

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2021.111

高温质子交换膜燃料电池催化层孔尺度模拟

段康俊^{1a,1b}, Roswitha ZEIS^{2a,2b}, 隋邦傑^{1a,1b}

(1. 武汉理工大学 a. 现代汽车零部件湖北省重点实验室; b. 汽车零部件技术湖北省协同创新中心, 武汉 430070;
2. 卡尔斯鲁厄理工大学 a. 亥姆霍兹研究所, 89081 乌尔姆, 德国; b. 物理化学学院, 76131 卡尔斯鲁厄, 德国)

摘要: 为了研究磷酸在高温质子交换膜燃料电池催化层中再分布对电极性能的影响, 使用聚焦离子束电子扫描显微镜对自制的扩散电极成像, 重构得到了三维的催化层几何模型; 采用多弛豫时间格子玻尔兹曼模型对磷酸在催化层的迁移行为进行仿真, 模拟得到递减型和准均匀型 2 种不同的磷酸分布形式; 采用孔尺度模型求解不同条件下的电极传输性质。结果表明在磷酸含量较低时, 准均匀型的磷酸分布具有稍优的电化学活性表面积和稍差的氧气和水蒸气有效扩散系数; 在磷酸含量较高时, 2 种分布的电化学活性表面积相似, 但是准均匀型分布具有更好的氧气和水蒸气有效扩散系数。

关键词: 高温质子交换膜燃料电池; 催化层; 磷酸; 格子玻尔兹曼模型; 孔尺度模型

中图分类号: TK91

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2022)08-034-10

Pore-scale modelling of reconstructed catalyst layer for high-temperature proton-exchange membrane fuel cell

DUAN Kangjun^{1a,1b}, Roswitha ZEIS^{2a,2b}, SUI PangChieh^{1a,1b}

(1a. Hubei Key Laboratory of Advanced Technology for Automotive Components;

1b. Hubei Collaborative Innovation Center for Automotive Components Technology,

Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China;

2a. Helmholtz Institute, Karlsruhe Institute of Technology, 89081 Ulm, Germany;

2b. Institute of physical Chemistry, Karlsruhe Institute of Technology, 76131 Karlsruhe, Germany)

Abstract: To investigate the effect of redistribution of phosphoric acid in the catalytic layer of high-temperature proton-exchange membrane fuel cells on the electrode performance, focused ion beam-scanning electron microscopy was employed to image the in-house gas diffusion electrode, and a three-dimensional model of the catalytic layer was reconstructed. By using multiple relaxation-time-lattice Boltzmann model to simulate the migration and redistribution of phosphoric acid in the catalytic layer, two different phosphoric acid distribution forms (decreasing type and quasi-uniform type) were obtained. Pore-scale modelling was

收稿日期: 2021-01-12 **网络出版日期:** 2021-05-28

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2017YFB0102702); 中央高校基本业务自助(2019-JL-015)。

Supported by National Key Research and Development Program of China (2017YFB0102702), and the Fundamental Research Funds for the Central University (2019-JL-015).

作者简介: 段康俊(1997—), 男, 武汉理工大学硕士研究生, 主要从事新能源汽车动力电池研究, (E-mail) duankangjun@whut.edu.cn。

通信作者: 隋邦傑, 男, 武汉理工大学教授, 博士生导师, (E-mail) pcsui@whut.edu.cn。

used to examine the electrode transmission properties under different conditions. The results show that when the phosphoric acid content is low, the quasi-uniform phosphoric acid distribution has slightly larger electrochemical active surface area and slightly lower effective diffusion coefficients of oxygen and water vapor. When the content of phosphoric acid is high, the electrochemical active surface areas of the two distribution types are similar, but the quasi-uniform distribution has higher effective diffusion coefficients of oxygen and water vapor.

Keywords: high-temperature proton-exchange membrane fuel cell; catalyst layer; phosphoric acid; lattice Boltzmann model; pore scale model

近些年来,基于磷酸掺杂的聚苯并咪唑(polybenzimidazole, PBI)膜的高温质子交换膜燃料电池(high-temperature proton-exchange membrane fuel cell, HT-PEMFC)成了传统质子交换膜燃料电池的有效替代品。借助 PBI 膜, HT-PEMFC 可以在远高于水沸点的温度下工作,通常在 140°C 至 200°C 之间^[1-2]。工作温度提高可以改善阳极和阴极反应动力学,并抵消 CO 在阳极催化剂表面上的吸附,使 HT-PEMFC 具有明显更高的抗 CO 毒化能力和更灵活的燃料选择^[3-6]。此外,由于高温下水以气相形式存在^[7-9],不需要进行反应物加湿以及设计流场来除去液态水,可以简化水的管理和流道的设计,利于节约系统成本。但是仍然存在一些挑战阻碍了 HT-PEMFC 的广泛部署,例如不希望的副反应和碳载体腐蚀等。

大多数的研究模型都未直接考虑电极中的磷酸分布。Chevalier 等^[10]通过孔网络模型(pore network model, PNM)来研究微孔层(microporous layer, MPL)在气体扩散电极(gas diffusion electrode, GDE)中对磷酸再分布的作用,发现 MPL 的存在促进了磷酸在催化层(catalyst layer, CL)中的再分布,并抑制了磷酸向流道浸出。Bevilacqua 等^[11]通过对 GDE 进行磷酸注射实验和 PNM 建模发现 MPL 的存在增加了 CL 内部的毛细管压力,导致 CL 孔隙中的饱和度较高;减少裂缝的存在能抑制磷酸从碳纤维基底侵入,避免不希望的磷酸浸出。上述研究使用的 PNM 虽然考虑了微观层面磷酸在 CL 中的分布,但是侧重于较大的孔隙空间,简化了真实材料的几何形状。Salomov 等^[12-14]使用 BGK-格子 Boltzmann 方法(lattice Boltzmann method, LBM)评估 HT-PEMFC 中 GDE 的传输特性。他们工作的主要重点是多孔介质模型的重构和对流体渗透率的研究。虽然他们的模型真实反映了 CL 在微观层面的几何形貌,验证了 LBM 在高温燃料电池领域的可行性,但是却没有深入地对磷酸流动行为进行研究,缺乏对磷酸再分布和浸出的孔尺度了解。所以这里仍然缺乏对磷酸在微观孔隙中流动行为的研究。

笔者首先采用多重弛豫时间(multiple relaxation time, MRT)LBM 研究真实 CL 几何形貌中的两相流,研究了磷酸侵入 CL 的过程以及不同分布形式对电化学反应表面积(electrochemical active surface area, ECSA)的影响,然后采用孔尺度模型(pore scale model, PSM),对不同磷酸分布下阴极 CL 的有效气体传输性质进行了研究。

1 方法

1.1 几何重构和模型描述

所研究的气体扩散电极是通过将催化剂墨水直接多层喷涂到具有微孔层的气体扩散层(德国 Freudenberg 的 H2315 C2)上来制备的。采用商用的碳基催化剂粉末(20% Pt/C, Heraeus)和质量分数 60% 的聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene, PTFE)悬浮液来制备催化剂墨水,异丙醇和水按照 1:1 的比例混合作为溶剂,最后得到的催化剂墨水悬浮液中, Pt 和 PTFE 在非液体物质的总质量中占比分别为 18% 和 10%。为了制备均匀的悬浮液,用磁力搅拌器来充分混合墨水。然后在基材温度为 80 °C 下,将墨水多次喷涂到微

孔层上。喷雾头与基材之间的距离约为 20 cm,平均液滴尺寸在 0.5 μm 以下,并且每层约在 1 min 后干燥。所制得 GDE 的 Pt 负载为 1 mg/cm^2 ,最终的厚度约为 200 μm 。采用聚焦离子束扫描电子显微镜(focused ion beam-scanning electron microscopy, FIB-SEM)对 GDE 样品进行成像。原始 FIB-SEM 灰度图像被处理并转换为 8 位图像,并在 0~255 的范围内分配像素值。因此,通过分割像素值可以区分孔、碳载体、PTFE 和铂催化剂的空间分布。根据 Otsu 算法^[15]确定用于区分图像相位的灰度值范围,即碳载体为 70 至 100,PTFE 为 155,铂为 255,孔隙为 0,如图 1(a)所示。本研究中的模拟着重于磷酸的流动行为,而不考虑电化学反应的效果。因此,重构的 CL 几何在计算域中仅具有 2 个固相(碳载体和 Pt)。用于 LBM 计算的几何模型如图 1(b)所示,该模型在所有方向上具有 5 nm 的体积边缘长度和 1 μm 的总长。

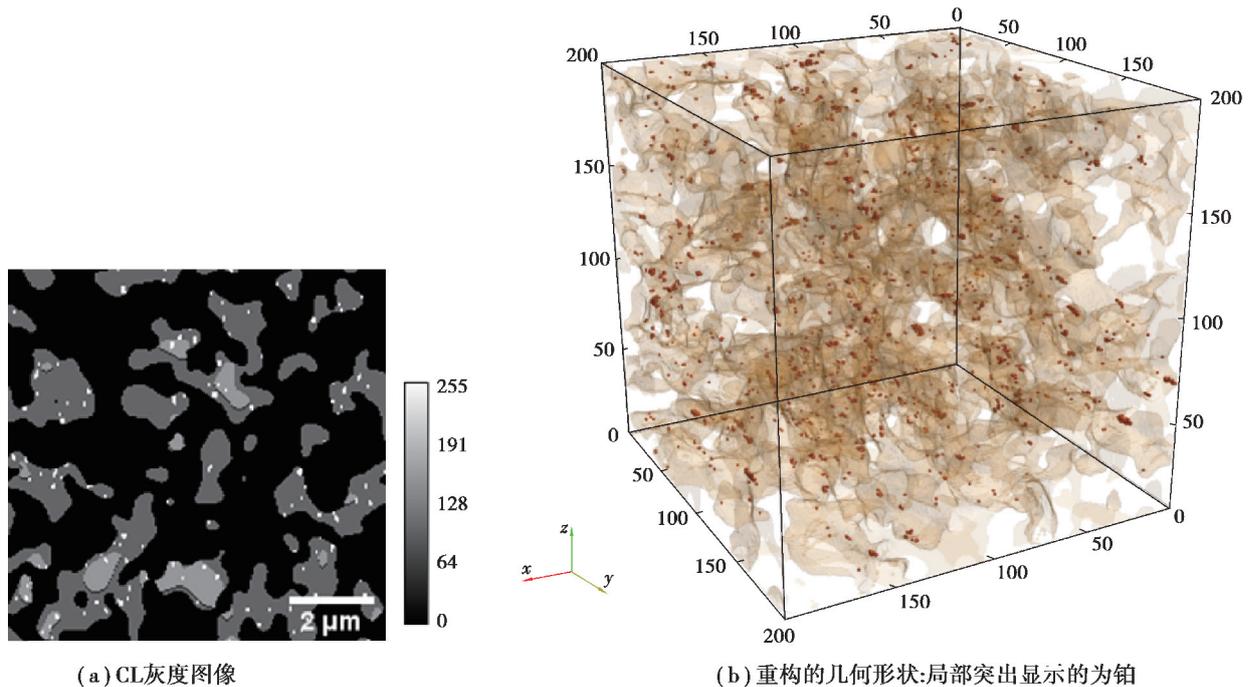


图 1 处理后的图像和重构 CL 微观结构。

Fig. 1 Post-processed image and reconstructed CL microstructure

计算域分为 $200 \times 200 \times 200$ 立方晶格。根据文献中的实验结果,纯磷酸在碳载体上的接触角约为 100° ,并且在混合其他电解质的情况下,接触角会逐渐减小^[16]。因此,在模拟中使用的磷酸和碳之间接触角为 100° 。

1.2 多弛豫时间格子玻尔兹曼方法

LBM 是一种介观方法,近年来受到研究人员的极大关注^[2]。它源自格子气自动机(lattice gas automata, LGA),已被广泛用于模拟两相流^[17]。与 LGA 模型不同,LBM 跟踪粒子的分布,而 LGA 模型主要跟踪特定粒子的运动。LBM 已被用于模拟多孔介质中的两相流,与其他方法(例如,有限体积方法)相比,它更容易在复杂几何中实现边界条件。

本文的 LBM 体系中采用了扩散界面理论模型,该模型可用于具有高密度比和各种黏度的多相流的建模^[9,18]。模型中引入了一个典型的一维阶参数 φ 来表示 2 个流体相的密度差,其中 $\varphi = 1$ 表示液相, $\varphi = -1$ 气相。多相和多组分系统可以使用以下自由能函数 F 来描述热力学行为:

$$F = \int \Psi dV + \int \frac{k}{2} |\Delta\varphi|^2 dV + \int dS \Psi_s. \quad (1)$$

式中: V 是控制体积; S 是润湿壁面的表面积; k 为控制表面张力大小的常数,它不利于组分的较大梯度; φ 为

序参数; Ψ_s 为表面能; Ψ 为体积自由能^[19]:

$$\Psi = A (\varphi^2 - 1)^2. \quad (2)$$

式中 A 为与温度和黏度相关的常数。参数 κ 和 A 确定界面张力 $\sigma = 4\sqrt{2\kappa A}/3$ 以及界面宽度 $\xi = \sqrt{2\kappa/A}$ 。 ξ 通常假设为 2~4 格子单位(lattice unit, lu),本模型选择的是 4 个格子单位^[20]。

方程(1)中的第二项是解释表面张力的梯度项,它会体现序参数中的任何变化。该项捕获 2 个流体相或组分之间界面的自由能。方程(1)中的最后一项描述了流体与周围固体之间的相互作用。

由于表面能的影响,在固液边界处的特定润湿相互作用导致在平面壁上的静态接触角 θ 。在方程(3)中给出了润湿势能 γ 与平衡接触角 θ 之间的关系^[21]。

$$\gamma = 2\text{sign}\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) \sqrt{\cos\frac{\beta}{3} \left(1 - \cos\frac{\beta}{3}\right)} \sqrt{2A\kappa}, \quad (3)$$

式中 $\beta = \arccos(\sin^2\theta)$ 。两相流体的动态行为受 Navier-Stokes 方程和 Cahn-Hilliard 方程控制^[19,22]。

$$\frac{\partial \rho \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{u} \mathbf{u} = -\nabla \cdot \mathbf{P} + \eta \nabla^2 \mathbf{u} + \mathbf{F}_b; \quad (4)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \nabla \cdot (\varphi \mathbf{u}) = \nabla \cdot (M \nabla \mu). \quad (5)$$

式中: \mathbf{u} 是流体速度, \mathbf{P} 是压力张量的梯度, \mathbf{F}_b 是外力, M 是迁移率参数, μ 是化学势, t 为时间, ρ 为密度; η 为动力黏度。

为了提高模拟的稳定性和准确性,本研究中选用了 MRT 算法。所用松弛参数遵循 MRT 模型的相关分析以减小黏度依赖性速度场^[23]。方程(4)和方程(5)可以用以下 2 个方程式来求解:

$$\mathbf{f}_i(\mathbf{r} + \mathbf{e}_i \delta t, t + \delta t) = \mathbf{f}_i(\mathbf{r}, t) - \mathbf{Q}^{-1} \mathbf{\Lambda}_f (\mathbf{m}_f(\mathbf{r}, t) - \mathbf{m}_f^{\text{eq}}(\mathbf{r}, t)) + \delta t \left(1 - \frac{1}{2} \mathbf{Q}^{-1} \mathbf{\Lambda}_f \mathbf{Q}\right) \mathbf{G}_i(\mathbf{r}, t); \quad (6)$$

$$\mathbf{g}_i(\mathbf{r} + \mathbf{e}_i \delta t, t + \delta t) = \mathbf{g}_i(\mathbf{r}, t) - \mathbf{Q}^{-1} \mathbf{\Lambda}_g (\mathbf{m}_g(\mathbf{r}, t) - \mathbf{m}_g^{\text{eq}}(\mathbf{r}, t)). \quad (7)$$

式中: $i = 1, 2, \dots, N$, 表示模型的 N 个方向。 \mathbf{f}_i 和 \mathbf{g}_i 分别是在格子位置 \mathbf{r} 和时间 t 处的速度分布函数和序参数分布函数的向量; \mathbf{e}_i 为离散速度; δt 为离散时间; 对于 D3Q19 模型, \mathbf{Q} 是 19×19 矩阵, 该矩阵分别将分布函数 \mathbf{f} 和 \mathbf{g} 从集群空间线性变换到速度矩空间 \mathbf{m}_f 和 \mathbf{m}_g ; $\mathbf{\Lambda}_f$ ($\alpha = \mathbf{f}, \mathbf{g}$) 为对角松弛矩阵; \mathbf{m}_f^{eq} 和 \mathbf{m}_g^{eq} 为平衡分布函数。 \mathbf{G}_i 为体积力:

$$\mathbf{G}_i = \omega_i \frac{(\mathbf{e}_i - \mathbf{u})}{c_s^2} \cdot (\mathbf{F}_b + \mu \nabla \varphi), \quad (8)$$

式中: ω_i 为离散速度的权重系数; c_s 为声速。

局部密度 ρ_i 和序参数 φ_i 计算如下:

$$\rho_i = \sum_i \mathbf{f}_i; \quad (9)$$

$$\varphi_i = \sum_i \mathbf{g}_i. \quad (10)$$

为了模拟流体的浸入,在垂直于流动方向的下边界(入口边界)处设置了固定厚度的液相层($200 \times 10 \times 200$ 个立方格子单位),并具有较高的压力值。而在出口边界处设置了一个较低的压力值,该压力梯度允许水层中的液相浸入计算域并在其中继续迁移。周期性边界条件用于速度场的所有区域。对于序参数,将入口边界面设定为 1(液相),以保证足量的液相能流入计算域,而将其他 4 个垂直于流动方向的侧面设为周期性边界条件。由丰田实验室开发并与 MRT-LBM 结合的代码经调试后用于模拟这项工作^[24]。

1.3 孔尺度模型

本研究中采用了 PSM 来研究磷酸分布对电极传输性能的影响。PSM 解决了重构模型中气体扩散与带电物质(离子和电子)传导的耦合传输^[25]。与 MRT-LBM 不同,PSM 模型获得了单相流的稳态解。为了计

算 CL 中的有效气体扩散率,采用了同时考虑了 Fickian 扩散和 Knudsen 扩散的 Stefan-Maxwell 公式:

$$\nabla y_{O_2} = \frac{R_u T}{p} \left(\frac{y_{O_2} \Gamma_{H_2O} - y_{H_2O} \Gamma_{O_2}}{D_{O_2-H_2O}} + \frac{y_{O_2} \Gamma_{N_2} - y_{N_2} \Gamma_{O_2}}{D_{O_2-N_2}} - \frac{\Gamma_{O_2}}{D_{O_2,Kn}} \right), \quad (11)$$

$$\nabla y_{H_2O} = \frac{R_u T}{p} \left(\frac{y_{H_2O} \Gamma_{N_2} - y_{N_2} \Gamma_{H_2O}}{D_{H_2O-N_2}} + \frac{y_{H_2O} \Gamma_{O_2} - y_{O_2} \Gamma_{H_2O}}{D_{H_2O-O_2}} - \frac{\Gamma_{H_2O}}{D_{H_2O,Kn}} \right), \quad (12)$$

$$\nabla y_{N_2} = \frac{R_u T}{p} \left(\frac{y_{N_2} \Gamma_{O_2} - y_{O_2} \Gamma_{N_2}}{D_{O_2-N_2}} + \frac{y_{N_2} \Gamma_{H_2O} - y_{H_2O} \Gamma_{N_2}}{D_{H_2O-N_2}} - \frac{\Gamma_{N_2}}{D_{N_2,Kn}} \right). \quad (13)$$

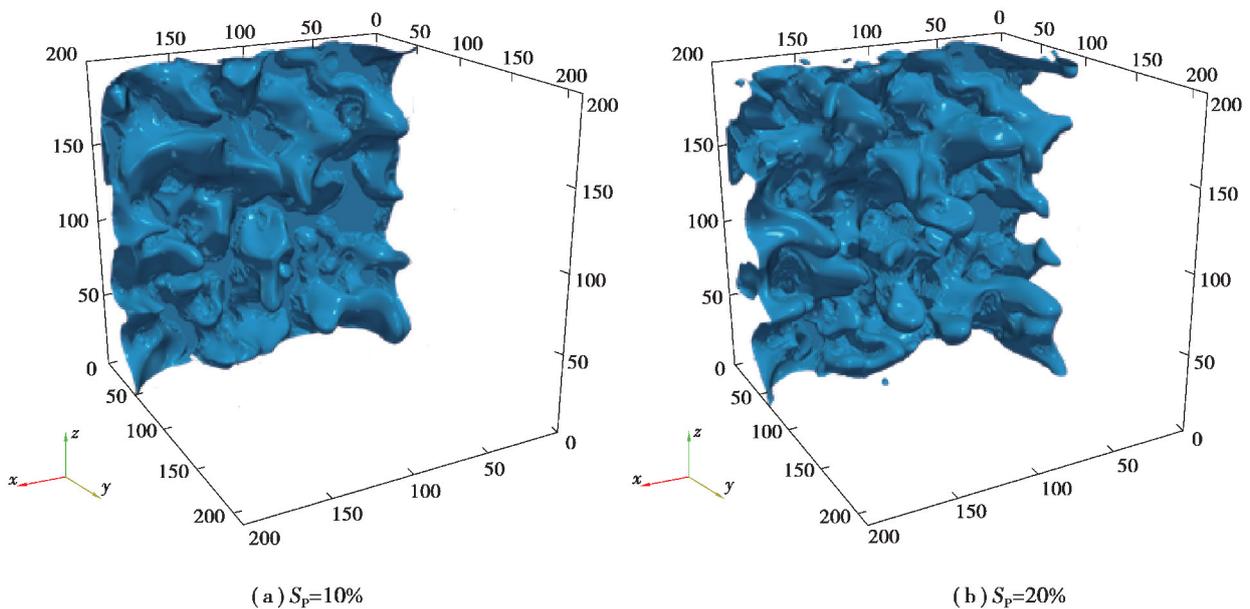
式中: y_n 是物质 n 的摩尔分数; Γ_n 是物质 n 的流速; R_u 是通用气体常数; $D_{n_1-n_2}$ 是物质 n_1 和 n_2 的二元扩散系数; $D_{n,Kn}$ 是它们的克努森扩散系数; T 为温度; p 为压力。

2 分析与讨论

作为 HT-PEMFC 的电解质,阴极 CL 中的磷酸分布对于电池性能至关重要。从 CL 中浸出的磷酸会明显降低电池性能。因此,对磷酸的流动行为和分布的研究可为优化设计 HT-PEMFC 和减轻电池衰退提供见解和指导。以下工作旨在研究磷酸在催化层中的分布形式对电极性能的影响。首先讨论了基准案例下的 LBM 模拟结果,然后通过改变外界条件获得燃料电池工作过程中可能出现的理想磷酸分布形式,比较不同形式下的 ECSA。最后基于 LBM 计算得到磷酸分布数据,采用 PSM 模拟计算相应条件下的电极传输性质。

2.1 磷酸侵入催化层的过程

磷酸通常是在装配过程中被压入催化层中,采用具有均匀分布接触角($q=100^\circ$)的重构 CL 模型来研究磷酸的侵入过程。沿流动方向的压力梯度设置为 $\delta p=5$ 。磷酸从计算域的一侧进入,入口边界处的水层模拟了 PBI 膜的电解质池。图 2 显示了磷酸侵入重构的 CL 后其饱和度 S_p 达到不同程度时在 CL 中运动过程的三维可视化图片,为清楚起见未显示出 CL 结构。由于多孔材料的疏水性,磷酸表现出毛细管指状渗透行为且呈多条通路并行的状态。图 3 展示了垂直于流动方向的横截面上磷酸的含量随相对位置变化的关系。需要注意的是图中几何模型入口处($y=10$)为相对位置 0,出口处($y=210$)表示相对位置 1。可以观察到沿压力梯度方向磷酸基本上是均匀稳定地侵入到催化层中。这表明催化层被流体彻底润湿,而不是液体在某些多孔材料中通过建立一条细小通路突然穿透,例如,PEMFC 的纤维状气体扩散层。在相对位置 $x=0.25$ 处标记了一条灰色虚线,在此位置横截面上的各相分布显示在图 4 中。磷酸倾向于优先侵入大的孔隙,然后逐步润湿周围环境。



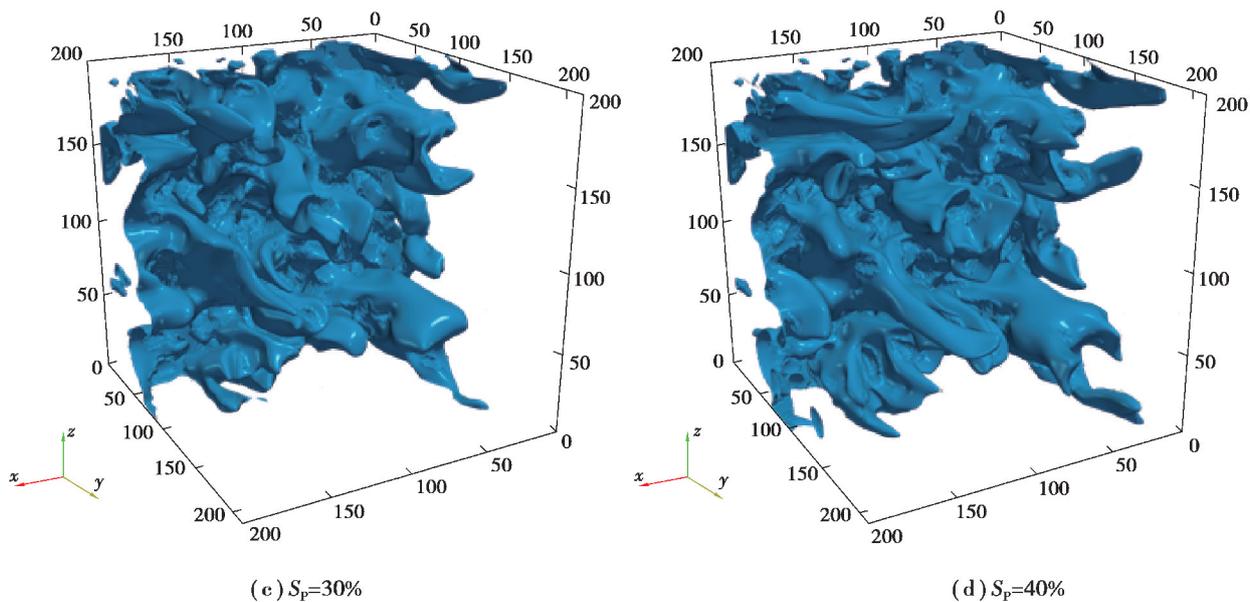


图 2 磷酸饱和度 S_p 达到不同数值时的气液传输过程

Fig. 2 Gas-liquid transmission process with a different phosphoric acid saturation S_p

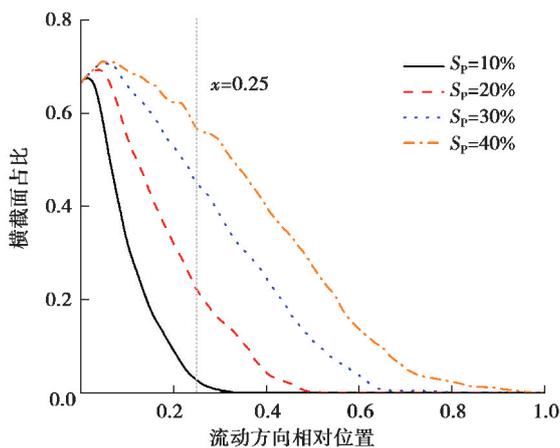
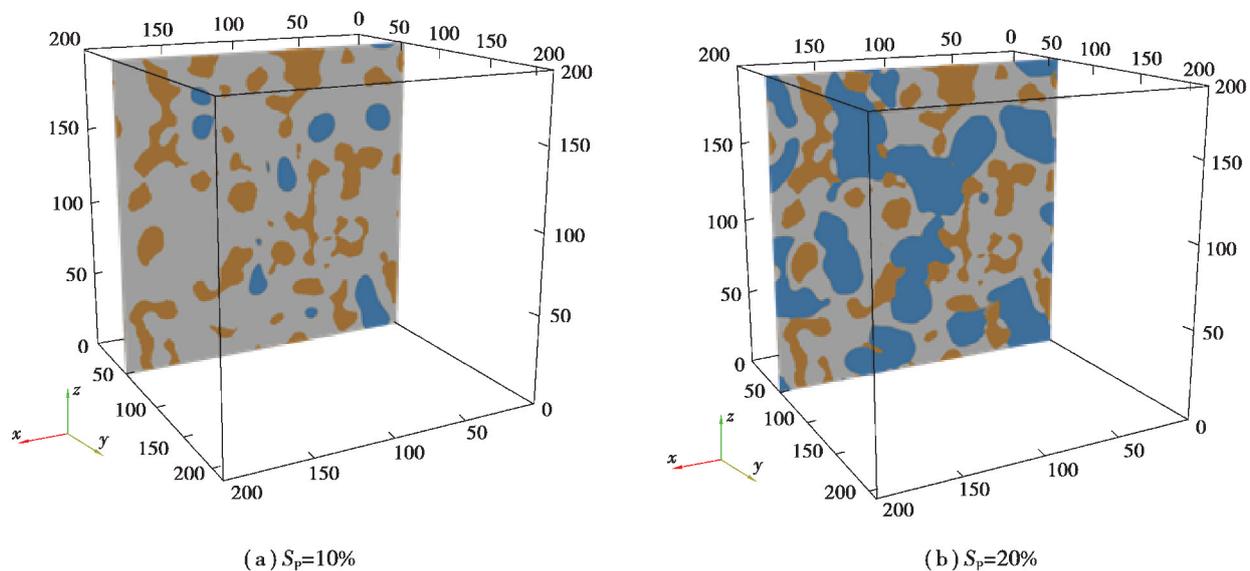
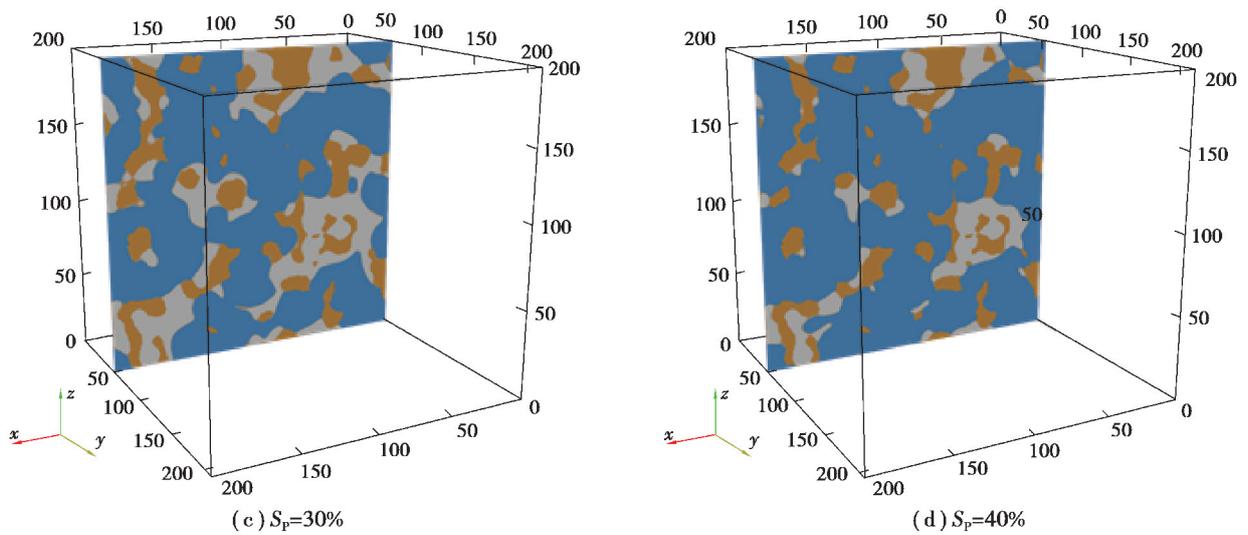


图 3 不同磷酸饱和度下,沿流动方向(y轴)横截面上液相占比随位置变化曲线

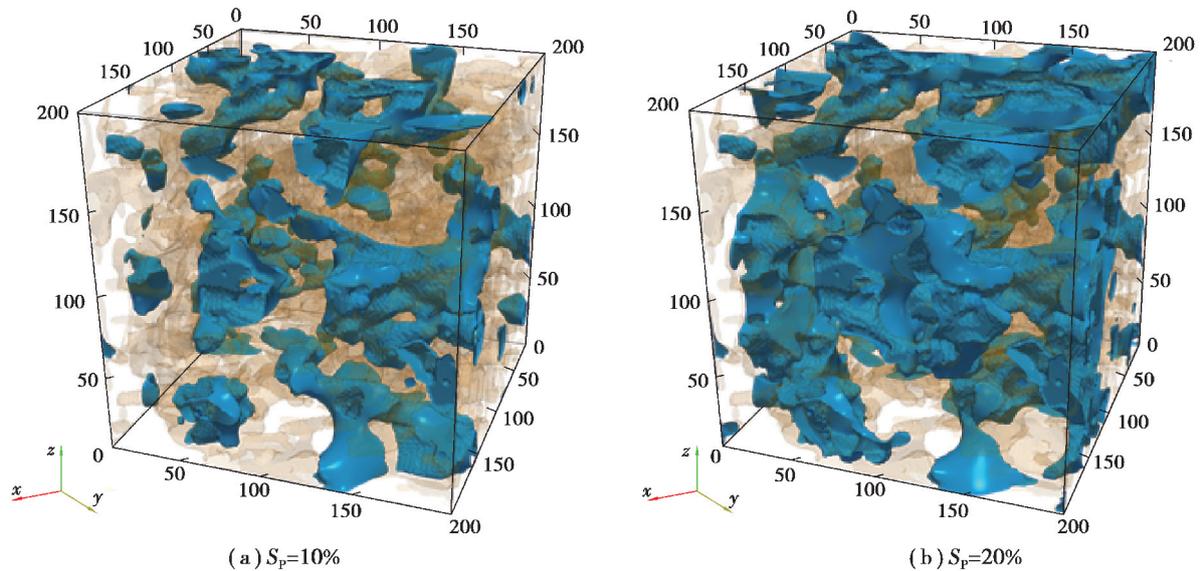
Fig. 3 Various liquid phase proportions in the xz cross-section along the flow direction (y axis) under different phosphoric acid contents



图 4 $y=50$ 处横截面上各相分布图Fig. 4 Distribution of each phase in the cross-section at $y=50$

2.2 磷酸分布形式对 ECSA 的影响

在上一节案例的基础上,在 4 种选定的磷酸饱和度条件下,停止向 CL 中压入磷酸。将流动方向的序参数函数设置为周期性边界条件,使定量的磷酸能在计算域中有足够的迁移再分布时间,以便达到平衡态,并尽可能实现均匀分布。最终获得的磷酸分布形式如图 5 所示。磷酸饱和度为 10% 时,较难形成连续的磷酸网络,即有效的质子传导通路。而在磷酸饱和度为 40% 时,磷酸几乎润湿了所有的壁面,并且形成了密集的质子传输网络,但也因此极易堵塞气体传输网络。



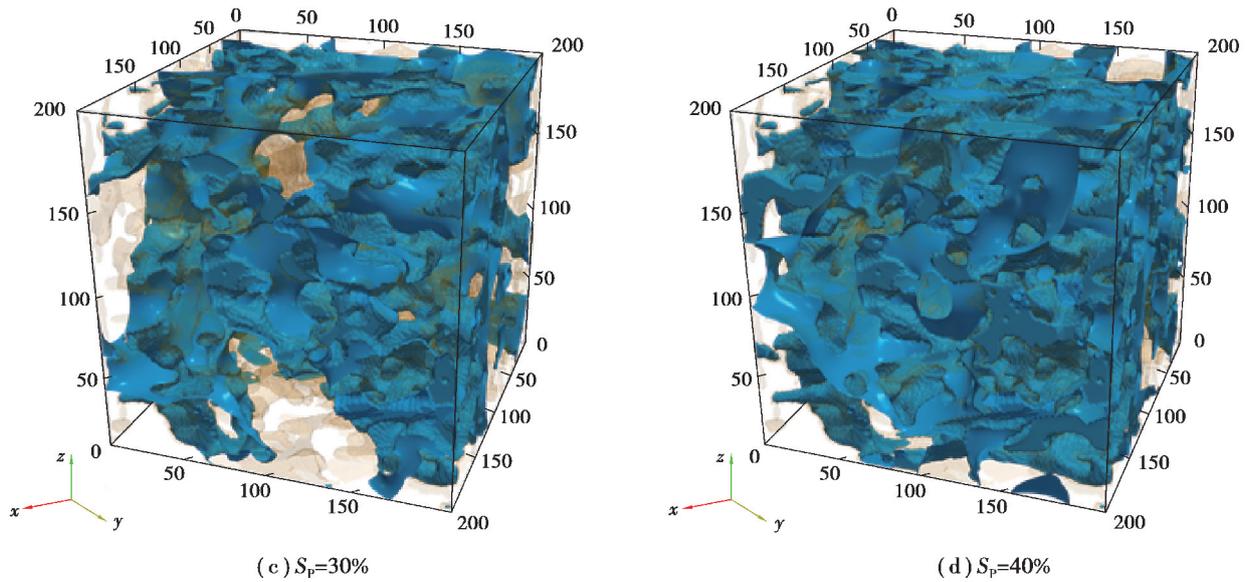


图 5 不同磷酸含量下的准均匀分布形式
 Fig. 5 Quasi-uniform distribution under different phosphoric acid contents

图 6 中比较了不同磷酸分布形式下活化比表面积随磷酸含量的变化。此处的活化比表面积是通过处理 LBM 计算得到的各相分布数据得到的,它被定义为被磷酸覆盖的铂粒子的表面积和碳载铂体积之比。催化层中的磷酸含量用其饱和度表示。从图 6 中的低磷酸含量区域($S_p < 25\%$)可以观察到准均匀分布拥有较高的活化比表面积。这是因为在磷酸不足的情况下,均匀型分布使磷酸具有更大的面积伸展,可以更多地与催化剂粒子接触。而当磷酸含量足够时,2 种分布形式具有相似的活化比较面积,这得益于催化剂粒子在催化层中的均匀分布(图 1(b))。因此,对于 HE-PEMFC,在不流失的情况下,磷酸在 CL 中的分布形式对 ECSA 的影响不大,但磷酸流失会导致 ECSA 显著降低。

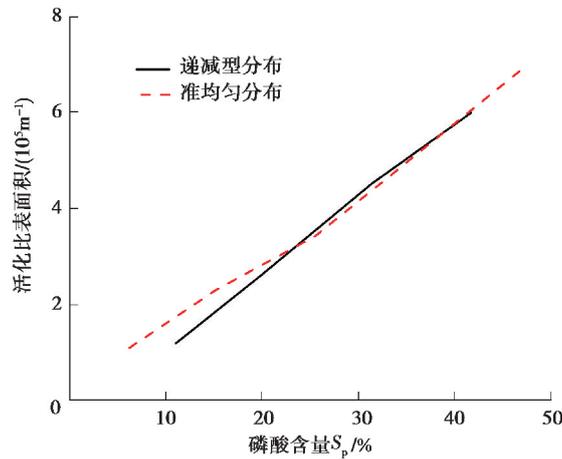


图 6 不同磷酸含量下活化比表面积的比较
 Fig. 6 Comparison of electrochemical active surface area under different phosphoric acid contents

2.3 催化层传输性质研究

磷酸在高温下($>140\text{ }^\circ\text{C}$)会发生脱水缩聚反应,形成焦磷酸或者多磷酸。尽管水主要以蒸汽的形式存在于催化层中,但是磷酸分子中的磷原子会与水分子中的氧原子形成一系列势能键,使磷酸具有一定的锁水能力,并使磷酸在高温下仍以液态形式存在。磷酸在催化层中的再分布不仅决定电极的质子传导能力,还影响气体物质在电极中的传输性质。图 7 和图 8 分别比较了在递减型和准均匀型 2 种分布形式下氧气和水蒸

气的有效扩散系数随磷酸含量变化。在磷酸含量较低的时候($S_p < 20\%$), 递减型磷酸分布的氧气和水蒸气有效扩散系数略高于准均匀型; 而在高磷酸含量区域($S_p > 25\%$), 准均匀型磷酸分布的有效扩散系数更高, 并且差距随磷酸含量增加逐渐变大。递减型磷酸分布的有效扩散系数随磷酸含量升高稳定减小, 而准均匀型分布的有效扩散系数下降速率在饱和度较低区域比较稳定, 在高饱和度区域随磷酸含量增加, 下降趋势逐渐变缓。这是由于指数递减型分布的气体扩散系数受入口区域的影响较大, 而磷酸含量增大导致入口段气体通路的堵塞现象更明显。均匀型分布由于其分散性, 相较于递减型分布, 在磷酸含量较高时($S_p > 25\%$)能保证磷酸具有更多的可润湿孔隙, 局部截面出现堵塞的可能性降低。因此, 让磷酸在 CL 中更均匀地分布能够有效改善气体物质的有效扩散系数, 从而优化电极性能。

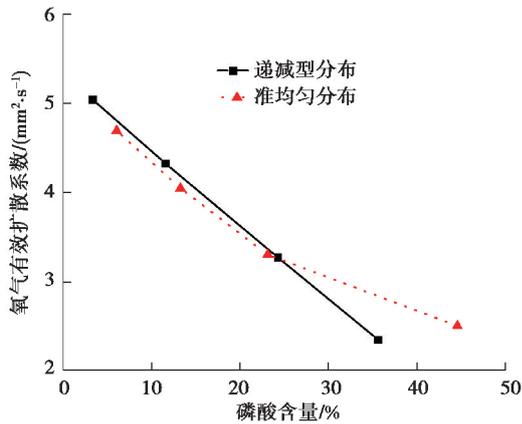


图 7 不同磷酸分布形式下氧气有效扩散系数比较

Fig. 7 Comparison of effective oxygen diffusion coefficient under different distribution types

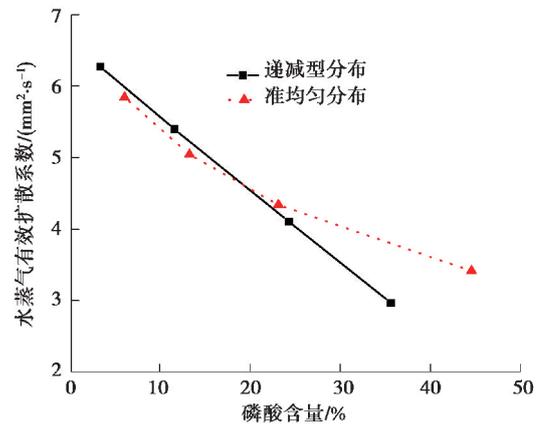


图 8 不同磷酸分布形式下水蒸气有效扩散系数比较

Fig. 8 Comparison of effective diffusion coefficient of water vapor under different distribution types

3 结 论

使用 FIB-SEM 扫描得到的 CL 图片重构得到了能真实反映 CL 几何形貌的三维模型, 用于研究磷酸在 CL 中的迁移与再分布对电极性能的影响。利用 LBM 模拟获得磷酸在 CL 中 2 种不同的分布形式: 递减型分布和准均匀型分布。通过对比发现准均匀型分布在 CL 中磷酸含量较低时($S_p < 25\%$)的 ECSA 略高于递减型分布, 但整体上 2 种分布类型的 ECSA 差别不大。随着 CL 中磷酸含量增加, 准均匀型分布的氧气和水蒸气的有效扩散系数逐渐优于递减型分布。综上所述, 提高磷酸在催化层中分布的均匀性, 可改善低磷酸含量时催化层中 ECSA, 并有效提升较高磷酸含量时催化层的气体物质有效扩散系数, 获得更好的电极性能。

参考文献:

- [1] Lee D, Lee D G. Carbon composite bipolar plate for high-temperature proton exchange membrane fuel cells (HT-PEMFCs)[J]. Journal of Power Sources, 2016, 327: 119-126.
- [2] Kim M, Lim J W, Lee D G. Surface modification of carbon fiber phenolic bipolar plate for the HT-PEMFC with nano-carbon black and carbon felts[J]. Composite Structures, 2015, 119: 630-637.
- [3] Oh K, Ju H. Temperature dependence of CO poisoning in high-temperature proton exchange membrane fuel cells with phosphoric acid-doped polybenzimidazole membranes[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(24): 7743-7753.
- [4] Wagner N, Gülzow E. Change of electrochemical impedance spectra (EIS) with time during CO-poisoning of the Pt-anode in a membrane fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2004, 127(1/2): 341-347.
- [5] Krishnan P, Park J S, Kim C S. Performance of a poly(2, 5-benzimidazole) membrane based high temperature PEM fuel cell in the presence of carbon monoxide[J]. Journal of Power Sources, 2006, 159(2): 817-823.
- [6] Wagner N, Schulze M. Change of electrochemical impedance spectra during CO poisoning of the Pt and Pt-Ru anodes in a membrane fuel cell (PEFC)[J]. Electrochimica Acta, 2003, 48(25/26): 3899-3907.

- [7] Chandan A, Hattenberger M, El-Kharouf A, et al. High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) – a review[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 231: 264-278.
- [8] Zhang C Z, Zhou W J, Zhang L, et al. An experimental study on anode water management in high temperature PEM fuel cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(13): 4666-4672.
- [9] Jannelli E, Minutillo M, Perna A. Analyzing microgeneration systems based on LT-PEMFC and HT-PEMFC by energy balances[J]. *Applied Energy*, 2013, 108: 82-91.
- [10] Chevalier S, Fazeli M, Mack F, et al. Role of the microporous layer in the redistribution of phosphoric acid in high temperature PEM fuel cell gas diffusion electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 212: 187-194.
- [11] Bevilacqua N, George M G, Bazylak A, et al. Phosphoric acid distribution patterns in high temperature PEM fuel cells[J]. *ECS Transactions*, 2017, 80(8): 409-417.
- [12] Salomov U R, Chiavazzo E, Asinari P. Pore-scale modeling of fluid flow through gas diffusion and catalyst layers for high temperature proton exchange membrane (HT-PEM) fuel cells[J]. *Computers & Mathematics with Applications*, 2014, 67(2): 393-411.
- [13] Salomov U R, Chiavazzo E, Asinari P. Gas-dynamic and electro-chemical optimization of catalyst layers in high temperature polymeric electrolyte membrane fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(15): 5425-5431.
- [14] Salomov U R, Chiavazzo E, Fasano M, et al. Pore- and macro-scale simulations of high temperature proton exchange fuel cells – HTPEMFC – and possible strategies for enhancing durability[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(43): 26730-26743.
- [15] Silva R A, Hashimoto T, Thompson G E, et al. Characterization of MEA degradation for an open air cathode PEM fuel cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(8): 7299-7308.
- [16] Mack F, Galbiati S, Gogel V, et al. Evaluation of electrolyte additives for high-temperature polymer electrolyte fuel cells[J]. *ChemElectroChem*, 2016, 3(5): 770-773.
- [17] Molaeimanesh G R, Gogarchin H S, Moqaddam A Q. Lattice Boltzmann simulation of proton exchange membrane fuel cells – a review on opportunities and challenges [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(47): 22221-22245.
- [18] McCracken M E, Abraham J. Multiple-relaxation-time lattice-Boltzmann model for multiphase flow[J]. *Physical Review E*, 2005, 71: 036701.
- [19] Kendon V M, Cates M E, Pagonabarraga I, et al. Inertial effects in three-dimensional spinodal decomposition of a symmetric binary fluid mixture: a lattice Boltzmann study[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2001, 440: 147-203.
- [20] Zheng H W, Shu C, Chew Y T. Lattice Boltzmann interface capturing method for incompressible flows[J]. *Physical Review E*, 2005, 72: 056705.
- [21] Mohamad A A. *Lattice boltzmann method*[M]. London: Springer London, 2011.
- [22] Jacqmin D. Calculation of two-phase navier-stokes flows using phase-field modeling[J]. *Journal of Computational Physics*, 1999, 155(1): 96-127.
- [23] d’Humières D, Ginzburg I, Krafczyk M, et al. Multiple-relaxation-time lattice Boltzmann models in three dimensions[J]. *Philosophical Transactions Series A, Mathematical, Physical, and Engineering Sciences*, 2002, 360(1792): 437-451.
- [24] Niu X D, Munekata T, Hyodo S A, et al. An investigation of water-gas transport processes in the gas-diffusion-layer of a PEM fuel cell by a multiphase multiple-relaxation-time lattice Boltzmann model[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 172(2): 542-552.
- [25] Lange K J, Sui P C, Djilali N. Determination of effective transport properties in a PEMFC catalyst layer using different reconstruction algorithms[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 208: 354-365.