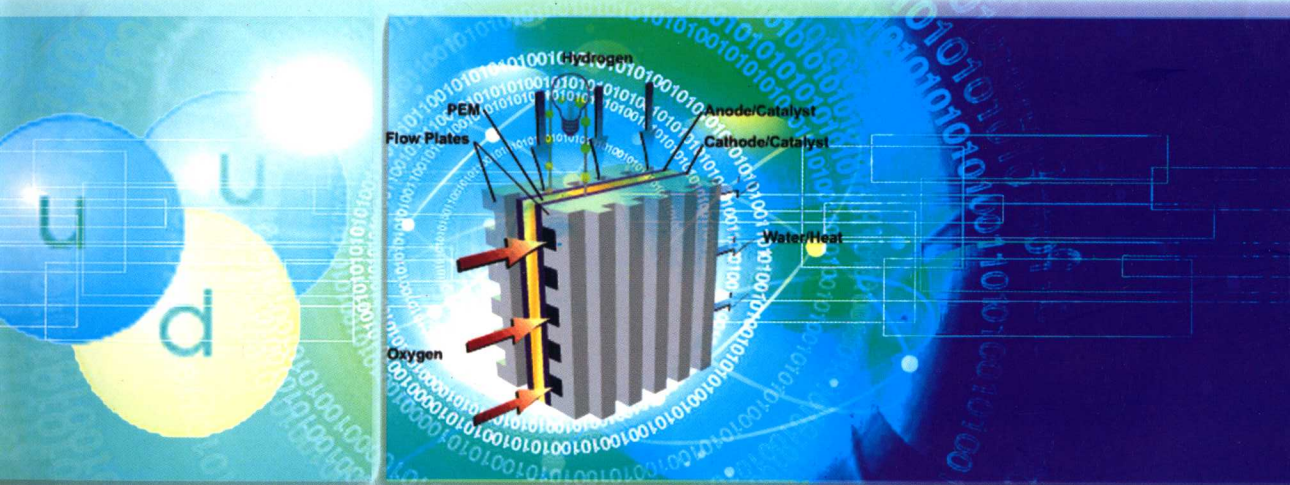


国家自然科学基金项目(NO.51106116) 联合资助
中央高校基本科研业务费专项资金

质子交换膜燃料电池 扩散层物性分形表征 方法及其应用

Fractal Characterization on Material Property
of Gas Diffusion Layer in PEM Fuel Cell

石英 全书海 娄小鹏 编著



中国地质大学出版社有限责任公司
ZHONGGUO DIZHI DAXUE CHUBANSHE YOUXIAN ZEREN GONGSI

国家自然科学基金(NO. 51106116)

中央高校基本科研业务费专项资金

联合资助

质子交换膜燃料电池扩散层物性 分形表征方法及其应用

Fractal Characterization on Material Property
of Gas Diffusion Layer in PEM Fuel Cell

石 英 全书海 姜小鹏 编著



中国地质大学出版社有限责任公司

ZHONGGUO DIZHI DAXUE CHUBANSHE YOUXIAN ZEREN GONGSI

内容简介

本书紧密结合当前质子交换膜燃料电池的研究热点,对电极重要组成部分——气体扩散层微结构表征、建模及其物性参数预测技术的研究现状进行了较为详尽的分析和总结。全书共分为7章,主要内容包括绪论、气体扩散层分形特性试验分析、气体扩散层分形微观表征、气体扩散层渗透率预测建模、气体扩散层有效热导率预测建模、气体扩散层有效扩散系数预测建模和多尺度关联仿真。

本书可供从事能源、动力、化工、材料、物理、电子、农业等领域的科技工作者和工程技术人员使用,也可供高等院校相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

质子交换膜燃料电池扩散层物性分形表征方法及其应用/石英,全书海,娄小鹏编著. —武汉:中国地质大学出版社有限责任公司,2012.7

ISBN 978-7-5625-2954-5

I. ①质…

II. ①石…②全…③娄…

III. ①质子交换膜燃料电池-研究

IV. TM911.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 205457 号

质子交换膜燃料电池扩散层物性分形 表征方法及其应用

石 英 全书海 娄小鹏 编著

责任编辑:王凤林

责任校对:戴 莹

出版发行:中国地质大学出版社有限责任公司(武汉市洪山区鲁磨路 388 号) 邮编:430074

电 话:(027) 67883511

传真:(027) 67883580

E-mail: cbb@cug.edu.cn

经 销:全国新华书店

Http://www.cugp.cug.edu.cn

开本:787 毫米×1 092 毫米 1/16

字数:180 千字 印张:6.875

版次:2012 年 7 月第 1 版

印次:2012 年 7 月第 1 次印刷

印刷:武汉珞南印务有限公司

印数:1—500 册

ISBN 978-7-5625-2954-5

定价:22.00 元

如有印装质量问题请与印刷厂联系调换

前 言

质子交换膜 (PEM: Proton Exchange Membrane) 燃料电池是一个三维的多相、多尺度、动态的复杂系统。要做好燃料电池的水、热管理,提高电池性能,建立一个全面描述 PEM 燃料电池工作过程的数学模型非常重要。

由于 PEM 燃料电池具有多尺度复杂结构,跨度从单电池及部件的宏观尺寸,到分别具有微米、亚微米和纳米多孔结构的气体扩散层、催化层和质子交换膜的微观尺度。电池性能与部件的宏观尺寸和多孔层的微观结构均密切相关。

目前成熟的宏观模型无法真实描述多孔层内的流动和传热,对整个单电池采用微观分析方法,计算量大,求解困难。本书尝试分别建立宏观和微观模型,采用多尺度关联方法研究单电池内传递机理。目前,宏观模型较为成熟,在本书中重点研究微观模型。

考虑到气体扩散层是 PEM 燃料电池中电极的重要组成部分,其结构和性能参数对电池的综合性能有着重要的影响,在本书中以扩散层为研究对象。扩散层的物性参数(如渗透率、有效热导率和有效扩散系数等)与其微结构特征有密切联系,是进行模拟计算的重要基础。

研究表明,扩散层具有随机性、无序性和自相似性等分形特性。分形几何已经广泛应用到涉及无序结构和多尺度物理问题的工程中,尤其在表征复杂结构方面,应用非常有效。应用分形理论采用压汞试验和扫描电子显微镜灰度图像研究扩散层的分形特性,利用分形维数表征扩散层的微结构,进一步对扩散层的物性参数进行了较深入的研究。

紧密结合当前 PEM 燃料电池的研究热点,对电极重要组成部分——气体扩散层微结构表征、建模及其物性参数预测技术的研究现状进行了较为详尽的分析和总结。

全书共分为 7 章,第 1 章为绪论,介绍了 PEM 燃料电池的组成、原理及其计算机模拟研究的现状,还介绍了气体扩散层的功能、特性及其表征方法。

第 2 章介绍了压汞试验获取 PTFE 处理前后的 TGP-H-060 型碳纤维纸(气体扩散层孔径分布的方法);运用分形几何方法对压汞试验数据进行分析,结果表明,PEM 燃料电池扩散层材料试样的孔隙结构分形特性非常明显,在测得的孔径范围内标度不变性,可以采用分形方法加以分析。

第 3 章介绍了 PEM 燃料电池扩散层微观建模方法,引入曲线分形维数和孔隙面积分形维数。基于 PTFE 处理前后 TGP-H-060 型碳纤维纸的扫描电子显微镜图像,研究了 5 种分形维数的测定方法,包括盒维法、差分盒维法、双毯法、基于离散分数布朗增量随机场的方法和变分法。因为盒维法最简单,计算结果准确、速度快,加之不失一般性,所以选择盒维法作为 PEM 燃料电池扩散层分形维数的测定方法,并运用该法测定了用于刻画扩散层微结构的曲线分形维数和孔隙面积分形维数。

第 4、5 和 6 章主要研究扩散层物性参数的预测模型。其中,第 4 章总结了多孔介质的饱和渗透率和相对渗透率预测技术的国内外研究现状,建立了扩散层饱和渗透率和相对渗透

率的分形预测模型。第 5、6 章总结了多孔介质的有效热导率和有效自扩散及二元扩散系数预测技术的国内外研究现状，建立了适用于扩散层的相关分形预测模型。通过确定多孔介质扩散层微结构的曲线分形维数、孔隙面积分形维数及其最小、最大孔径等参数，就可预测相应的物性参数。此外，还研究了两个分形维数和孔隙率等对这些物性参数的影响。

第 7 章描述了整个 PEM 燃料电池的宏观模型，包括质量、动量、能量和组分守恒方程，多孔介质的扩散方程和催化层中的电化学反应方程，并将第 4、5 和 6 章中扩散层物性参数的微观模型与之结合起来，有效地进行了多尺度关联。建立燃料电池的几何模型及边界条件，应用计算流体动力学研究扩散层的分形维数对燃料电池性能的影响。

本书第 1~3 章由全书海、石英共同撰写，第 4~7 章由石英撰写，全书由石英统稿。本书是作者及其课题组多年研究的成果，课题组研究生张爽、张智、杨阳和李云路等也先后参与了相关研究工作，在此一并表示感谢。

由于作者水平有限，书中难免存在一些错误和不足之处，恳请广大同行、读者批评指正。

笔 者
2012 年 4 月

变量表

符号	意义	符号	意义
A	单元截面, m^2	L_0	扩散层厚度, m
A_p	单元截面上孔隙的面积, m^2	$L(\lambda)$	孔径为 λ 的毛细管实际长度, m
b	Adzumi 常数	l	平均自由程, m
c	组分的摩尔浓度, mol/m^3	M	气体分子量, kg/kmol
c_p	定压比热容, $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$	m	分子质量, $\text{g}/\text{分子}$
y_A	扩散气体的摩尔分数	N	气体的折射率
D	扩散系数, m^2/s	p	压力, Pa
D_K	Knudsen 扩散系数, m^2/s	Δp	压力差, Pa
D_f	孔隙面积分形维数	R	气体常数, $8.314\ 3\ \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
D_T	曲线(弯曲率)分形维数	Re	雷诺数
d	分子的直径, m	r	孔半径, m
d_E	Euclid 空间维数	r_w	水的相变率, (kg/s)
F	法拉第常数, $96\ 487\text{C}/\text{mol}$	S	源项
J_A	传质通量, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	s	饱和度
j	体积电流密度, A/m^3	T	温度, K
j^0	体积交换电流密度, A/m^3	$\bar{u}$	速度矢量, m/s
K	渗透率, m^2	V	孔体积, m^3
k	热导率, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	$v_{\text{H}_2\text{O}}$	气态水的生成速率, kg/s
k'	无量纲热导率	W	含水量
k_B	Boltzmann 常数, $1.380\ 6 \times 10^{-23}\ \text{J}/(\text{分子} \cdot \text{K})$		

希腊字母的意义

符号	意义	符号	意义
α	传递系数	$\bar{\lambda}$	平均孔径, m
β	化学能转化为热能的比率	μ	流体的黏性系数, $\text{Pa} \cdot \text{s}$
ϵ	孔隙率	θ	水银与固体介质的接触角, $^\circ$
ϕ	电势, V	ϑ	Stefan - Boltzmann 常数, $5.67 \times 10^{-8}\ \text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$
γ	浓度指数	ρ	密度, kg/m^3
η	过电位, V	σ	电导率, $1/(\Omega \cdot \text{m})$
η_{act}	活化过电位, V	τ	弯曲率
λ	气体扩散层的毛细管径, m	ξ	垂直通道占通道总量的份额
λ_{max}	最大孔径, m	ζ	标度
λ_{min}	最小孔径, m		

角标含义

符号	意义	符号	意义
a	阳极	m	质量
c	阴极	mem	膜
dry	干多孔介质	O ₂	氧气
e	电子	Q	能量
eff	有效值	ref	参考值
g	气相	s	固相
gl	气液混合物	sand	沙土
H ₂	氢气	s1	碳纤维
H ₂ O	水	s2	PTFE
k	组分代码，可以为氢气、氧气、氮气、水	u	动量
low	下界	upper	上界
		wet	湿饱和和多孔介质

目 录

第 1 章 绪论	(1)
1.1 PEM 燃料电池及其计算机模拟	(1)
1.1.1 PEM 燃料电池	(1)
1.1.2 PEM 燃料电池的计算机模拟	(3)
1.1.3 PEM 燃料电池模型简述	(3)
1.2 扩散层多孔介质及其分形模型	(6)
1.2.1 PEM 燃料电池的扩散层	(6)
1.2.2 多孔介质及其分形模型	(6)
1.3 本书要点	(7)
第 2 章 PEM 燃料电池扩散层的分形特征	(9)
2.1 分形几何	(9)
2.1.1 分形的概念	(9)
2.1.2 分形的性质	(10)
2.1.3 分形维数	(11)
2.1.4 分形理论在材料表征研究中的应用	(13)
2.2 PEM 燃料电池扩散层压汞试验	(14)
2.2.1 压汞测孔试验原理和方法	(14)
2.2.2 扩散层碳纤维纸试样	(15)
2.2.3 测试结果	(16)
2.3 压汞试验结果的分形分析	(17)
2.3.1 扩散层多孔介质分形特性	(17)
2.3.2 扩散层分形维数的测定	(18)
2.3.3 结果分析	(19)
2.4 本章小结	(20)
第 3 章 扩散层的分形描述及分形维数	(21)
3.1 扩散层的分形描述	(21)
3.1.1 表征毛细管通道弯曲的分形标度关系	(21)
3.1.2 表征孔径与孔隙数目的分形标度关系	(23)
3.2 分形维数的测定方法	(24)
3.2.1 分形维数测定方法的分类	(24)
3.2.2 基于数字图像的分形维数测定方法	(25)
3.2.3 基于 SEM 图像的扩散层分形维数测定方法优选	(31)
3.3 扩散层孔隙面积分形维数的测定	(36)

3.4	扩散层曲线分形维数的测定	(38)
3.5	本章小结	(39)
第4章	扩散层渗透率的分形模型及预测	(40)
4.1	多孔介质渗透率及其分形研究	(40)
4.1.1	多孔介质的渗透率	(40)
4.1.2	多孔介质渗透率的研究方法	(40)
4.1.3	多孔介质渗透率的分形研究	(41)
4.2	扩散层饱和和渗透率的分形模型	(42)
4.2.1	扩散层的流量计算	(42)
4.2.2	扩散层的饱和渗透率及分析	(43)
4.2.3	扩散层饱和和渗透率中的单元截面计算	(44)
4.3	扩散层饱和和渗透率的分形预测	(45)
4.3.1	饱和和渗透率分形模型的验证	(45)
4.3.2	分形维数和孔隙率对饱和和渗透率的影响	(46)
4.3.3	Knudsen 效应对饱和和渗透率的影响	(47)
4.4	扩散层相对渗透率的分形模型	(48)
4.4.1	扩散层的润湿性研究	(48)
4.4.2	扩散层分形描述的修正	(49)
4.4.3	扩散层毛细管压力与液相饱和度关系的分形模型	(50)
4.4.4	基于分形的相对渗透率模型推导	(52)
4.5	扩散层相对渗透率的分形预测	(54)
4.5.1	液相饱和度分形模型的验证	(55)
4.5.2	PTFE 对毛细管压力与液相饱和度关系的影响	(55)
4.5.3	分形维数对毛细管压力与液相饱和度关系的影响	(57)
4.5.4	PTFE 和分形维数对相对渗透率的影响	(58)
4.6	本章小结	(61)
第5章	扩散层热导率的分形模型及预测	(62)
5.1	多孔介质热导率及其分形研究	(62)
5.1.1	多孔介质中的传热	(62)
5.1.2	多孔介质热导率的研究方法	(63)
5.1.3	多孔介质热导率的分形研究	(66)
5.2	扩散层热导率的分形模型	(67)
5.2.1	并联模型	(67)
5.2.2	串联及串并联混合模型	(70)
5.3	扩散层热导率的分形预测	(71)
5.3.1	热导率分形模型的预测分析	(71)
5.3.2	分形维数和孔隙率对热导率的影响	(72)
5.4	本章小结	(74)
第6章	扩散层扩散系数的分形模型及预测	(75)

6.1	多孔介质扩散系数及其分形研究	(75)
6.1.1	多孔介质的扩散系数	(75)
6.1.2	多孔介质扩散系数的研究方法	(76)
6.1.3	多孔介质扩散系数的分形研究	(77)
6.2	氢有效扩散系数的分形模型及其预测	(78)
6.2.1	氢有效扩散系数的分形模型	(78)
6.2.2	氢有效扩散系数的分形预测	(79)
6.2.3	分形维数和孔隙率对氢有效扩散系数的影响	(79)
6.3	氧有效二元扩散系数的分形模型及预测	(81)
6.3.1	有效二元扩散系数的表达	(81)
6.3.2	基于分形的氧有效二元扩散系数模型推导	(82)
6.3.3	氧有效二元扩散系数模型验证	(82)
6.3.4	分形维数和孔隙率对氧有效二元扩散系数的影响	(83)
6.5	本章小结	(86)
第7章	扩散层微结构对 PEM 燃料电池性能的影响	(87)
7.1	PEM 燃料电池性能模拟的数学模型	(87)
7.1.1	连续方程	(87)
7.1.2	动量方程	(88)
7.1.3	能量方程	(88)
7.1.4	组分方程	(88)
7.1.5	电化学方程	(89)
7.2	几何模型、边界条件及计算方案	(90)
7.2.1	几何模型	(90)
7.2.2	边界条件	(91)
7.2.3	计算方案	(91)
7.3	计算结果及分析	(93)
7.4	本章小结	(94)
参考文献		(95)

第1章 绪论

本章将介绍质子交换膜 (PEM: Proton Exchange Membrane) 燃料电池计算机模拟研究的课题背景, 综述其数学模型, 说明本书的研究工作。

1.1 PEM 燃料电池及其计算机模拟

1.1.1 PEM 燃料电池

PEM 燃料电池发电装置具有高效 (比一般内燃机高 20%~30%)、零排放、无运动部件、无震动、无噪音、高能量密度 (目前可达 1.7 kg/kW 和 1.0 l/kg)、负载连续、运行可靠、常温启动和环境友好等特点, 不仅可应用于航天、军事等特殊领域, 在燃料电池电站、电动汽车、高效便携式电源等方面具有很大的市场潜力。在未来的以氢作为主要能量载体的氢能时代, 它是最佳的家庭动力源。中国、美国、加拿大、日本、德国等都已将燃料电池列为国家科技发展的重点建设项目^[1-3]。

1. PEM 燃料电池的组成

PEM 燃料电池的构成如图 1-1 所示, 它包括集流板、流场板、气体扩散层 (GDL: Gas Diffusion Layer)、催化层和质子交换膜。集流板用来收集电子。流场板用于提供燃料和氧化剂的通道。气体扩散层是制作导电材料的多孔合成物, 它一方面为气体从流道扩散到催化层提供通道, 另一方面对燃料电池的催化层起支撑的作用, 气体扩散层的孔隙率和孔径是两个重要的参数^[3]。催化层是使燃料和氧化剂发生电化学反应的物质, 催化剂的好坏直接影响到燃料电池性能的好坏, 目前催化剂多采用 Pt 或 Pt/C, 这类催化剂非常昂贵, 在燃料电池的成本中占较大比例。为了减少催化剂的用量, 一般将催化剂做成粗糙多孔的结构, 使其有足够的比表面积以促进氢气和氧气的反应。质子交换膜是 PEM 燃料电池中一个非常重要的组件, 它兼有隔膜和电解质的作用。其隔膜作用就是阻止阴阳极之间的气体相通, 防止氢氧混合发生爆炸; 其电解质的作用是仅让质子通过, 而使电子传递受阻, 这样电子就被迫通过外电路流动, 电池向外输出电能。

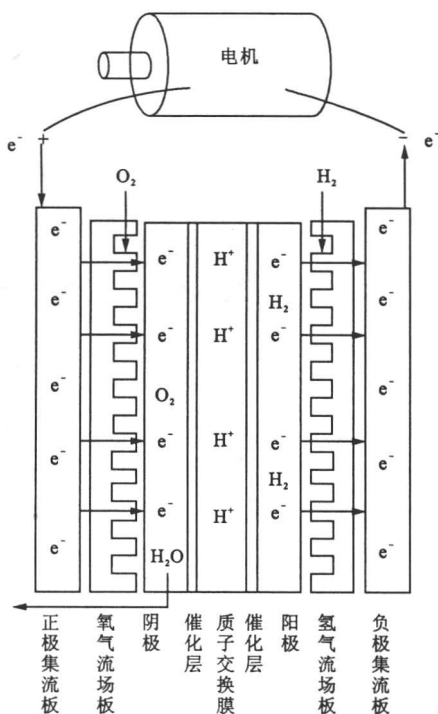
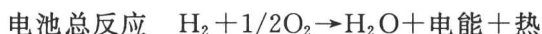
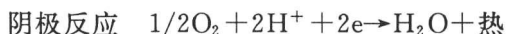


图 1-1 PEM 燃料电池的结构

目前常用的质子交换膜为全氟磺酸型固体聚合物，酸分子固定在聚合物上，不能自由移动，但质子却可自由地通过电解质迁移，但是质子的移动受质子交换膜润湿条件的制约，质子交换膜润湿越好，质子传递阻力越小，就越容易通过，相反，如果质子交换膜干涸，质子传递受阻，燃料电池性能会下降。质子交换膜的典型厚度为 0.05~0.18mm。

2. PEM 燃料电池的工作原理

当分别向阳极和阴极供给氢气与氧气时，反应气体经扩散层扩散。进入多孔阳极的氢原子被催化剂吸附并离化为氢离子和电子，氢离子经由质子交换膜转移到阴极，电子通过电极传递至负极集流板，经外电路负载流向阴极，在阴极催化层上和氢离子、氧原子结合成水分子，生成的水通过电极随反应尾气排出。因此，PEM 燃料电池的电化学反应式如下：



由总反应式可看出，PEM 燃料电池唯一的副产物是纯水。PEM 燃料电池单电池的理想电压为 1.229V，但是由于实际使用过程中存在各种过电位，所以电压较低，一般为 0.7V 左右。实际使用的 PEM 燃料电池多为 PEM 燃料电池堆，如图 1-2 所示，即由多个单电池在电路上串联，在气路上并联的电池堆，此时，阴极流场板和阳极流场板“背对背”合二为一，成为双极板，双极板的一侧流氧气（空气），另一侧流氢气，双极板兼有导流和导电作用。有时根据实际电流、电压和功率需要，实施多个电池组的串、并组合。

PEM 燃料电池投入使用时，还需加上一定控制、冷却、供排气、加湿设备和辅助蓄电池组成一个电池堆系统。通过设置合理的运行参数，就得到了实用电源。

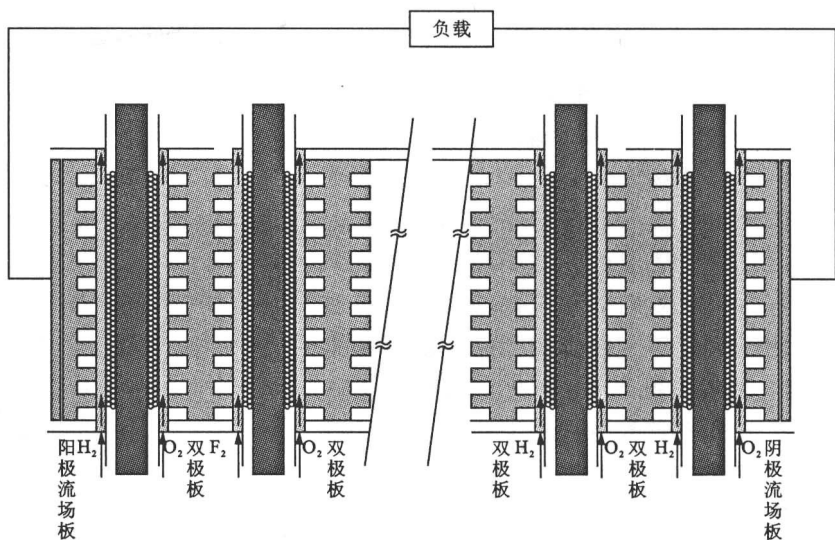


图 1-2 PEM 燃料电池堆组成示意图

1.1.2 PEM 燃料电池的计算机模拟

自 20 世纪 90 年代以来, PEM 燃料电池已取得了很大的进展。但由于成本昂贵、技术尚未成熟而无法得到广泛的应用, 因此如何提高 PEM 燃料电池的效率、延长寿命、降低价格就成为目前的紧迫问题。要解决这一问题除了研制组件新材料、攻克各种关键技术难题外, 还需要对 PEM 燃料电池内部的工作过程和机理进行深入地研究, 进一步优化 PEM 燃料电池的结构和运行参数, 实现有效的水、热管理。目前, 燃料电池造价非常高, 利用大规模的系列化试验对其进行机理研究显然不切实际。同时, 燃料电池运行过程中伴随着电化学反应的传质、传热、相变、多孔电极和聚合物薄膜的流体扩散等, 其中的传输现象包括多组分气流、两相流、多维流。因此, 宏观、局部的测试数据无法反映燃料电池内部运行的真实状况, 实验测量有一定的局限性。

计算机模拟是研究 PEM 燃料电池内部各种物理场的分布规律, 以及各种结构、运行参数对其性能影响的有效方法和途径。通过对燃料电池内的电化学反应、物质和能量传输过程的计算机模拟, 可以实现理论和试验将无法或难以测量的速度、温度、压力、浓度、电流、电势等参数可视化, 通过分析各个参数对燃料电池性能的影响, 提升对燃料电池过程的本质认识, 可用于指导设计和试验, 进一步为电池堆的优化设计及其系统控制提供重要的科学依据。这样不仅可以节约人力、物力, 而且应用灵活, 对复杂问题的易求解性也是试验无法达到的, 还能缩短开发周期, 因此计算机模拟技术在燃料电池的发展过程中起着不容忽视的作用。

目前, 国内外许多研究人员应用各种计算机模拟软件对 PEM 燃料电池进行了数值分析。一些计算流体力学 (CFD: Computational Fluid Dynamics) 商用软件公司还推出专用的 PEM 燃料电池模块, Fluent 公司是其中比较成功的一家。我们将采用 Fluent 公司的 PEM 模块对 PEM 燃料电池进行机理仿真研究。我们相信, 计算机模拟技术和试验研究的结合必将加速 PEM 燃料电池的商业化进程。

1.1.3 PEM 燃料电池模型简述

为了模拟 PEM 燃料电池内部的传递、反应现象, 得出伏安曲线, 研究者提出了许多的全面描述 PEM 燃料电池的数学模型, 依空间维数的不同有一维模型^[4-9]、二维模型^[10-19]、三维模型^[20-22], 通过解析求解或数值求解, 与实验结果进行对比, 用来指导 PEM 燃料电池的优化设计。

1. 一维数学模型

Bernardi^[4]假定膜是均一的薄膜, 应用 Nernst - Plack 方程、Schogl 方程、Bulter - Volmer 方程和 Stefan - Maxwell 方程建立了一维模型, 仅考虑气相传递过程, 得到了保持电池水平衡的最佳工作条件。该模型的缺点是忽略了膜中水的传递现象, 但在其后改进的模型中考虑了液相水^[5, 6], 得出 PEM 燃料电池在较大的电流密度范围内无需外增湿的结论。

美国 Los Alamos 国家实验室 Springer^[7]实验测定了水蒸气活度与 Nafion117 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。由此建立了等温一维模型, 结论表明, 电极催化层厚度的非均匀分布能够增加有效传导和渗透, 对电池的性能产生有利影响。

为了防止 PEM 燃料电池中质子交换膜脱水,一般要对燃料气或氧化剂进行增湿。为了避免 PEM 燃料电池运行时温度过高,要采用适当的冷却剂对电池进行冷却。水、热管理是 PEM 燃料电池研究的两个重要方面,保持电池内的水热平衡是电池能够稳定运行的关键^[16]。当采用混合气体作为氧化剂时,电池伏安曲线线性区斜率增大,原因是催化层的质量传递受限,同时水滴或水膜造成扩散层内氧的有效扩散系数下降^[9]。

虽然,求解 PEM 燃料电池一维模型比较容易,但仅考虑 y 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。

2 二维数学模型

在 PEM 燃料电池二维模型中,同时考虑 x 、 y 方向的传递,忽略 z 方向的传递。反应气组成^[10, 11]、膜中水含量^[12]、电流密度^[11, 13]、膜中水迁移量^[13]等都是 x 的函数。电池温度一般也是 x 的函数,为了简化计算,有学者认为电池是恒温的^[12, 14]。假设气体在流道内流动的方式有:柱塞流^[12]、层流^[13]、多级全混流^[10]。

PEM 燃料电池中水管理是模型研究的一个方面,Nguyen^[12]的模型研究结果显示:大电流密度 ($>1\text{A}/\text{cm}^2$) 下,膜的欧姆损失是电池电压损失的主要部分。Wang^[10]计算出空气阴极单相区和两相区的位置,给出了单相区和两相区的极化曲线、氧气的浓度分布。其研究表明,在亲水结构的两相区中,主要是由毛细力驱动水传递。Hsing^[15]假设整个电池的电流密度分布均匀,研究了反应气不增湿时的电池操作情况,采用浓溶液理论模拟膜内传递现象,其给出的模型能够模拟流道内的流线和含水量分布及膜中水含量分布。

PEM 燃料电池热控制是电池性能稳定的一个关键因素。Fuller^[16]提出的二维模型考察了水、热管理和甲醇重整气燃料的利用率对电池性能的影响,说明了热管理和水平衡的关系。Yi^[17]建立了 PEM 燃料电池沿流道二维模型,采用了反应气并流方式,考虑膜中压力梯度引起的对流传热、沿流道方向的温度分布,考察了自然对流、逆流和并流的交换排热过程。后来 Yi 对模型进行了改进,分析了阴极的流体力学,并考虑了液态水的影响。Dannenberg^[18]假设电池温度仅沿流道方向变化,采用 Stefan - Maxwell 方程和简化的 Butler - Volmer 方程,建立了沿流道方向的质量与热量传递的二维模型。该模型描述了阴极和阳极的流道(气室)、扩散层、催化层和质子交换膜共 7 个区域中的质量传递现象,阴极扩散层采用聚集块模型,模拟了不同的入口气体增湿过程、化学计量比、冷却介质的影响,结果显示在接近等温状态时电池性能最好,该模型没有考虑液相水的影响。

Um^[19]假设流道内物料流动为层流,建立了非稳态二维有限体积计算流体动力学模型。该模型揭示了以重整气为原料气时阳极氢气的扩散影响。由于氢气被稀释,导致阳极质量传递极化,降低了电池性能。Um 的非稳态模型能描述电池电压阶跃性改变后的电流密度响应,对燃料电池组的实际非稳态操作具有重要的指导意义。

二维数学模型的求解计算量较小,计算结果能够较好地模拟电池的性能与水、热传递现象之间的关系。

3 三维数学模型

PEM 燃料电池三维数学模型全面考虑了 x 、 y 和 z 方向的传递现象,能够考察流道内及流道与扩散层之间的传质过程。

Dutta^[20]应用 Navier - Stocks 方程建立了三维 PEM 燃料电池模型。研究表明,膜的厚

度、电池电压对电流密度和水的净传递在轴向上的分布有很大影响,而且电极扩散层具有很重要的作用。对于具有交指状流场的 PEM 燃料电池^[21],因是强制对流方式,改善了氧的传递和水从反应区的排出,所以与蛇型流场相比,采用交指状流场可提高电池性能。在大电流密度时,PEM 燃料电池阴极生成液态水,需要考虑气-液两相流和传递。Costamagna^[22]建立的 PEM 燃料电池三维数学模型全面考察了电池内的质量传递、能量传递、动量传递和电化学反应过程,模型能描述电池内的温度分布、阴极和阳极气体相对湿度分布、电流密度分布、膜中水含量分布和水传递量分布,这一复杂模型能很好地吻合实验数据,并用于优化电池结构和操作参数。

三维数学模型简化了催化层结构和膜中的传递过程,研究的重点是流体的分布,其求解需要应用计算流体力学,计算量大。

以上3类模型各有千秋,应根据实际情况进行选择。目前 PEM 燃料电池的计算机模拟研究已经取得了一定的成果,但还存在着尚需深入研究的内容。

(1) 目前在 PEM 燃料电池的计算机宏观模拟中,通常假定扩散层、催化层和膜是均匀的多孔介质,然后引入多孔介质的有效扩散系数、渗透率、热导率等,采用连续方程、扩散方程、动量方程、能量方程和电化学反应方程联立求解进行仿真。然而这种假设与客观事实是不相符的,在实际应用中,大多数多孔介质不可能具有完全理想的均匀结构,对于扩散层材料——Toray 公司 TGP-H-060 型碳纤维纸,从扫描电子显微镜 (SEM: Scanning Electron Microscope) 图像可以看出,其孔隙分布杂乱无章。对实际多孔介质,Katz 等^[23]采用扫描电子显微镜的试验证实,多孔介质的孔隙空间是具有统计分形特征的分形结构。

(2) 多孔介质材料的传热、传质特性参数的确定目前仍是通过试验测量,而测量结果常常是含有几个经验常数的经验关系式,无法将其结果与多孔介质的微结构参数有机的结合起来,而且现有的试验测定方法具有周期长、成本高和数据离散等缺点,同时,因受实验室环境的影响以及试验材料周围环境(包括应力场、尺度效应等)的改变也会使测量数据有很大误差。在此基础上利用模型加以计算,结果不尽人意。

(3) PEM 燃料电池是一个多尺度的复杂系统。其多尺度表现为从电堆、单电池和流道的宏观尺寸,到扩散层、微孔层、催化层的微观尺度。对于这样一个复杂系统的传递过程的研究,目前所采用的主要是宏观的流动、传热、扩散模型,大多没有考虑微观尺度效应和跨尺度的影响。事实上,多孔介质微孔内的流动和传热特征与宏观尺度下有很大的不同。因此,基于这些宏观模型的模拟不能真实反映燃料电池中的传递机理,使得燃料电池的性能优化和成本降低受到制约。

PEM 燃料电池中的多孔介质(扩散层、催化层和膜)的传热、传质参数的确定是正确进行计算机模拟的基础。笔者将以多孔介质扩散层为研究对象,力图建立其微结构参数和材料的物性参数的联系,实现其物性参数的预测,进一步尝试建立微观模型与宏观模型之间的有效关联。

1.2 扩散层多孔介质及其分形模型

1.2.1 PEM 燃料电池的扩散层

在 PEM 燃料电池中, 气体扩散层是一个十分重要的组成部分, 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的多种功能^[1, 2]。

常用的扩散层材料有碳纤维纸、碳纤维编织布、非织造布以及碳黑纸等, 但有的也使用金属材料, 如扁平的金属海绵——网状金属镍, 其中碳纤维纸是应用最广泛的 PEM 燃料电池扩散层材料。选用高性能的扩散层材料有利于改善电极的综合性能, 这种高性能的气体扩散层必须满足以下要求^[3]。

- (1) 均匀的多孔介质结构, 赋予它优异的透气性能。
- (2) 低的电阻率, 赋予它高的电子传导能力。
- (3) 结构紧密且表面平整, 减小接触电阻, 提高导电性能。
- (4) 具有一定的机械强度, 适当的刚性与柔性, 利于电极的制作, 提供长期操作条件下电极结构的稳定性。
- (5) 适当的亲水/憎水平衡, 防止过多的水分阻塞扩散层的孔隙层中的孔隙而导致气体透过性能的下降。
- (6) 具有化学稳定性和热稳定性。
- (7) 低的制造成本, 高的性能/价格比。

应用于 PEM 燃料电池中的气体扩散层是电极的重要组成部分, 其结构和性能参数 (如电导率、孔隙率、厚度和压力) 对于电池的综合性能有重要的影响。本书的研究工作将以气体扩散层为对象, 探索其微结构参数对 PEM 燃料电池性能的影响。由于扩散层的孔隙结构具有粗糙曲折、剧烈多变的特点, 定量地研究其微结构与传热、传质特性参数的关系有很大的困难。

1.2.2 多孔介质及其分形模型

在实际应用中, 多孔介质很常见。例如, 土壤、石油储层中的砂石、化工应用中的填充床、液体复合成型技术中使用的多孔纤维织物和热管中使用的芯等, 它们都包含有大量不规则的孔隙, 且孔隙直径跨越了几个数量级。多孔介质中的孔隙对其中的流体流动和热量、质量传递起着非常重要的作用。在描述多孔介质的特征时, 传统的方法是对所考虑的介质进行体积平均, 而微结构对流动和热量、质量传递的影响却忽略掉了。幸运的是, Katz 等^[23]、Krohn 等^[24]、Young 等^[25]、Perfect 等^[26]、Smidt 等^[27]以及 Yu 等^[28, 29]在对多孔介质微结构的研究中均发现, 多孔介质的孔径分布、孔隙界面呈现出分形特性。因此可以利用分形理论来描述孔隙以及在多孔介质中发生的流动和热量、质量传递。分形理论是非线性科学中的一个活跃的数学分支, 其研究对象是由非线性系统产生的不光滑和不可微的几何物体, 对应的参数是分形维数 (Fractal Dimension)。分形作为一种强有力的数学工具被广泛地应用于各

个领域,用它来描述各种无序结构或随机过程,都取得了突破性的进展。分形的物质基础是研究无序的自相似物质,而多孔介质正属于这类物质。

近10多年来,国际上许多专家^[23,30-33]从多孔介质结构形成的物理机制出发,利用法国数学家Mandelbrot^[34]创立的分形几何理论,研究多孔介质传热、传质特性参数与其结构之间的关系。Katz等^[23]利用扫描电子显微镜对砂岩进行测试,证明了多孔介质的微观孔隙结构具有分形特征,并测定了其分形维数;Tyler等^[30]将毛细管孔隙通道模型运用于Van Genuchten经验模型中,得出水分特征曲线的分形模型;Rieu等^[31]以Sierpinski地毯为概念模型提出了孔隙分布的理论模型;Perfect等^[32]对Tyler等及Rieu等所建立的模型进行了改进,得出了多孔介质含水率与孔隙压力的关系式;Shepard^[33]利用Koch曲线模拟土壤孔隙,得出了一个呈幂律关系的水力传导系数公式。Yu^[28,35]提出流体通过多孔介质中毛细管通道时的流量满足修正的Hagen-Poiseuille方程,利用Darcy定理,得出了渗透率与多孔介质分形维数及弯曲率分形维数的关系式,并用微结构完全不同的多种多孔材料进行试验,验证了模型的通用性。Yu^[36]在最近文献中根据多孔介质的微结构,把多孔介质看成由非接触的颗粒和连在一起的弯弯曲曲的颗粒链组成,推导出双弥散多孔介质等效热传导率的分形模型,理论预测与试验测量结果吻合。

以上这些研究,为多孔介质物质运移理论提供了一种全新的研究思路和方法,使定量描述多孔介质结构的微观、宏观复杂性成为可能,也为扩散层物性预测模型的建立提供了新思路。

笔者将应用分形几何理论,对多孔介质扩散层的分形特征进行研究,建立其微结构参数与宏观物性参数的关系,以期准确地预测扩散层物性参数。进一步将由微观模型得出的宏观模型的物性参数带入PEM燃料电池的计算机模拟中,进行微尺度到大尺度的转换,实现多尺度关联,以便更准确地描述扩散层内的输运机理,从而更好地指导燃料电池的设计。

1.3 本书要点

首先分析扩散层材料——PTFE处理前后的TGP-H-060型碳纤维纸的特性,通过扫描电子显微镜获取不同放大倍数的PTFE处理前后的TGP-H-060型碳纤维纸SEM图像,来研究碳纤维纸微结构的分形特征,应用两个分形维数来定量描述碳纤维纸的微结构,并进一步预测其物性参数。主要研究内容如下。

1. PEM燃料电池扩散层分形特征的研究

利用分形几何理论和压汞试验数据对PTFE处理前后的TGP-H-060型碳纤维纸进行分析,判断其是否具有分形特性,分形几何理论对其能否适用。主要目的是为特殊的研究对象——扩散层探寻一种适合的研究方法,这是本书研究工作的基础。

2. PEM燃料电池扩散层分形维数的测定

基于PTFE处理前后的TGP-H-060型碳纤维纸的SEM图像,研究了5种分形维数测定方法:盒维法(BD: Box Dimension)、差分盒维法(DBC: Differential Box Counting)、双毯法、基于离散分数布朗增量随机场的方法(DFBIR: Discrete Fractal Brownian Increment Random)、变分法以及测定数据后处理的方法,进行分形维数测定方法的优选。根