

考虑两相影响的 PEMFC 内部传递过程三维模拟

涂海涛¹, 孙文策^{*1}, 解茂昭¹, 阿布里提²

(1. 大连理工大学 能源与动力学院, 辽宁 大连 116024;

2. 日本青森工业综合研究所, 日本 青森 030-0113)

摘要: 针对常规流场的质子交换膜燃料电池提出了三维非等温数学模型, 在考虑水相变的情况下对电池内部传热传质和电化学反应进行了数值模拟, 分析了多孔介质内水蒸气凝结和液态水分布对传递过程和电池性能的影响, 并同单相模拟结果进行了对比. 计算表明, 水蒸气的凝结在降低多孔介质渗透性的同时, 加强了反应气体向反应界面的传递; 两种模型在高电流密度下阳极均缺水严重, 需要更好的水管理; 单相模型由于忽略了水蒸气的凝结, 实际低估了电池的欧姆极化.

关键词: 质子交换膜燃料电池; 相变; 数值模拟; 传热传质

中图分类号: TM911.4 **文献标志码:** A

0 引言

作为一种有着独特优点且具特殊意义的能源方式, 质子交换膜燃料电池 (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) 在最近十几年得到了迅速发展. 在影响 PEMFC 性能的诸多因素中, 电池内传递过程和电化学反应的限制无疑是最直接和根本的, 改进 PEMFC 性能的研究工作也大多围绕这两点来进行. 因此对以上过程进行数值模拟和分析, 对于电极制作工艺的改进和电池工作参数的优化具有重要指导意义. 自 Bernardi 等^[1,2] 和 Springer 等^[3] 最早针对 PEMFC 提出了全面的一维数学模型后, 很多研究者相继提出了一系列二维和三维数学模型^[4~10], 但要更好地模拟实际工作状况, 就不能忽略电池内两相流的影响. 本文在考虑电极内液态水毛细流动并简化气液两相相互作用的基础上, 对常规流场 PEMFC 提出稳态的三维非等温数学模型, 对电池内的传递过程进行模拟和分析, 并同单相模拟的结果进行对比.

1 模型提出

物理模型如图 1 所示 (虚线框内为模拟区域), 阴、阳极进气分别为全加湿的空气和氢气, 操

作压力分别为 5.05×10^5 和 3.03×10^5 Pa, 进气温度和电池工作温度均为 80°C . 假设流道内气体流动为层流, 且扩散层和催化层多孔介质为各向同性.

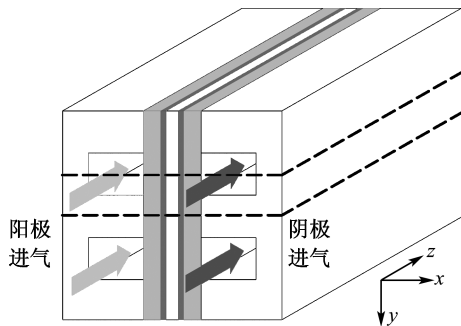


图 1 物理模型和计算域

Fig. 1 Physical model and computational domain

1.1 控制方程

1.1.1 流道和多孔介质 气体守恒方程:

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{U}) = S_m \quad (1)$$

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{U} \mathbf{U}) = \nabla \cdot (\mu \nabla \mathbf{U}) - \nabla p + S_U \quad (2)$$

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{U} Y_j) = \nabla \cdot (\rho D_j \nabla Y_j) + S_j \quad (3)$$

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{U} C_{p,g} T) = \nabla \cdot (k_i^{\text{eff}} \nabla T) + S_q \quad (4)$$

式(3)中组分的有效扩散系数 D_j 通过式(5)给出:

$$\frac{1}{D_j} = \frac{x_j}{D_{jn}} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^n \frac{x_k}{D_{jk}} \tag{5}$$

其中组分的二元扩散系数 D_{jk} 通过下式计算^[11]：

$$D_{jk} = CT^{1.75} \frac{\sqrt{(M_j + M_k)/M_j M_k}}{p(V_j^{1/3} + V_k^{1/3})^2} \tag{6}$$

这里 M 为组分相对分子质量, C 为常数 ($C = 1.013 \times 10^{-2}$), V 为分子扩散容积. 对多孔介质：

$$D_{jk}^{\text{eff}} = D_{jk} \cdot \epsilon^{3/2} \cdot (1 - s)^{3/2} \tag{7}$$

在多孔介质内由毛细压力引起的液态水的局部扩散通量为^[4]

$$m_l = \frac{-\rho_l K K_r}{\mu_l} \left(\frac{dp_{\text{cap}}}{dS} \right) \nabla S \tag{8}$$

则液态水在多孔介质内运动的控制方程可写为

表 1 方程(1)~(4)和(9)的源项

Tab.1 Source terms of Eqs. (1)~(4) and (9)

源项	阴、阳极扩散层	阳极催化层	阴极催化层
S_U	$-\mu U/K$	$-\mu U/K$	$-\mu U/K$
S_j	$S_w = -n_{\text{gl}}$	$S(\text{H}_2) = - i_a /2F \cdot M(\text{H}_2)$ $S_{w,a} = -N_{w,\text{mem}} \cdot M(\text{H}_2\text{O}) - n_{\text{gl}}$	$S(\text{O}_2) = - i_c /4F \cdot M(\text{O}_2)$ $S_{w,c} = N_{w,\text{mem}} \cdot M(\text{H}_2\text{O}) - n_{\text{gl}}$
S_m	S_w	$S(\text{H}_2) + S_{w,a}$	$S(\text{O}_2) + S_{w,c}$
S_q	$n_{\text{gl}} \cdot \Delta h_{\text{gl}}$	$n_{\text{gl}} \cdot \Delta h_{\text{gl}}$	$(T \cdot (-\Delta S)/4F + \eta) \cdot i_c + n_{\text{gl}} \cdot \Delta h_{\text{gl}}$
S_l	n_{gl}	n_{gl}	$ i_c /2F \cdot M(\text{H}_2\text{O}) + n_{\text{gl}}$

1.1.2 质子膜 质子膜内水从阳极到阴极的总迁移为

$$N_{w,\text{mem}} = N_{w,\text{drag}} + N_{w,\text{diff}} + N_{w,\text{p}} \tag{12}$$

令电渗系数 $n_{\text{drag}} = 2.5\lambda/22$, 则水通过膜的电渗通量可表示为^[3]

$$N_{w,\text{drag}} = n_{\text{drag}} \cdot i/F \tag{13}$$

其中膜水含量 λ 同膜界面水蒸气活度 a 之间的关系式为

$$\begin{cases} \lambda = 0.043 + 17.81a - 39.85a^2 + 36.0a^3; \\ 0 < a < 1 \\ \lambda = 14 + 1.4(a - 1); 1 \leq a \leq 3 \\ \lambda = 16.8; a > 3 \end{cases} \tag{14}$$

考虑液态水的影响, 根据文献[3] 中的实验结果, 膜界面 λ 值修正为 $\lambda_{\text{eff}} = \lambda(1 - s) + 16.8s$.

膜内水的扩散通量为

$$N_{w,\text{diff}} = -D_{w,\text{mem}} \cdot \nabla c_{w,\text{mem}} \tag{15}$$

这里水扩散系数 $D_{w,\text{mem}}$ 通过下式计算：

$$D_{w,\text{mem}} = n_{\text{drag}} D^0 \exp \left[2.416 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \tag{16}$$

由压力梯度引起的水通量为

$$\nabla \cdot m_l = \nabla \cdot \left(-\frac{\rho_l K K_l}{\mu_l} \left(\frac{dp_{\text{cap}}}{dS} \right) \nabla S \right) = S_l \tag{9}$$

其中约化的水饱和度 $S = (s - s_{\text{im}})/(1 - s_{\text{im}})$; 液态水的相对扩散系数 $K_l = S^3$; 毛细压力为

$$p_{\text{cap}} = \frac{\delta \cos \theta_c}{(K/\epsilon)^{1/2}} [1.417S - 2.12S^2 + 1.263S^3] \tag{10}$$

水蒸气单位体积的凝结速率为

$$n_{\text{gl}} = \phi \frac{A_{\text{lg}} M(\text{H}_2\text{O})}{V} \frac{p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - p_{\text{sat}}}{RT} \tag{11}$$

上述各方程中, $\mathbf{U}$ 表示流体的表观速度矢量, Y 为组分的质量分数, x 为组分的摩尔分数, ϵ 和 s 分别为多孔介质的孔隙率和水饱和度. 方程(1)~(4)和(9)中各源项取值如表 1 所示.

$$N_{w,p} = -c_{w,\text{mem}} k_p^m \nabla p_{\text{mem}} / \mu_l \tag{17}$$

膜内能量方程为

$$\nabla \cdot (-k_{\text{mem}} \nabla T) = S_{q,\text{mem}} \tag{18}$$

其中

$$S_{q,\text{mem}} = i^2 / \sigma_{\text{mem}} \tag{19}$$

$$\sigma_{\text{mem}} = \exp \left[1.268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \times (0.5139\lambda - 0.326) \tag{20}$$

1.1.3 电流及电压控制方程 阴阳极催化层/膜界面电化学反应的局部电流密度可通过 Butler-Volmer 方程来描述^[5]：

$$i_c = i_{0,c}^{\text{ref}} \left(\frac{c(\text{O}_2)}{c^{\text{ref}}(\text{O}_2)} \right)^{\gamma(\text{O}_2)} \{ \exp [-\alpha_c n F \eta_{\text{act},c} / RT] - \exp [(1 - \alpha_c) n F \eta_{\text{act},c} / RT] \} \tag{21}$$

$$i_a = i_{0,a}^{\text{ref}} \left(\frac{c(\text{H}_2)}{c^{\text{ref}}(\text{H}_2)} \right)^{\gamma(\text{H}_2)} \{ \exp [-\alpha_a n F \eta_{\text{act},a} / RT] - \exp [(1 - \alpha_a) n F \eta_{\text{act},a} / RT] \} \tag{22}$$

电池输出电流密度为

$$I_o = \frac{1}{A} \iint i_c dA = -\frac{1}{A} \iint i_a dA \tag{23}$$

电池输出电压可表示为

$$V_{\text{cell}} = E - |\eta_{\text{act,c}}| - \eta_{\text{act,a}} - \eta_{\text{ohm,mem}} - \eta_{\text{ohm,diff}}$$

(24)

其中热力学电势以及膜和扩散层的欧姆过电势分别表示为^[6]

$$E = E^0 - 0.85 \times 10^{-3} (T - 298.15) + \frac{RT}{(2F)} \cdot \ln[p(\text{H}_2) \cdot p^{1/2}(\text{O}_2)]$$

(25)

$$\eta_{\text{ohm,mem}} = \int_0^{d_{\text{mem}}} i / \sigma_{\text{mem}} dx$$

(26)

$$\eta_{\text{ohm,diff}} = \int_0^{d_{\text{diff}}} i / \sigma_{\text{diff}} dx$$

(27)

1.2 边界条件

在计算域的 y 方向,两边界面所有物理量均取对称边界条件;在 x 方向两边界面按第一类边界条件处理;在 z 方向流动区域给定进口速度和出口压力.阴、阳极进气流速按下式计算:

$$v = \frac{\xi}{x} \frac{I_o A_1}{n F A_2} \frac{RT_0}{p}$$

(28)

式中: x 为反应气在各自进气中的摩尔分数; A_1 、 A_2 分别为流道内 xz 和 xy 平面的截面积; n 为单位反应传递的电子数;进气当量系数 ξ 均取 3.0.

1.3 求解策略

模拟区域网格划分为 465 600 个网格(可获得网格独立的解),速度和压力的耦合采用 SIMPLEC 算法.对流道中气体流动和传热采用 Fluent6.0 求解器计算,而对水蒸气的凝结、电化学反应以及膜内水传递等控制方程均采用附加子程序进行求解.

2 模拟结果及分析

模拟所用的基本参数取值如表 2 所示.

2.1 多孔介质内水饱和度的分布

扩散层/流道界面上多孔介质的水饱和度保持为 s_{im} ,则电极内的液态水均通过此界面扩散到流道.计算结果表明,当 $I_o < 0.3 \text{ A/cm}^2$ 时阴极侧的水饱和度均为零;当 $I_o > 0.4 \text{ A/cm}^2$ 时阳极侧的水饱和度均为零,此时阴极侧水饱和度随电流密度的增加而增大.在较大电流密度下阴极液态水的影响尤为明显,因此着重讨论大电流密度的情况.图 2 给出了 $I_o = 1.2 \text{ A/cm}^2$ 时阴极侧多孔介质内水饱和度 s 的分布.由图可知 s 值总体沿流道方向(z 方向)递减;由于反应生成水在催化层产生, s 的最高值也出现在此区域;在相同 z 坐标下, s 值的分布从催化层到扩散层/流道界面递减($y = 0 \sim 0.5 \text{ mm}$ 的范围为流道对应区域).

表 2 模型所用基本参数值

Tab.2 Values of base parameters for model

参数名称	参数值
流道尺寸 $l \times d \times w / (\text{mm} \times \text{mm} \times \text{mm})$	$50 \times 1 \times 1$
表面张力 $\delta / (\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$	$0.062 5^{[10]}$
扩散层、催化层和膜的厚度 d_{diff} 、 d_{cata} 、 $d_{\text{mem}} / \text{mm}$	$0.26, 0.01, 0.23^{[1,2]}$
阈值水饱和度 s_{im}	$0.1^{[4]}$
接触角的余弦值 $\cos \theta_c$	$0.5^{[4]}$
阴阳极水凝结速率系数 ϕ	$0.208, 0.346$
孔隙率 ε	0.4
扩散层电导率 $\sigma_{\text{diff}} / (\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$	$6\ 000^{[7]}$
扩散层气体渗透系数 K / m^2	$2.3 \times 10^{-11}^{[9]}$
膜的水力渗透系数 k_p / m^2	$1.58 \times 10^{-18}^{[8]}$
水在膜内扩散的修正系数 $D_0 / (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$5.5 \times 10^{-11}^{[6]}$
膜的导热系数 $k_{\text{mem}} / (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$0.67^{[7]}$
比接触面积 $(A_{\text{lg}} / V) / (\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3})$	$1\ 000^{[4]}$
水的凝结热 $\Delta h_{\text{lg}} / (\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	$2\ 305.77$
阴阳极电子传递系数 α_c, α_a	$0.5, 0.5^{[5]}$
阴阳极参考交换电流密度 $i_{0,c}^{\text{ef}}, i_{0,a}^{\text{ef}} / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$4.4 \times 10^{-7}, 0.6^{[7]}$

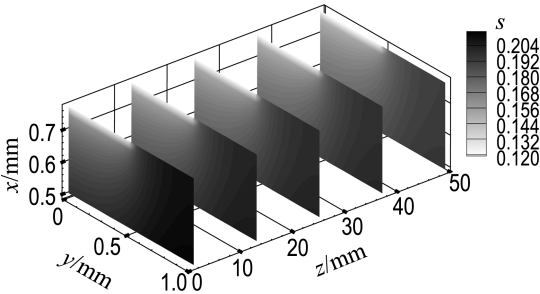


图 2 $I_o = 1.2 \text{ A/cm}^2$ 时阴极侧多孔介质内水饱和度分布

Fig.2 Distribution of water saturation in the porous media of cathode side at $I_o = 1.2 \text{ A/cm}^2$

2.2 水蒸气凝结对传递过程的影响

由于质子膜内水含量强烈影响其电导率,在电池操作过程中保证膜的充分水合是减少电池欧姆极化的关键.图 3 所示为 $I_o = 1.2 \text{ A/cm}^2$ 时膜内水含量 λ 的分布.由于高电流密度下阳极的缺水,膜内水含量分布极不均匀,从阴极界面到阳极界面急剧降低.膜的电导率分布也有同样的趋势.

同单相流模型相比,由于存在水蒸气的凝结过程,气体组分中水蒸气的活度减小,计算得到的膜内水含量和膜的电导率均较单相的模拟结果低.图 4 为单相和两相模拟得到的膜平均电导率随输出电流密度的变化关系.从图中可看出,除输出电流密度很小的情况外,两相模拟得到的膜平均电导率都要比单相的情况低.这说明单相模型低估了膜的欧姆极化.

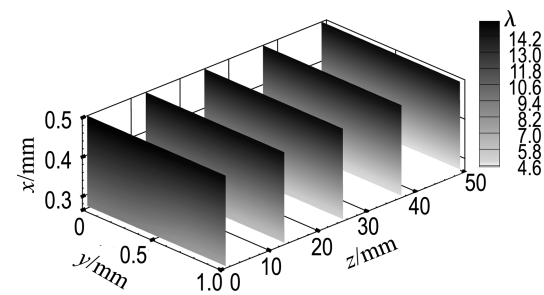


图 3 $I_o=1.2\text{ A/cm}^2$ 时膜内水含量分布

Fig. 3 Water content distribution in membrane at $I_o=1.2\text{ A/cm}^2$

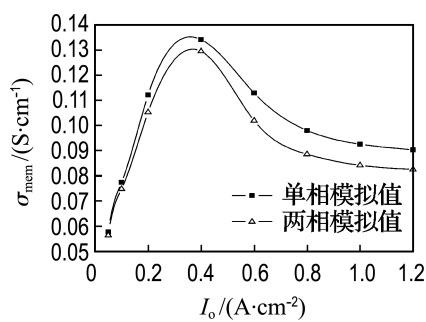


图 4 膜电导率随输出电流密度变化的两种模拟结果对比

Fig. 4 Comparison of membrane ionic conductivity vs. output current density curves for the two models

液态水的存在直接导致多孔介质内有效孔隙率的减小,降低了多孔介质的渗透性.但同时,由于水蒸气的凝结,反应界面上反应气体所占的体积分数相应增大.图 5 给出了两种模型计算得到的阴极催化层/膜界面氧气平均摩尔分数沿流道的分布,可以看出单相模拟结果比两相模型低很多.

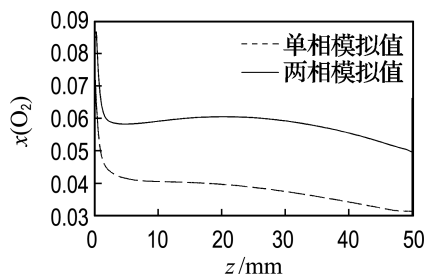


图 5 阴极催化层/膜界面氧气平均摩尔分数沿流道分布的两种模拟结果对比

Fig. 5 Comparison of averaged oxygen molar fraction distributions in cathode catalyst layer/membrane interface along channel direction for the two models

2.3 电化学特性和电池输出性能

图 6 所示为 $I_o=1.2\text{ A/cm}^2$ 时阴极催化层/膜界面的电流密度分布.由图可知流道对应区域($y=0\sim0.5\text{ mm}$)的电流密度明显大于集流板对应区域,且总体沿流道方向递减.电流密度的这种分布是由反应气体的传递限制所决定的.另外,单相模拟的电流密度分布同两相模拟结果无较大差别.

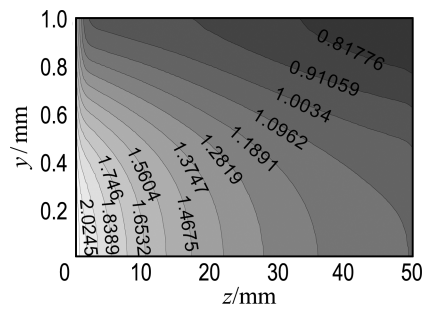


图 6 $I_o=1.2\text{ A/cm}^2$ 时阴极催化层/膜界面电流密度分布

Fig. 6 Distribution of local current density in cathode catalyst layer/membrane interface at $I_o=1.2\text{ A/cm}^2$

图 7 为两种模拟的极化曲线同实验结果的对比.在高电流密度下,两种模拟的结果均比实验值低,而单相的模拟结果又稍高于两相的情况.由前面的分析可知,由于两相模型中水蒸气的凝结在使多孔介质的透气性能下降、膜电导率降低(相对于单相模型)的同时却提高了反应界面上反应气体的摩尔分数,这些作用的综合,使得电池的输出性能跟单相的模拟结果相差不大.

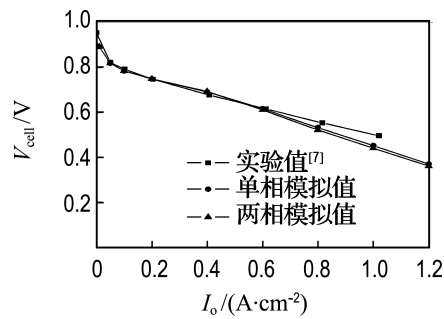


图 7 极化曲线的对比

Fig. 7 Comparison of polarization curves

3 结 论

本文在考虑相变影响的情况下,对常规流场质子交换膜燃料电池内的传递过程和电化学反应进行了三维模拟,结果表明,在电流密度大于 0.4 A/cm^2

A/cm² 时阳极侧水饱和度均为零,且在大电流密度下膜内水含量分布极不均匀,这说明阳极易失水,需加强水管理;虽然扩散层内液态水的存在降低了多孔介质的渗透性,但水蒸气的凝结却反而增加了介质内反应气体的摩尔分数;单相模型由于忽略了水蒸气的凝结,实际上低估了电池的欧姆极化;电极内液态水的存在对阴极催化层/膜界面的电流密度分布影响不大.另外,模型假设流道内的气流足以使扩散层/流道界面不存在大量的液态水凝聚,因此并非完整的两相流模型,这将在以后的工作中充实.

参考文献:

- [1] BERNARDI D M, VERBRUGGE M W. Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte [J]. *AIChE Journal*, 1992, **37**(8):1151-1163
- [2] BERNARDI D M, VERBRUGGE M W. A mathematical model of the solid-polymer-electrolyte fuel cell [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1992, **139**(9):2477-2491
- [3] SPRINGER T E, ZAWODZINSKI T A, GOTTESFELD S. Polymer electrolyte fuel cell model [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1991, **138**(8):2334-2341
- [4] JIN H N, MASSOUD K. Effective diffusivity and water-saturation distribution in single-and two-layer PEMFC diffusion medium [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2003, **46**:4595-4611
- [5] NEWMAN J. *Electrochemical Systems* [M]. Englewood Cliffs:Prentice-Hall, 1991
- [6] NGUYEN T V, WHITE R E. A water and heat management model for proton-exchange-membrane fuel cells [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1993, **140**(8):2178-2186
- [7] BERNING T, LU D M, DJILALI N. Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell [J]. *Journal of Power Sources*, 2002, **106**:284-294
- [8] WANG L, HUSAR A, ZHOU T H, *et al.* A parametric study of PEM fuel cell performances [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2003, **28**:1263-1272
- [9] LI P W, SCHAEFER L, WANG Q M, *et al.* Multi-gas transportation and electrochemical performance of polymer electrolyte fuel cell with complex flow channels [J]. *Journal of Power Sources*, 2003, **115**:90-100
- [10] WANG Z H, WANG C Y, CHEN K S. Two-phase flow and transport in the air cathode of proton exchange membrane fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2001, **94**:40-50
- [11] TAYLOR R, KRISHNA R. *Multicomponent Mass Transfer* [M]. New York:Wiley, 1993

Three-dimensional simulation of transport processes in PEMFC considering two-phase effects

TU Hai-tao¹, SUN Wen-ce^{*1}, XIE Mao-zhao¹, Abuliti²

(1. School of Energy and Power Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. Aomori Industrial Research Center, Aomori 030-0113, Japan)

Abstract: A three-dimensional non-isothermal mathematical model is developed for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) with conventional flow field. The heat and mass transfer and the electrochemical reactions are simulated considering phase change of water. The effects of water vapor condensation and liquid water distribution in porous media on transport processes and cell performance are analyzed, and the results are compared with those of singlephase model. The calculation indicates that the condensation of water vapor enhances the transport of reactant gases to reaction interfaces while decreasing the permeability of porous media. There is a lack of water in anode side at high output current densities for the two models and this requires more effective water management. And the singlephase model underestimates the actual ohmic polarization for neglecting the condensation of water vapor.

Key words: PEMFC; phase change; numerical simulation; heat and mass transfer