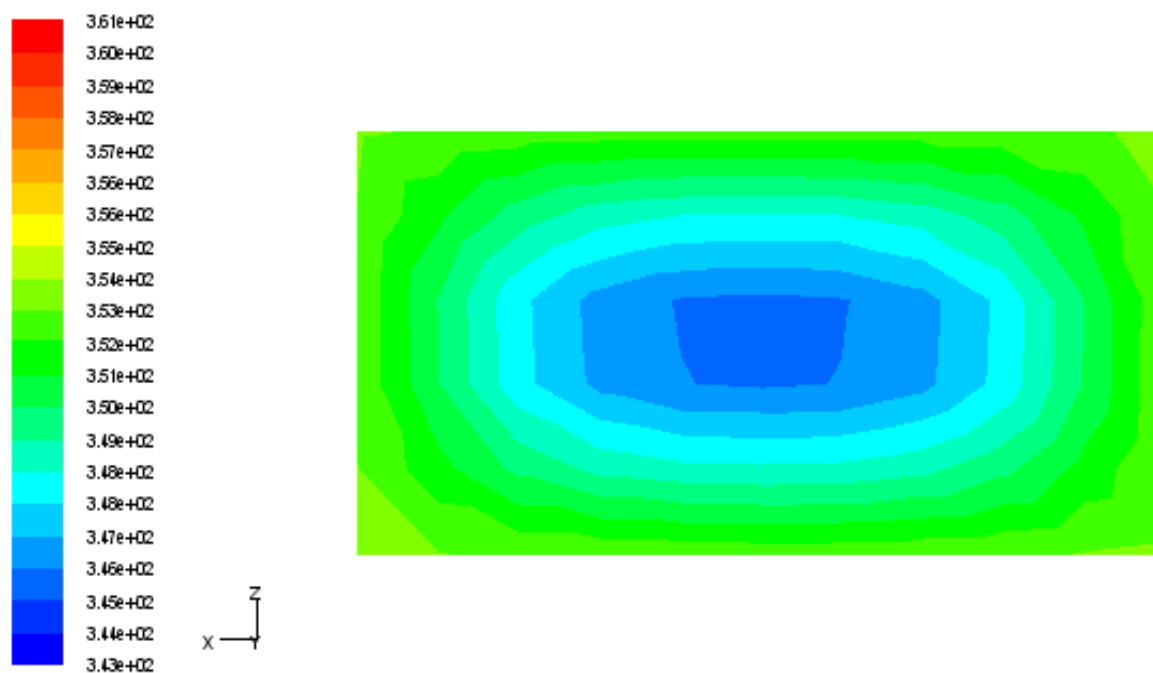


图 5-10 冷却水流速为 0.5m/s

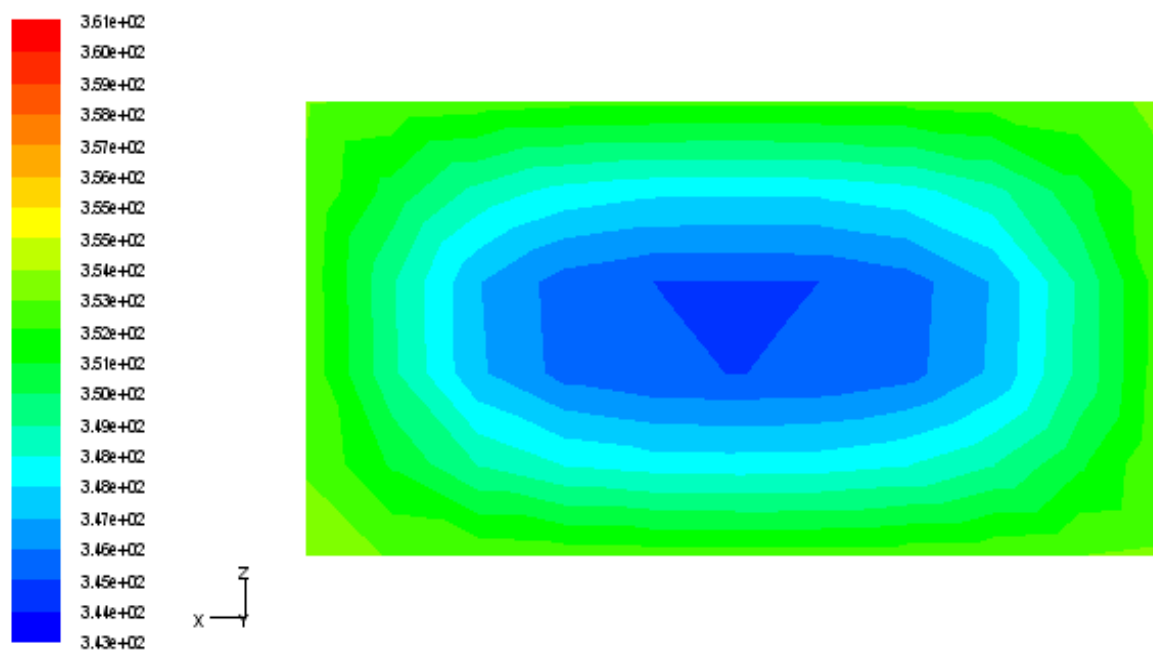


图 5-11 冷却水流速为 0.7m/s

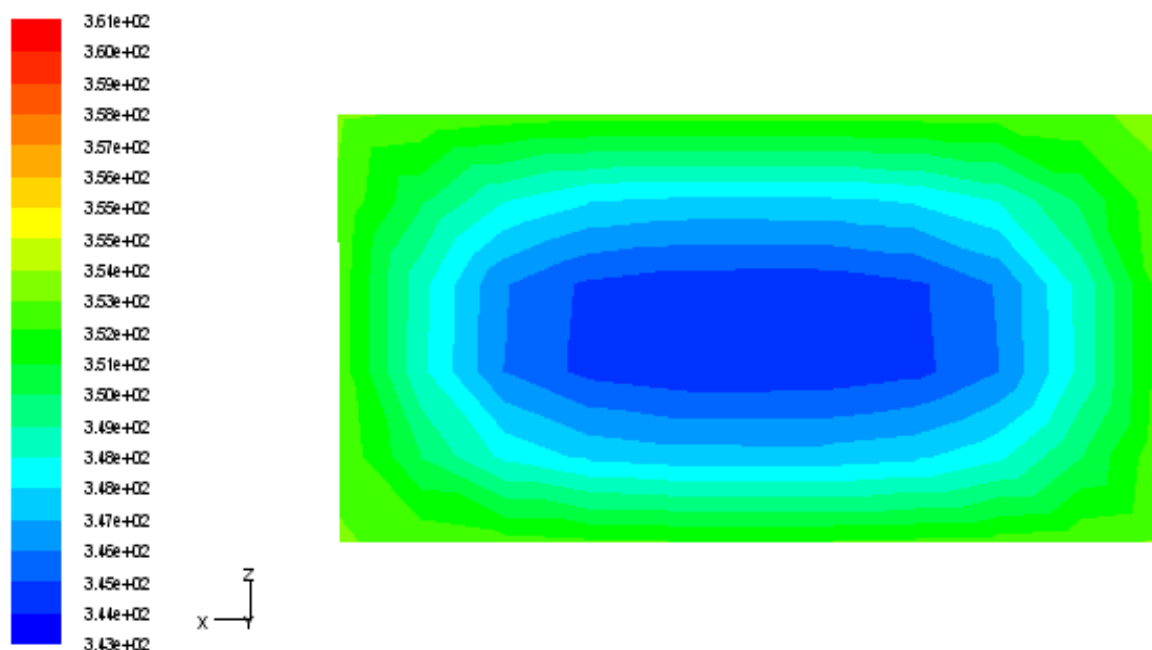


图 5-12 冷却水流速为 1m/s

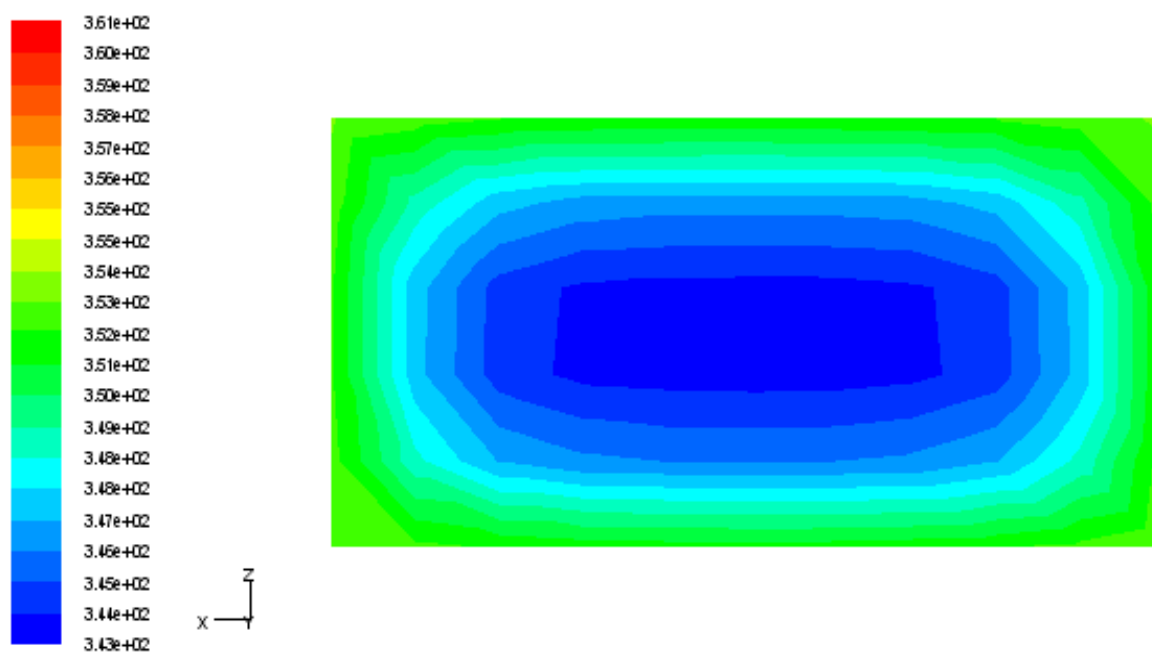


图 5-13 冷却水流速为 2m/s

由图 5-8 到图 5-13 可以看出，改变冷却水流速对冷却水出口温度分布的影响很大，冷却水流速越低，冷却水出口温度越高，冷却水流速越高，冷却水出口温度越低。流速越低带走的热量越少，流速越高带走的热量越多。

5.3.3 改变冷却水流速对沿流道方向膜中心温度的影响

通过模拟计算，冷却水流速为 0.1m/s 时，冷却水流速为 0.3m/s 时，冷却水流速为 0.5m/s 时，冷却水流速为 0.7m/s 时，冷却水流速为 1m/s 时，冷却水流速为 2m/s 时，

燃料电池沿流道方向膜中心温度变化图如下：

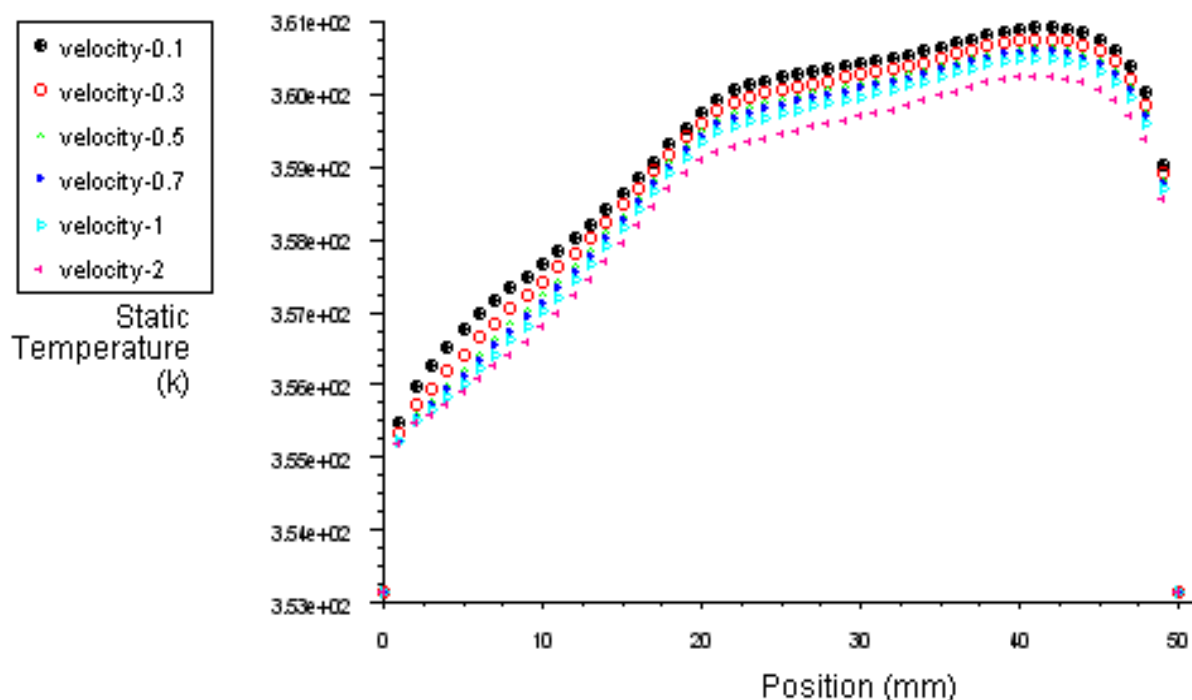


图 5-14 不同冷却水流速沿流道方向膜中心温度变化图

由图 5-14 可以看出，冷却水流速为 0.1m/s 时，整条线位于其他线上方，沿流道方向膜中心温度最高，冷却水流速为为 0.3m/s 时，沿流道方向膜中心温度降低，冷却水流速为为 0.5m/s 时，沿流道方向膜中心温度又降低，冷却水流速为 0.7m/s 时，沿流道方向膜中心温度又有所降低，冷却水流速为 1m/s 时，沿流道方向膜中心温度继续降低，冷却水流速为 2m/s 时，整条线位于其他线下方，沿流道方向膜中心温度最低。冷却水流速越低，膜中心温度越高，冷却水流速越高，膜中心温度越低，但是，冷却水流速对沿流道方向膜中心温度分布的影响比较小，差距在 1K 以内。因此，在实际冷却水流速的设计上，应尽量在条件允许的范围之内保持比较高的冷却水流速，这对于改善电池内部的温度分布有一定的积极作用。

5.4 改变冷却水温度对燃料电池温度分布的影响

当燃料电池工作在较低工作电压的时候，电池内部的温度较高，温差较大，温度分布不太均匀，此时需要对燃料电池进行冷却，因此本节模拟研究设定燃料电池的工作电压为 0.3v，冷却水流速为 2m/s。冷却水温度是影响燃料电池内部温度分布的一个重要参数，因此，本节将分别从冷却水温度为 10℃，20℃，30℃，40℃，50℃，60℃来进行模拟研究。

5.4.1 冷却水温度对膜内温度分布的影响

通过模拟计算，冷却水温度为 10℃时，冷却水温度为 20℃时，冷却水温度为 30℃时，冷却水温度为 40℃时，冷却水温度为 50℃时，冷却水温度为 60℃时，燃料电池膜内温度分布图如下（单位为 K）：

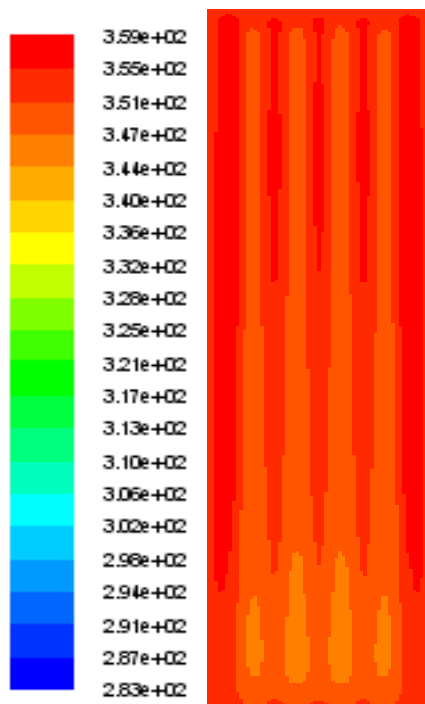


图 5-15 冷却水温度为 10℃

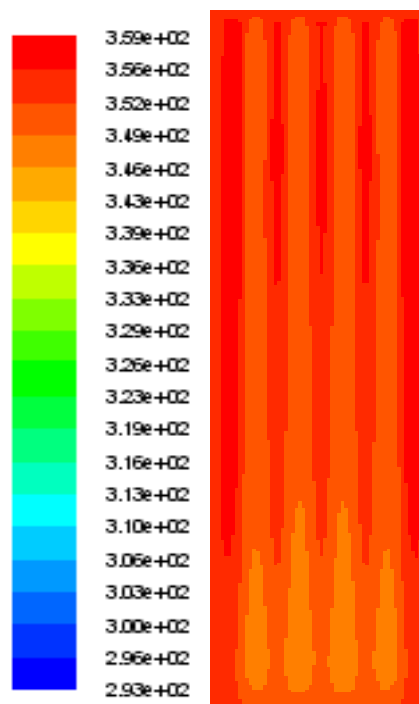


图 5-16 冷却水温度为 20℃

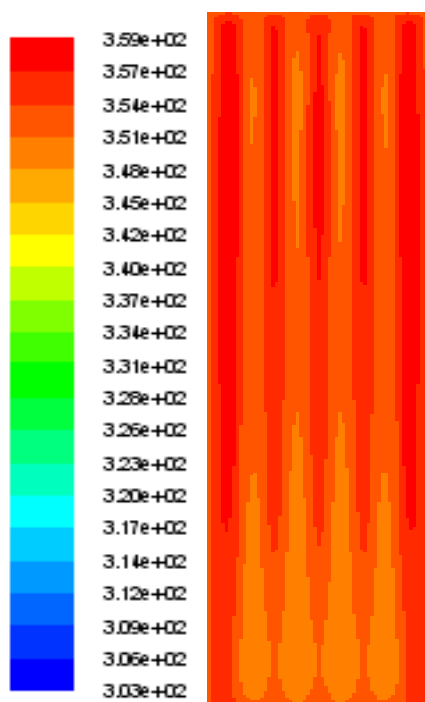


图 5-17 冷却水温度为 30℃

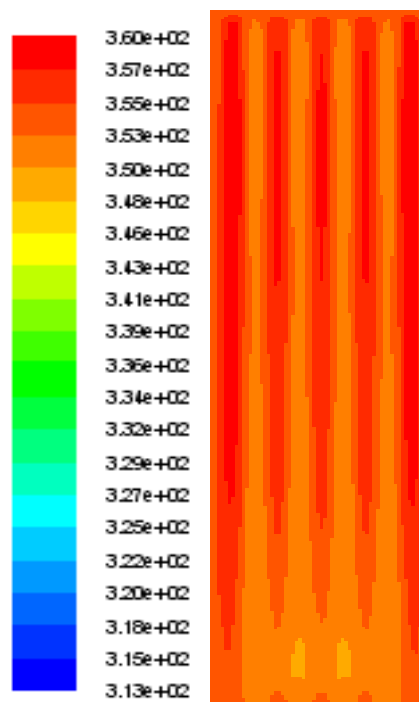


图 5-18 冷却水温度为 40℃

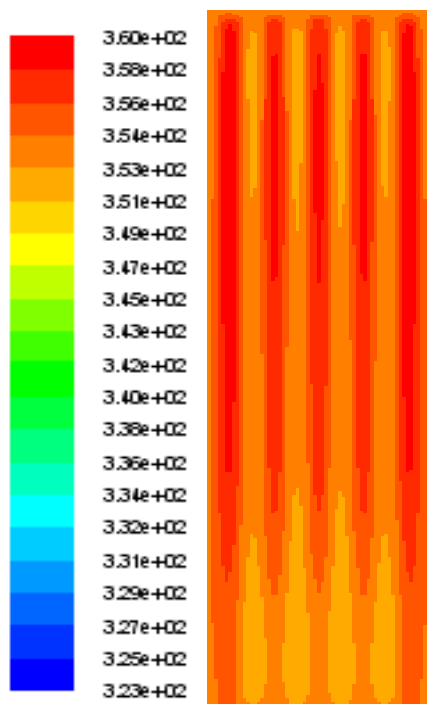


图 5-19 冷却水温度为 50℃

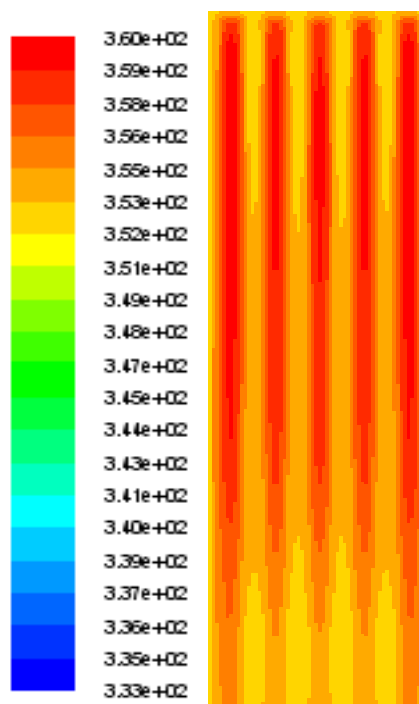


图 5-20 冷却水温度为 60℃

由图 5-15 到图 5-20 可以看出，冷却水温度较低时，膜内温度比较低，冷却水温度较高时，膜内温度较高。经计算，冷却水温度为 10℃时，膜内温度变化范围为：346.24K~358.57K，冷却水温度为 20℃时，膜内温度变化范围为：347.60K~358.88K，冷却水温度为 30℃时，膜内温度变化范围为：348.94K~359.18K，冷却水温度为 40℃时，膜内温度变化范围为：350.25K~359.48K，冷却水温度为 50℃时，膜内温度变化范围为：351.27K~359.80K，冷却水温度为 60℃时，膜内温度变化范围为：352.36K~360.15K。降低冷却水的温度可以显著降低膜内温度，虽然使膜内温差增大，但是却起到了很好的冷却效果。

5.4.2 不同冷却水温度下冷却水出口温度比较

通过模拟计算，冷却水温度为 10℃时，冷却水温度为 20℃时，冷却水温度为 30℃时，冷却水温度为 40℃时，冷却水温度为 50℃时，冷却水温度为 60℃时，冷却水出口温度分布图如下（单位为 K）：

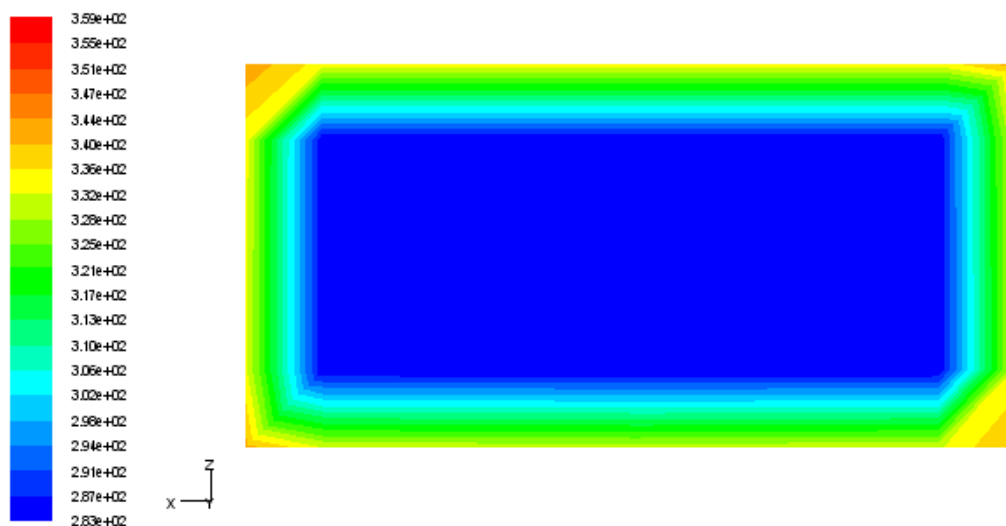


图 5-21 冷却水温度为 10°C 时

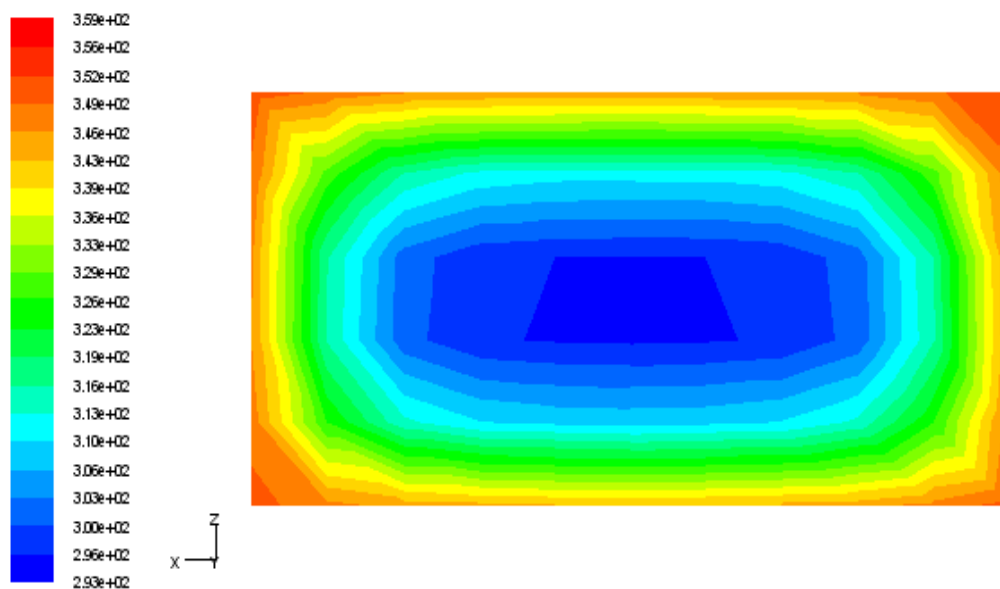


图 5-22 冷却水温度为 20°C 时

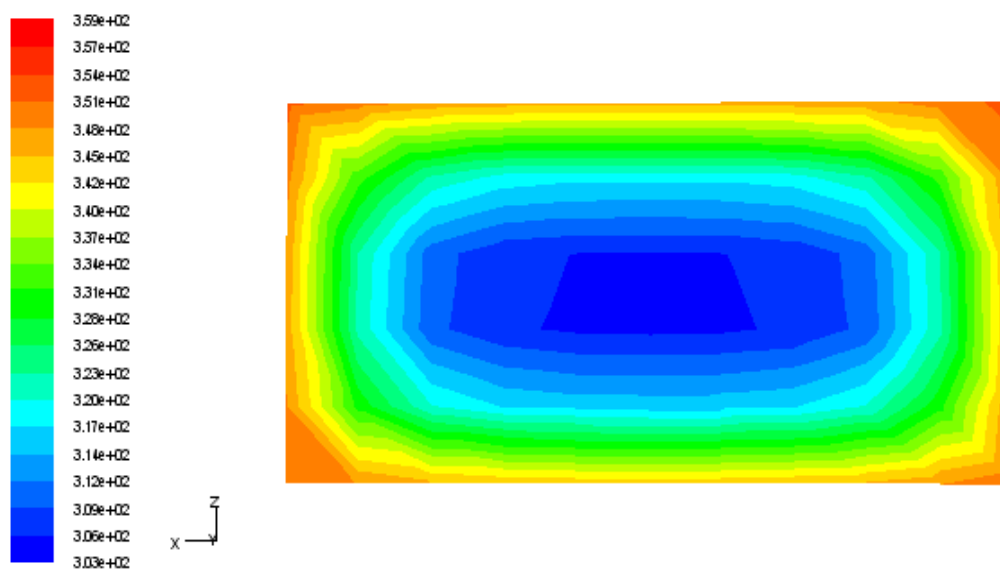


图 5-23 冷却水温度为 30°C 时

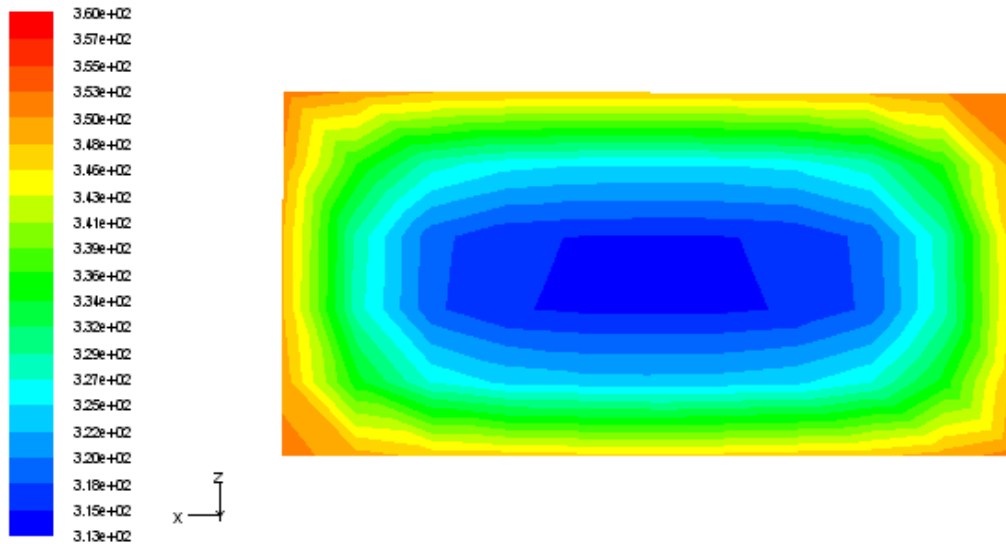


图 5-24 冷却水温度为 40°C 时

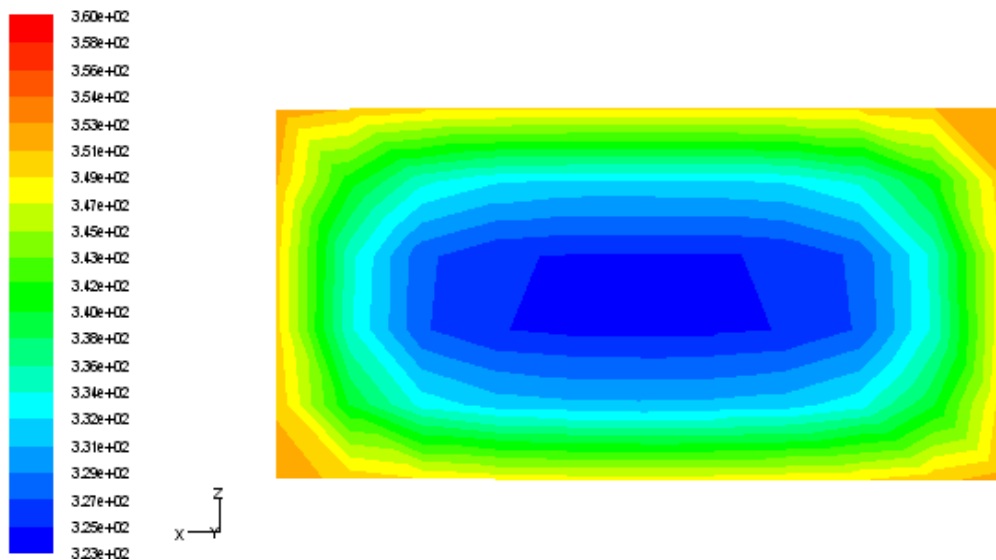


图 5-25 冷却水温度为 50°C 时

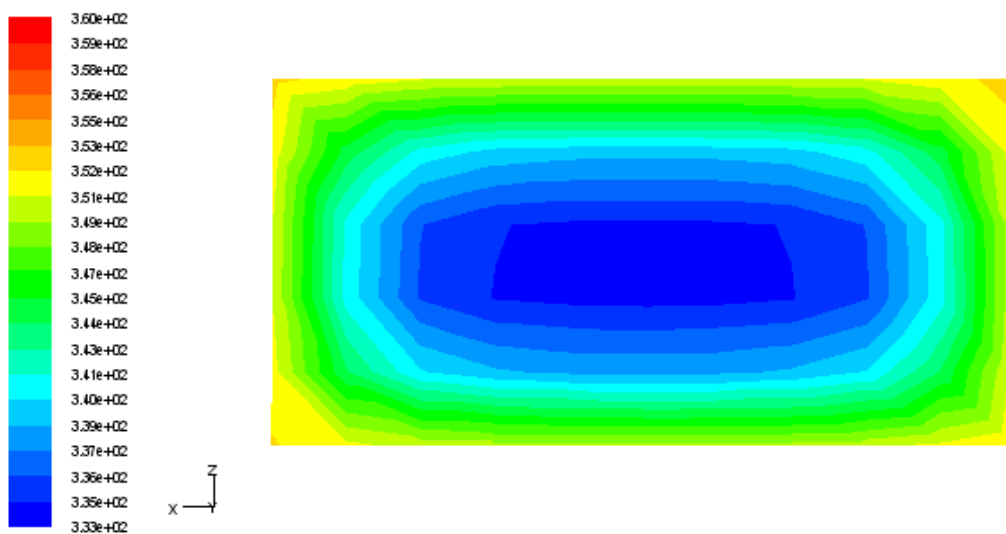


图 5-26 冷却水温度为 60°C 时

由图 5-21 到图 5-26 可以看出, 改变冷却水温度对冷却水出口温度分布的影响很大, 冷却水温度越低, 冷却水出口温度越低, 冷却水温度越高, 冷却水出口温度越高。温度越低带走的热量越多, 温度越高带走的热量越少。

5.4.3 改变冷却水温度对沿流道方向膜中心温度的影响

通过模拟计算, 冷却水温度为 10℃时, 冷却水温度为 20℃时, 冷却水温度为 30℃时, 冷却水温度为 40℃时, 冷却水温度为 50℃时, 冷却水温度为 60℃时, 沿流道方向膜中心温度分布图如下:

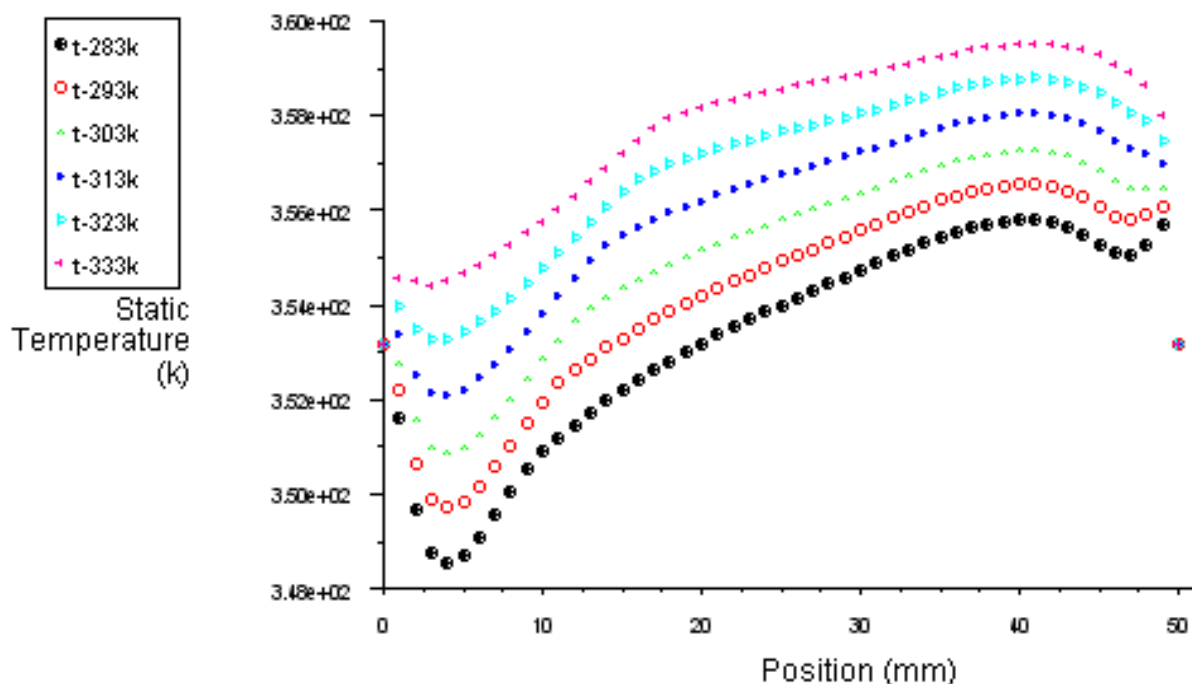


图 5-27 不同冷却水温度下沿流道方向膜中心温度变化图

由图 5-27 可以看出, 冷却水温度为 10℃时, 整条线位于其他线下方, 沿流道方向膜中心温度最低, 沿冷却水温度为 20℃时, 沿流道方向膜中心温度升高, 冷却水温度为 30℃时, 沿流道方向膜中心温度又升高, 冷却水温度为 40℃时, 沿流道方向膜中心温度继续升高, 冷却水温度为 50℃时, 沿流道方向膜中心温度又再升高, 冷却水温度为 60℃时, 整条线位于其他线上方, 沿流道方向膜中心温度最高。随着冷却水温度的降低, 沿流道方向膜中心的温度也不断降低, 而且效果非常显著, 说明冷却水温度越低, 冷却效果越好, 但冷却水温度过低时, 在流道前端一小段位置膜中心温度下降太快, 不利于电化学反应。通过分析, 在冷却水温度为 20℃时, 既可以达到冷却的目的, 又不至于使初段温度过低而降低电化学反应程度。

5.5 改变冷却水流向对燃料电池温度分布的影响

当燃料电池工作在较低工作电压的时候，电池内部的温度较高，温差较大，温度分布不太均匀，此时需要对燃料电池进行冷却，因此本节模拟研究设定燃料电池的工作电压为 0.3v，冷却水流速为 2m/s，冷却水温度为 20℃。冷却水流向对燃料电池内部温度分布存在一定的影响，因此，本节将从冷却水顺流和逆流来进行模拟研究。

5.5.1 冷却水流向对膜内温度分布的影响

通过模拟计算，冷却水顺流和逆流时燃料电池膜内温度分布图如下（单位为 K）：

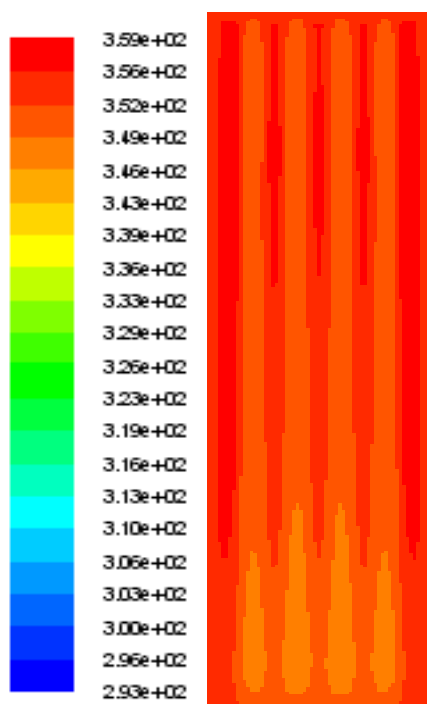


图 5-28 冷却水顺流

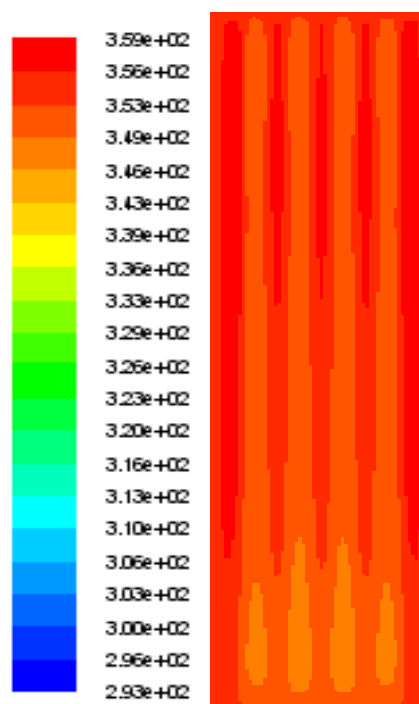


图 5-29 冷却水逆流

由图 5-28 和图 5-29 可以看出，冷却水顺流和逆流时，膜内温度变化不明显。经计算，冷却水顺流时膜内温度变化范围为：347.6K~358.88K，冷却水逆流时膜内温度变化范围为：348.11K~358.99K，可见，冷却水顺流和逆流时对膜内温度分布的影响差别不大。

5.5.2 不同冷却水流向冷却水出口温度比较

通过模拟计算，冷却水顺流和逆流时冷却水出口温度分布图如下（单位为 K）：

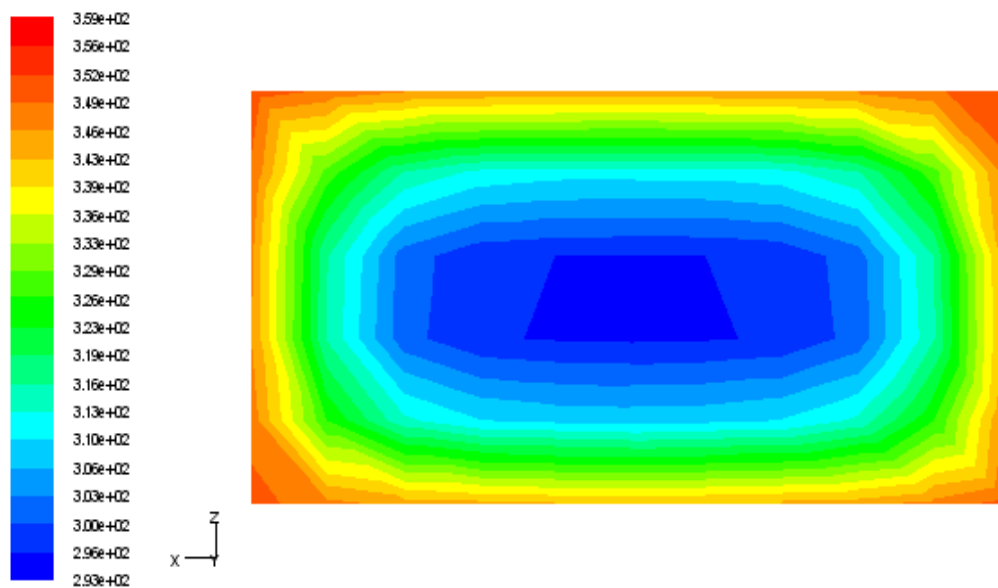


图 5-30 冷却水顺流

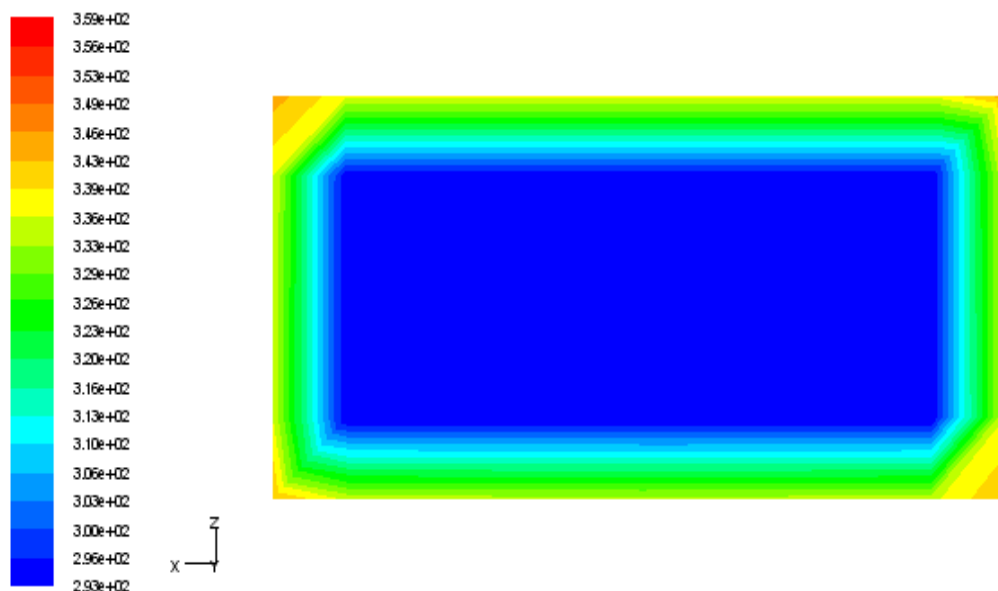


图 5-31 冷却水逆流

由图 5-30 和图 5-31 可以看出,改变冷却水流向对冷却水出口温度分布的影响很大,冷却水顺流时冷却水出口温度较高,冷却水逆流时冷却水出口温度较低。经计算,冷却水顺流时冷却水出口温度变化范围为: 295.84K~351.74K,冷却水逆流时冷却水出口温度变化范围为: 293.15K~344.68K,逆流时冷却水出口温度比顺流时冷却水出口温度低,这是因为逆流时,冷却水先吸热,后随着热源的减弱冷却水吸热量变小,所以总的吸热量变小;相反,顺流时,冷却水吸热量相对较大。

5.5.3 改变冷却水流向对沿流道方向膜中心温度的影响

通过模拟计算，冷却水顺流和逆流时沿流道方向膜中心温度分布图如下

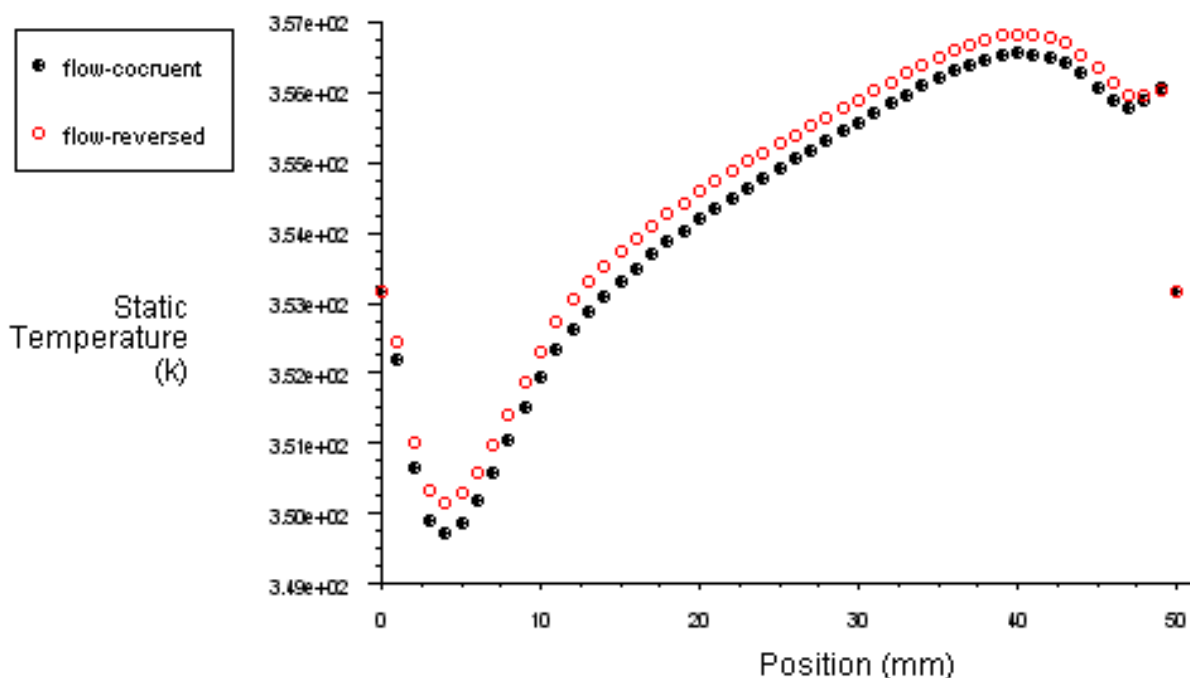


图 5-32 冷却水顺流和逆流时沿流道方向膜中心温度变化图

由图 5-32 可以看出，冷却水顺流时沿流道方向膜中心温度比冷却水逆流时低，但相差不大。经计算，冷却水顺流时沿流道方向膜中心温度变化范围为：349.71K~356.54K，冷却水逆流时沿流道方向膜中心温度变化范围为：350.16K~356.83K，由此可见，冷却水顺流和逆流对沿流道方向膜中心温度的影响不大，这是因为反应中生成的热量主要靠反应生成的水和沟脊导热带走的。

5.6 本章小结

本章通过改变冷却水流速，温度和流向对带冷却通道的直流道质子交换膜燃料电池进行了模拟计算，通过计算分析可得出：

(1) 冷却水流速为 0.1m/s 时，沿流道方向膜中心温度最高，冷却水流速为 2m/s 时，沿流道方向膜中心温度最低。冷却水流速越低，膜中心温度越高，冷却水流速越高，膜中心温度越低，但是，冷却水流速对沿流道方向膜中心温度分布的影响比较小，因此，在实际冷却水流速的设计上，应尽量在条件允许的范围之内保持比较高的冷却水流速，这对于改善电池内部的温度分布有一定的积极作用；

(2) 冷却水温度为 10℃时，沿流道方向膜中心温度最低，冷却水温度为 60℃时，沿流道方向膜中心温度最高。随着冷却水温度的降低，沿流道方向膜中心的温度也不断降

低,而且效果非常显著,说明冷却水温度越低,冷却效果越好。在冷却水温度为 20℃时,既可以达到冷却的目的,又不至于使初段温度过低而降低电化学反应程度,而且 20℃的冷却水比较容易获得,因此在实际选取冷却水温度时,应尽量选择在 20℃左右,以达到良好的冷却效果,保持电池的最佳性能;

(3) 冷却水顺流时,膜内温度变化范围为: 347.6K~358.88K,冷却水逆流时,膜内温度变化范围为: 348.11K~358.99K。冷却水顺流时沿流道方向膜中心温度变化范围为: 349.71K~356.54K,冷却水逆流时沿流道方向膜中心温度变化范围为: 350.16K~356.83K,冷却水顺流和逆流时对膜内温度分布的影响差别不大,冷却水顺流和逆流对沿流道方向膜中心温度的影响不大。

结论与展望

1 结论

本文在查阅相关文献的基础上,介绍了燃料电池的发展现状和质子交换膜燃料电池热管理的方法,对质子交换膜燃料电池的模拟方法和现状进行了总结和分析,描述了Fluent软件中PEM模块的数学模型和物理模型,并在此基础上,首先分析了直流道质子交换膜燃料电池在不同工作电压下的温度分布;然后分析了改变加湿程度和改变孔隙率对燃料电池的性能及温度分布的影响,接着,进一步分析了带冷却通道的直流道质子交换膜燃料电池的温度分布,分别模拟了改变冷却水流速,改变冷却水温度,改变冷却水流向对质子交换膜燃料电池的影响。

(1) 0.1V下的平均电流密度为 $1.6\text{A}/\text{cm}^2$,电池内部的最高温度为 363.58K ,膜中最大温差为 10.6K ,0.3v下平均电流密度为 $1.19\text{A}/\text{cm}^2$,电池内部的最高温度为 358.24K ,膜中最大温差为 5.21K ,0.5v下的平均电流密度为 $0.37\text{A}/\text{cm}^2$,电池内部的最高温度为 354.72K ,膜中最大温差为 1.6K ,0.7v下的平均电流密度为 $0.06\text{A}/\text{cm}^2$,电池内部的最高温度为 353.34K ,膜中最大温差为 0.2K ,0.9v下的平均电流密度为 $0.0007\text{A}/\text{cm}^2$,电池内部的最高温度为 353.15K ,膜中最大温差为 0.01K 。

工作电压越低,电流密度越大,电池内部温度越高,温差越大,质子交换膜越容易脱水,电池的工作可靠性越差,工作电压越高,电流密度越小,电池内部温度越低,温差越小,质子交换膜越不易干涸,电池的工作可靠性越强。

(2) 阴阳极加湿水质量分数均为0.3时膜内温度分布比较均匀,膜内水含量增加,其内阻减小,膜的导电性增强,化学反应加剧,电池性能增强。阴阳极加湿水质量分数均为0.5,0.7,0.9时膜中心温度急剧下降,那是因为随着加湿程度的增加,反应气体被水蒸气稀释,从而造成反应界面上反应气体的不足,另一个原因是质子交换膜含水量过多,其电导率将会下降,导致电池的欧姆电压降增大,电池性能降低。

不加湿时电池前半段膜内水的摩尔浓度太低,膜脱水严重,膜容易破裂致使 H_2 、 O_2 混合,甚至会发生爆炸。阴阳极加湿水的质量分数均为0.3时,整个电池膜内水的摩尔浓度都在比较合理的水平,膜的含水量适中,此时膜的润湿状况良好,电池内水平衡处于最佳状态。阴阳极加湿水的质量分数超过0.5时,除前端一段膜内水的摩尔浓度比较正常之外,其余大部分区域膜内水的摩尔浓度非常高,膜内含水量严重过剩,这会导致膜的电导率下降,电池的欧姆电压降增大,过多的水还会淹没催化剂的活性点,致使电池

性能降低。

(3)改变孔隙率对膜内温度分布的影响非常小,膜内温差很小,说明孔隙率的大小不是影响电池内部温度变化的主要原因;

扩散层和催化层孔隙率分别为 0.4 和 0.375 时,膜中心温度最低,扩散层和催化层孔隙率分别为 0.8 和 0.775 时,膜中心温度最高。孔隙率越小,膜中温度越低,孔隙率越大,膜中温度越高。孔隙率一般设计为扩散层 0.5,催化层 0.475,这样既可以保证电化学反应顺利进行,又可以使电池的物理结构不易损坏。

(4)冷却水流速为 0.1m/s 时,沿流道方向膜中心温度最高,冷却水流速为 2m/s 时,沿流道方向膜中心温度最低。但是,冷却水流速对沿流道方向膜中心温度分布的影响比较小,因此,在实际冷却水流速的设计上,应尽量在条件允许的范围之内保持比较高的冷却水流速,这对于改善电池内部的温度分布有一定的积极作用;

冷却水温度为 10℃时,沿流道方向膜中心温度最低,冷却水温度为 60℃时,沿流道方向膜中心温度最高。在冷却水温度为 20℃时,既可以达到冷却的目的,又不至于使初段温度过低而降低电化学反应程度。

冷却水顺流时冷却水出口温度较高,冷却水逆流时冷却水出口温度较低。冷却水顺流和逆流时,膜内温度变化不明显,冷却水顺流和逆流对膜内温度分布的影响差别不大。冷却水顺流时沿流道方向膜中心温度比冷却水逆流时低,但相差不大,冷却水顺流和逆流对沿流道方向膜中心温度的影响差别不大。

2 展望

本文通过计算机模拟的方法对质子交换膜燃料电池的热管理进行了初步研究和探索。工作中还存在很多不完善、值得进一步研究的地方,对单电池进行冷却模拟只是进行燃料电池堆热管理的基础,重点应该向电池堆延伸。

(1)怎样使燃料电池的水管理和热管理结合起来研究是一个不容忽视的问题,因为电池中存在水的相变,和热管理是有紧密联系的,所以加入水的相变研究才能更加准确地得到电池内部的传热传质情况。

(2)采取氢氧加湿气体能明显提高电池的性能,但是膜中温度分布确有所升高,如何既提高电池性能,又能控制好膜中温度是一个研究方向。

(3)设计更优化的冷却通道来提高冷却效果。由于冷却通道的位置、形状,冷却水的流量都对温度控制起着非常重要的作用,因此如何进一步研究不同位置,不同形状的冷

却通道以及合理的冷却水流量是今后研究的一个方向。

参考文献

- [1] 黄倬, 屠海令, 张冀强, 詹锋. 质子交换膜燃料电池的研究开发与应用[M]. 冶金工业出版社, 2000, 5
- [2] 刘凤君. 高效环保的燃料电池发电系统及其应用 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2005.10
- [3] 陈军, 陶占泉. 能源化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004
- [4] 刘凤君. 高效环保的燃料电池发电系统及其应用[M]. 机械工业出版社, 2005
- [5] 黄镇江, 刘凤君. 燃料电池及其应用[M]. 北京: 电子工业出版社, 2005: 6-14
- [6] Choi K H, Peck D H, et al. Water transport in polymer membranes for PEMCF[J]. Journal of Power Sources, 2000, (86): 197-201.
- [7] Sridhar et al. Humidification studies on polymer electrolyte membrane fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2001, (101): 72-75.
- [8] Knobbe M W. Gas and water management in a Proton exchange membrane fuel cell stack[M]. USA, M.Sc. Thesis, University of Kansas, Lawrence, Kansas, 2000.
- [9] Miachon S, Aldebert P. Internal hydration H₂/O₂ 100cm² polymer electrolyte membrane fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 1995, 56(1): 31-36
- [10] 贝克达尔 TA, 布雷戈利 L 等. 具有亲水基体层的燃料电池[P]. 中国专利: 00817127.0, 2003-4-9.
- [11] Watanabe M, Uchida H, et al. Self-humidifying polymer electrolyte membrane for fuel cells[J]. J. Electrochem. Soc. 1996, (143): 3847-3852.
- [12] 胡里清. 一种可使燃料电池种的质子交换膜得到均匀水分布的方法[P]. 中国专利: 01113153.5, 2003-1-9.
- [13] 张扬军, 李希浩, 黄海燕等. 燃料电池汽车动力系统热管理[J]. 汽车工程, 2003, 6: 561-56
- [14] Xiaochen Yu, Biao Zhou. Water and thermal management for Ballard PEM fuel cell stack[J]. Journal of Power Sources, 2005, 147: 184-195
- [15] Yahia Lasbet, Bruno Auvity. A chaotic heat-exchanger for PEMFC cooling applications[J]. Journal of Power Sources, 2005, 8(030)
- [16] S.M.Senn, D.Poulikakos. Laminar mixing, heat transfer and Pressure drop in tree-like micro channel nets and their application for thermal management in polymer electrolyte fuel cells[J]. Journal of Power Sources 2004, 130: 178-191
- [17] Bernardi D M. Water-balance Calculation for Solid polymer electrolyte Fuel Cell[J]. J

Electro hem Soc, 1990, 137: 3344-3353

[18] Springer T E. Polymer Electrolyte Fuel Cell Model[J]. J Electrohem Soc, 1991, 138(8): 2334-2345

[19] 叶芳等. PEMFC 的膜及阴极催化层数值模拟[J], 工程热物理学报, 2004, 25(5)

[20] Fuller T F, Newman J. Water and Thermal Management in Solid Polymer Electrolyte Fuel Cells[J]. J Electrochem Soc, 1993, 140: 1218-1225

[21] Dannenberg K. Mathematical Model of The PEMFC[J]. J. Apply. Electro hem, 2000, 30(12): 1377-1387

[22] Janssen,G.J.M. A phenomenological model of water transport in a proton exchange membrane fuel cell[J], J Electrochem. Soc., 2001, 148(12): A1313-A1323

[23] Djilali N.,Lu D.M. Influence of heat transfer and water transport in fuel cells, Int .J. Therm. Sci., 2002, 41: 29-40

[24] Singh D, Lu D M, Djilali N. A two-dimensional analysis of mass transport in proton exchange membrane fuel cells[J]. J Engineering Science, 1999, 37(4): 431-452.

[25] Kulikovsky A A, Kivisek J,Kornyshev A A. Modeling the cathode compartment of polymer electrolyte fuel cells: dead and active reaction zones[J]. J Electrochem Soc, 1999, 146(II): 3981-3991

[26] Dohle H, Mergel J, Stolten D. The current voltage plot of PEM fuel cell with long feed channel [J]. Electrochemistry Communications, 2001, 3(2): 73-80

[27] Kornyshev A A, Kulikovsky A A. Characteristic length of fuel and oxygen consumption in feed channels of polymer electrolyte fuel cell[J]. Electrochimica Acta, 2001, 46(28): 4389-4395.

[28] 詹志刚等. PMEFC 气体扩散场数值模拟[J]. 电池, 2004, 34(6)

[29] 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[J]. 北京化工大学学报, 2003, 30(5)

[30] Yi J S, Trung Van Nguyen. Multicomponent transport in porous electrodes of proton exchange membrane fuel cells using the interdigitated gas distributors[J]. J Electrochem Soc, 1999, 146(1): 38-45

[31] 李茂春, 张连洪等. 质子交换膜燃料电池阳极流场数值模拟及流场板沟槽尺寸优化 [J]. 天津理工大学学报, 2005, 21(1)

[32] Divisek, J.Mosig, J., Stefen, B., Stimming, U. Proton exchange membrane fuel cell model[J]. Electrochemical engineering and energy. Plenum Press, 1995, NY, pp187-196

[33] Dutta S,Shimpalee S. Three-dimensional Numerical Simulation of Straight Channel PEM

- Fuel Cells[J]. *J. Apply Electrochem*, 2000, 30(2): 135-146
- [34] Dutta S.S, himpalee S., VanZee.J.W. Numerical prediction of mass-exchange between cathode and anode channels in a PEM fuel cell[J]. *J. of Heat and Mass Transfer*, 2001, 44: 2029-2042
- [35] Berning,T.,Lu, D.M., and Djilali,N. Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell[J]. *J. Power Sources*, 2002, 10(6): 284-294
- [36] Um,S., and Wang, C.Y Three-dimensional analysis of transport and reaction in Proton exchange membrane fuel cells[J]. *Proceeding of ASME fuel cells Division*, 2000, 11: 5-10
- [37] 余江洪. 质子交换膜燃料电池堆的热模拟及优化[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2006
- [38] 李忠华. 质子交换膜燃料电池热模拟计算[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2007
- [39] 张竹茜. 质子交换膜燃料电池优化研究[D]. 北京: 北京科技大学. 2007
- [40] 朱蓉文. 质子交换膜燃料电池中温度分布的模拟[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2006
- [41] 查全性. 电极过程动力学导论[M](第二版). 武汉: 武汉大学出版社, 1987:85-96
- [42] Tafel J Z. *Physik. Chem.*, 1905, 50(8): 641
- [43] Butler J A V. *Trans. Faraday Soc.*, 1924, 19: 734; 1932, 28: 379
- [44] Kim J, Lee S M, Srinivasan S. Modeling of proton exchange membrane fuel cell performance with an empirical equation. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142(8): 2670-2674
- [45] MA Hai-peng(马海鹏), ZHANG Hua-min(张华民), HU Jun(胡军), et al • PEMFC 阴极排水的研究[J] • *Battery Bimonthly(电池)*, 2006, 36(4): 249-251.
- [46] Chen F L, Su Y G, Soong C Y, et al • Transient behavior of water transport in the membrane of a PEM fuel cell[J] • *J Electroanalytical Chemistry*, 2004, 566(1): 85-93.
- [47] Rajalakshmi N, Jayanth T T, Thangamuthu R G, et al • Water transport characteristics of polymer electrolyte membrane fuel cell[J] • *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, 29(10): 1 009-1014.
- [48] CHEN Shi-zhong(陈士忠), WU Yu-hou(吴玉厚) • 重力对质子交换膜燃料电池性能的影响[J] • *Journal of Shenyang Jianzhu University (Natural Science)*[沈阳建筑大学学报(自然科学版)], 2006, 22(4): 686-690.
- [49] 王江. 甲醇质子交换膜燃料电池的水和热管理. *洁净煤燃烧与发电技术*, 2002 (1)
- [50] Qi Z G, Kaufman A. Improvement of Water Management by a Microporous Sublayer for PEM Fuel Cells[J]. *Power Sources*, 2002, 109: 38-46.
- [51] Pasaogullari U, Wang C Y. Two-phase Transport and the Role of Micro-porous Layer in Polymer Electrolyte Fuel Cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(25): 4359-4369.

- [52] Gurau V, Barbir F, Liu H. An Analytical Solution of a Half-cell Model for PEM Fuel Cells[J]. Electrochem Soc. 2000,147(7):4485-4493.
- [53] Chua HS, Yeha C, Chenb F L. Effects of Porosity Change of gas Diffuser on Performance of Proton Exchange Membrane FuelCell[J]. Power Sources, 2003, 123:1-9.
- [54] 詹志刚.质子交换膜燃料电池中水传输机理研究[D].武汉:武汉理工大学,2006.
- [55] 詹志刚,张永生,肖金生,等.质子交换膜燃料电池梯度扩散层水传输研究[J].华中科技大学学报, 2007, 35(9):45-48.
- [56] 汪圣龙.质子交换膜燃料电池梯度扩散层研究[D].武汉:武汉理工大学,2005.
- [57] 李忠华,杜传进,侯献军. 质子交换膜燃料电池热管理研究[J]. 华东电力, 2007, 35(2): 19-22
- [58] Nguyen T V, et al. A Water and Heat Management Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cell[J]. Journal of Electrochemical Society, 1993, 140: 2178-2186
- [59] 姚仲鹏. 传热学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1995

攻读硕士学位期间取得的研究成果

在学期间已发表（包括已接受待发表）的论文，以及已投稿、或已成文打算投稿、或拟成文投稿的论文情况（只填写与学位论文内容相关的部分）：

序号	作者（全体作者，按顺序排列）	题目	发表或投稿刊物名称、级别	发表的卷期、年月、页码	相当于学位论文的哪一部分（章、节）	被索引收录情况
1	刘小波， 简弃非， 魏蕤	《PEMFC 膜电极研究 进展》	山西化工 一般刊物	29 2009.2 20-26		
2						

致谢

首先我要由衷的感谢我的导师简弃非教授,感谢他这三年来无论在本人的学习上、科研上,还是生活上对我都给予了极大的帮助。一直以来,简弃非教授以他严谨的治学态度、渊博的知识、丰富的实践及独到的科研眼光和平实的做人风格不断的教导我,激励我,使我受益终身。在此,对简老师的教诲和帮助表示衷心的感谢!

感谢学校的老师们,梁荣光教授,巫江虹老师,张勇老师,王惜慧老师,黄维军老师,张国强老师,在本人三年的研究生学习和生活,及毕业论文撰写过程中给予的帮助和指导,在此表示真诚的感谢!

另外,我还要感谢我的研究生阶段的同学和师兄姐妹们,从你们的身上学到的知识将使我受益非浅!在此表示感谢!

感谢所有关心过我的朋友们表示感谢!谢谢你们!

刘小波

华南理工大学

2010年5月20日