

质子交换膜燃料电池多孔电极有效输运系数预测

何璞¹ 母玉同² 陈黎¹ 陶文铨¹

(1. 西安交通大学能源与动力工程学院热流科学与工程教育部重点实验室, 西安 710049;
2. 西安交通大学人居环境与建筑工程学院, 西安 710049)

摘要 本文采用格子 Boltzmann 方法, 根据质子交换膜燃料电池中气体扩散层及微孔层的实际微观物理结构, 重构了不同孔隙率的气体扩散层及微孔层结构, 建立了三维格子 Boltzmann 模型, 对气体扩散层及微孔层的有效扩散系数及渗透率进行了预测, 与宏观模型中广泛采用的经验方程进行了对比, 并拟合了适用于微孔层有效扩散系数的预测方程。研究发现, 在宏观模型多孔电极有效扩散系数预测中广泛应用的 Bruggeman 公式相较于实际孔隙结构的预测结果偏高, 微孔层渗透率较气体扩散层渗透率小 1~2 个数量级, 且由于微孔层孔隙率较小, 其渗透率随孔隙率的变化范围同样较小。

关键词 质子交换膜燃料电池; 多孔电极; 格子 Boltzmann 方法; 有效扩散系数; 渗透率
中图分类号: TK124 **文献标识码**: A **文章编号**: 0253-231X(2019)01-0125-05

Predictions of Effective Transport Coefficients for Porous Electrode in Proton Exchange Membrane Fuel Cell

HE Pu¹ MU Yu-Tong² CHEN Li¹ TAO Wen-Quan¹

(1. Xi'an Jiaotong University, School of Energy and Power Engineering, Xi'an 710049, China;
2. Xi'an Jiaotong University, School of Human Settlements and Civil Engineering, Xi'an 710049, China)

Abstract In this study, the micro structures of gas diffusion layer (GDL) and micro porous layer (MPL) of a fuel cell were reconstructed according to the real physical structures, then a 3-D lattice Boltzmann model was established to predict the effective transport coefficients of GDL and MPL. The results were fitted an equation of effective transport coefficient for MPL and compared with the empirical equations that are widely used in the macro models. The results show that the predicted results of Bruggeman equation are higher than the results based on the real micro structures of porous electrodes. The permeability of MPL is 1~2 orders of magnitude lower than that of GDL, and due to the low porosity of MPL, the variation range of permeability is also smaller than that of GDL.

Key words proton exchange membrane fuel cell; porous electrode; lattice boltzmann method; effective transport coefficient; permeability

0 引 言

质子交换膜燃料电池具有工作温度低、能量效率高、环境污染小等优点, 在过去 20 多年里得到了越来越多的研究学者的关注^[1]。质子交换膜燃料电池的核心组件由气体扩散层、微孔层、催化层、质子交换膜组成, 其中气体扩散层、微孔层、催化层为多孔电极, 在燃料电池的工作过程中, 多孔电极承担着气体组分及液态水输运的重要作用, 由于多孔电极的微观结构对宏观输运过程具有十分重要的影响作用, 因而从介尺度研究多孔结构对其宏观输运系数的影响具有很重要的意义, 这对于探究质子交换

膜燃料电池水管理机理、优化水管理策略有着十分有益的帮助。

在过去的 20 年中, 格子 Boltzmann 方法 (Lattice Boltzmann Method, LBM) 已经逐渐发展成为一种十分重要的计算流体力学模拟方法, 并在研究孔隙尺度的传热、传质过程中有着十分广泛的应用, 在 Chen 等^[2]的综述中进行了详细的阐述和总结。Chen 等^[3]采用 LBM 方法研究了质子交换膜燃料电池阳极多孔电极中气体组分传输及液态水输运过程, 并预测了气体扩散层的渗透率及有效扩散系

收稿日期: 2018-03-10; 修订日期: 2018-12-19

基金项目: 国家重点研发计划课题 (No.2017YFB0102702)

作者简介: 何璞 (1990-), 男, 博士研究生, 主要从事燃料电池水热管理相关研究, Email: wqtao@mail.xjtu.edu.cn.

数。Ashorynejad 等^[4]研究了波纹形流道对多孔电极中气体组分传输过程的影响。Niu 等^[5]研究了气体扩散层中液态水的传输过程。Han 等^[6]研究了气体通道内液滴在气流吹动下的运动过程。

本文采用 LBM 方法,根据质子交换膜燃料电池中气体扩散层及微孔层的实际微观物理结构,重构了不同孔隙率的气体扩散层及微孔层结构,建立了三维 LBM 模型,对气体扩散层及微孔层的有效扩散系数及渗透率进行了预测,与宏观模型中广泛采用的经验方程进行了对比,并拟合了适用于微孔层有效扩散系数的预测方程。

1 数值方法

本文采用 D3Q19 模型,如图 1 所示,其空间分布函数的演化方程 f_i 为:

$$f_i(x + c_i \Delta t, t + \Delta t) = f_i(x, t) - \frac{1}{\tau} [f_i(x, t) - f_i^{eq}(x, t)] \quad (1)$$

其中, $f_i^{eq}(x, t)$ 为平衡态分布函数,其表示为:

$$f_i^{eq}(x, t) = \omega_i \phi \left[1 + \frac{\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{u}}{c_s^2} + \frac{(\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{u})^2}{2c_s^2} - \frac{\mathbf{u}^2}{2c_s^2} \right] \quad (2)$$

其中, ϕ 表示为密度 ρ 、组分浓度 C , 其与宏观参数间的关系如表 1 所示。

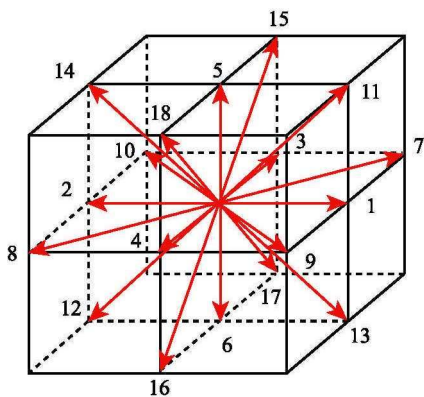


图 1 D3Q19 模型
Fig. 1 Schematic of D3Q19 model

表 1 宏观参数与格子物理量之间的关系

Table 1 Relationships between macro parameters and lattice Boltzmann variables

物理量	宏观参数与分布函数的关系	输运系数与松弛因子的关系
密度 ρ	$\rho = \sum_i f_i, p = \rho c_s^2$	$\nu = \frac{1}{3} \left(\tau - \frac{1}{2} \right) c_s^2 dt$
浓度 C	$C = \sum_i f_i$	$D = \frac{1}{3} \left(\tau - \frac{1}{2} \right) c_s^2 dt$

离散速度 c_i 定义为

$$c_i = \begin{cases} 0 & i = 0 \\ (\pm 1, 0, 0), (0, \pm 1, 0), \\ (0, 0, \pm 1) c & i = 1 - 6 \\ (\pm 1, \pm 1, 0), (0, \pm 1, \pm 1), \\ (\pm 1, 0, \pm 1) c & i = 7 - 18 \end{cases} \quad (3)$$

其中, c 为格子速度, 格子声速 $c_s = c/\sqrt{3}$ 。

D3Q19 模型中, 权系数 ω_i 定义为:

$$\omega_i = \begin{cases} 1/9, & i = 0 \\ 1/18, & i = 1 - 6 \\ 1/36, & i = 7 - 18 \end{cases} \quad (4)$$

2 物理模型

气体扩散层由碳纤维及孔隙构成, 其表现为沿厚度方向分层随机排列的分布特性, 图 2(a) 所示为气体扩散层实际微观结构的电镜扫描图, 平均孔径约为几十到几百微米, 纤维直径约为十微米, 本文中采用的纤维直径为 $7 \mu\text{m}$, 气体扩散层厚度为 $250 \mu\text{m}$ 。对气体扩散层进行三维重构的步骤为:

- 1) 在计算区域内随机生成一个空间点及垂直于厚度方向平面内的一个角度, 并标记该点为 1;
- 2) 根据随机生成的空间点及角度生成贯穿整个计算区域的轴线, 并标记该轴线为 1;
- 3) 计算空间上的点距离上一步生成轴线的距离, 若该距离小于纤维直径, 则标记为 1;
- 4) 不断进行上述 1)~3) 步骤, 并统计孔隙率, 当孔隙率达到目标孔隙率时结束。

图 2(b) 所示为本文生成气体扩散层微观结构。

微孔层是由碳颗粒团及孔隙构成, 其孔隙率一般较小, 平均孔径大约为几百纳米到几微米, 图 3(a) 所示为微孔层实际微观结构的电镜扫描图。本文采用四参数随机重构方法对微孔层进行重构, 微孔层厚度为 $30 \mu\text{m}$, 其具体步骤包括:

- 1) 在给定计算区域内按照一定的概率进行搜索, 当随机数小于预设概率时, 将该点设置为 1, 生成碳颗粒点;
- 2) 在生成的碳颗粒点上按照 18 个方向生成随机数, 并按照一定的概率进行生长, 同时统计碳颗粒团的体积分数, 当其体积分数达到目标体积分数时结束。

图 3(b) 所示为本文生成的微孔层微观结构。

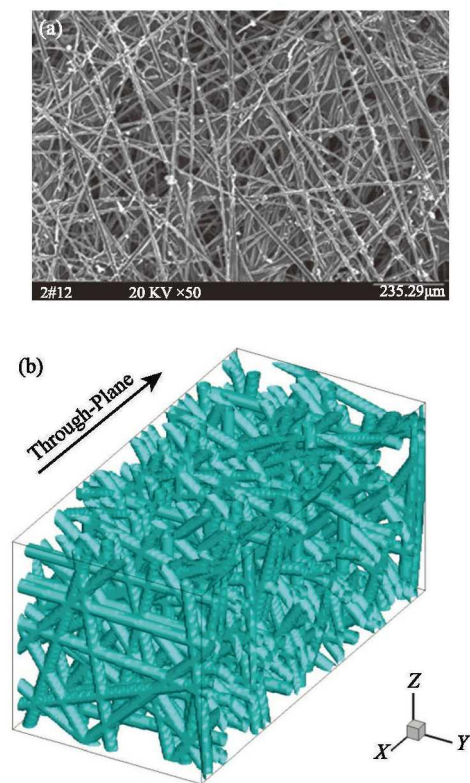


图2 气体扩散层微观结构 (a) 电镜扫描图; (b) 随机数值重构
Fig. 2 Microstructure of gas diffusion layer (a) SEM image of gas diffusion layer; (b) 3D structure of the reconstructed gas diffusion layer

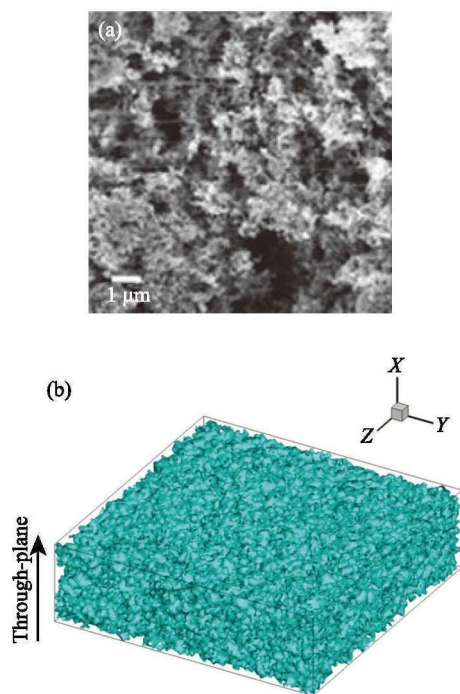


图3 微孔层微观结构 (a) 电镜扫描图; (b) 随机数值重构
Fig. 3 Microstructure of microporous layer (a) SEM image of microporous layer; (b) 3D structure of the reconstructed microporous layer

3 结果及讨论

3.1 有效扩散系数预测

气体沿多孔电极厚度方向 (X 方向) 进行扩散, X 方向上两边界采用浓度边界, 其他四面上采用周期性边界, 碳纤维上为无通量边界, 通过统计入口和出口的扩散通量得到有效扩散系数:

$$D_{\text{eff}} = \frac{D_{\text{bulk}} \left(\iint_A \frac{\partial C}{\partial x} dy dz \right) / A}{(C_{\text{in}} - C_{\text{out}}) / l} \quad (5)$$

其中, C_{in} 及 C_{out} 分别为进口、出口浓度, A 为厚度方向上截面面积, l 为气体扩散层厚度。

图4所示为气体扩散层有效扩散系数与孔隙率的变化关系。本文对比了模拟结果与宏观模型中常用的 Bruggeman equation 及 Nam 和 Kaviany 的预测结果^[7], 其中 Bruggeman equation 预测值偏高, 这是由于其针对球堆积结构, 气体组分在该结构中曲折度较小, 因而传输阻力较小; 而在 Nam 和 Kaviany^[7] 的研究结果中, 其表征了多孔材料曲折度对组分有效扩散系数的影响, 如式(6)所示:

$$D_{\text{eff}} / D_{\text{bulk}} = \varepsilon \left(\frac{\varepsilon - 0.11}{1 - 0.11} \right)^\alpha \quad (6)$$

其中, ε 为孔隙率, α 为曲折度。当对于沿厚度方向上有效扩散系数进行预测时, α 取 0.785, 由图4所示, 其预测结果同本文的预测结果吻合良好。所以, 对于沿厚度方向上的有效扩散系数预测 Bruggeman equation 预测结果偏高, 应采用 Nam 和 Kaviany 的预测公式进行预测(式(6))。

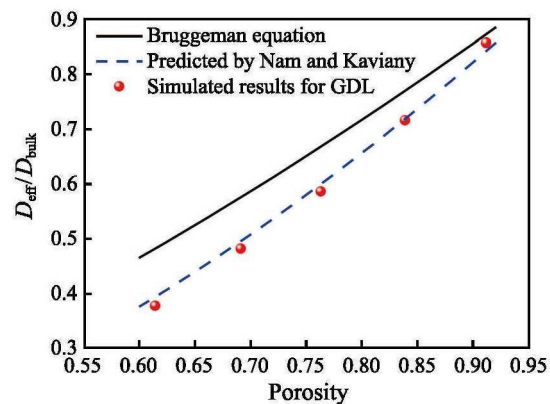


图4 气体扩散层有效扩散系数与孔隙率的变化关系
Fig. 4 Effective diffusion coefficient of gas diffusion layer under different porosities

图 5 所示为微孔层有效扩散系数与孔隙率的变化关系。本文对比了 Bruggeman equation 预测值与本文的预测结果, 结果显示, 针对微孔层的有效扩散系数预测, Bruggemann equation 预测值高于本文的预测结果, 尤其是在较大孔隙率的情况下, 这说明 Bruggeman equation 针对的球堆积多孔介质预测结果不能够十分准确的预测微孔层中碳颗粒团聚结构的有效扩散系数。

借鉴于 Tomadakis 和 Sotirchos^[8] 推荐的有效扩散系数与孔隙率的关系式:

$$D_{\text{eff}}/D_{\text{bulk}} = \varepsilon \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_p}{1 - \varepsilon_p} \right)^\alpha \quad (7)$$

其中, ε_p 为渗透阈值, α 为经验常数。本文拟合了适用于微孔层有效扩散系数预测公式:

$$D_{\text{eff}}/D_{\text{bulk}} = \varepsilon \left(\frac{\varepsilon - 0.02923}{1 - 0.02923} \right)^{0.988} \quad (8)$$

该公式可以在微孔层孔隙率范围内对其有效扩散系数进行有效预测。

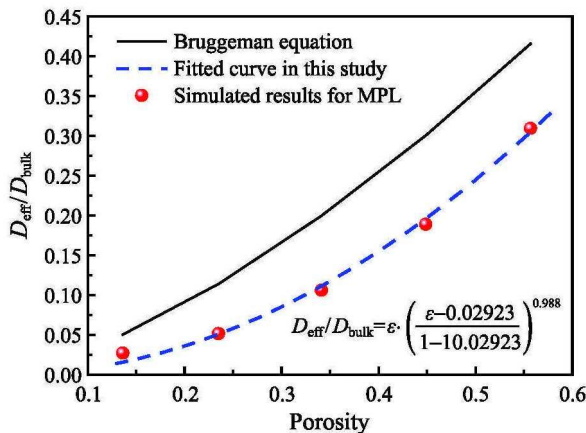


图 5 微孔层有效扩散系数与孔隙率的变化关系

Fig. 5 Effective diffusion coefficient of microporous layer under different porosities

3.2 渗透率的预测

渗透率反映了流体在多孔介质中的流动特性, 本文在厚度方向 (X 方向) 上的两个边界采用密度边界, 其他四面采用周期性边界, 流体在固体区域采用反弹边界, 流体在压力驱动下进行流动, 产生表观速度, 获得的渗透率与表观速度的关系:

$$K = \frac{\mu \langle u \rangle}{(\rho_{\text{in}} - \rho_{\text{out}}) C_s^2 / l} \quad (9)$$

$$\langle u \rangle = \sum u \quad (10)$$

图 6 所示为气体扩散层渗透率与孔隙率之间的变化关系。根据文献实验结果^[9-11], 沿气体扩散层厚度方向上的渗透率在 10^{-12} m^2 的数量级, 其中 Wu 等^[11] 对孔隙率为 0.78 的气体扩散层渗透率进行了测量, 测量结果为 $4.69 \times 10^{-12} \text{ m}^2$, 本文预测结果为 $6.175 \times 10^{-12} \text{ m}^2$, 与本文预测结果吻合。另外, 根据本文预测结果发现, 在较小孔隙率下, 气体扩散层渗透率的变化较小, 随着孔隙率的增加, 其渗透率呈指数增加的趋势。

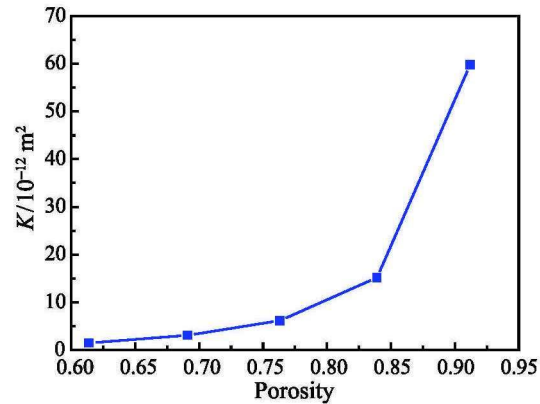


图 6 气体扩散层渗透率与孔隙率的变化关系

Fig. 6 Permeability of gas diffusion layer under different porosities

图 7 所示为微孔层渗透率与孔隙率之间的变化关系。在前人的研究中发现, 微孔层的渗透率比气体扩散层小 1~2 个数量级^[12-14], 这与本文的预测结果吻合较好。由于微孔层孔隙率一般较小, 因而其渗透率也相对较小, 在流体的流动过程中, 微孔层的渗透阻力较大。相较于气体扩散层渗透率的预测结果, 微孔层由于其孔隙率较小, 因而其孔隙率的变化对多孔电极整体渗透率变化的影响较小。

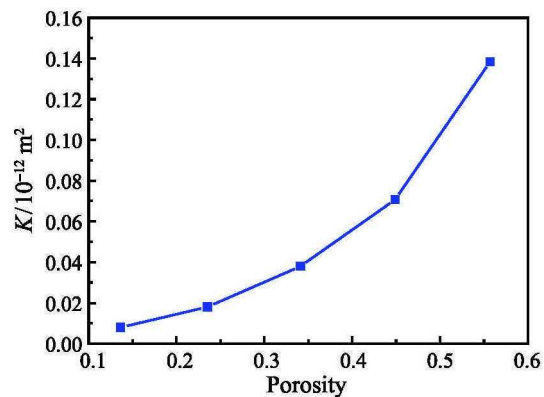


图 7 微孔层渗透率与孔隙率的变化关系

Fig. 7 Permeability of microporous layer under different porosities

4 结 论

本文采用格子 Boltzmann 方法, 根据质子交换膜燃料电池中气体扩散层及微孔层的实际微观物理结构, 重构了不同孔隙率的气体扩散层及微孔层结构, 建立了三维格子 Boltzmann 模型, 对气体扩散层及微孔层的有效扩散系数及渗透率进行了预测, 与宏观模型中广泛采用的经验方程进行了对比, 并拟合了适用于微孔层有效扩散系数的预测方程。研究结果发现, 在宏观模型多孔电极有效扩散系数预测中广泛应用的 Bruggeman 公式相较于实际孔隙结构的预测结果偏高, 没有十分准确的反应多孔电极纤维曲折度对有效扩散系数的影响, 而在渗透率的预测中发现, 微孔层渗透率较气体扩散层渗透率小 1~2 个数量级, 且由于微孔层孔隙率较小, 其渗透率随孔隙率的变化范围同样较小。

参 考 文 献

- [1] Jiao Kui, Li Xianguo. Water Transport in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2011, 37: 221–291
- [2] Chen Li, Kang Qinjun, Mu Yutong, et al. A Critical Review of the Pseudopotential Multiphase Lattice Boltzmann Model: Methods and Applications [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2014, 76: 210–236
- [3] Chen Li, Luan Huibao, He Yaling, et al. Pore-scale Flow and Mass Transport in Gas Diffusion Layer of Proton Exchange Membrane Fuel Cell With Interdigitated Flow Field [J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2012, 51: 132–144
- [4] Ashorynejad H R, Javaherdeh K. Investigation of a Waveform Cathode Channel on the Performance of a PEM Fuel Cell by Means of a Pore-scale Multi-component Lattice Boltzmann Method [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 66: 126–136
- [5] Niu Xiaodong, Munekata T, Hyodo S, 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: 542–552
- [6] Han Bo, Yu Ji, Meng Hua. Lattice Boltzmann Simulations of Liquid Droplets Development and Interaction in a Gas Channel of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 202: 175–183
- [7] Nam J, Kaviany M. Effective Diffusivity and Water-saturation Distribution in Single- and Two-layer PEMFC Diffusion Medium [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2003, 46(24): 4595–4611
- [8] Tomadakis M M, Sotirchos S V. Ordinary and Transition Regime Diffusion in Random Fiber Structures [J]. *AIChE Journal*, 1993, 39: 397–412
- [9] Gostick J T, Fowler M W, Ioannidis M A. Capillary Pressure and Hydrophilic Porosity in Gas Diffusion Layers for Polymer Electrolyte Fuel Cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 156(2): 375–387
- [10] Feser J P, Prasad A K, Advani S G. Experimental Characterization of in-plane Permeability of Gas Diffusion Layers [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 162(2): 1226–1231
- [11] Wu Wei, Jiang Fangming. Microstructure Reconstruction and Characterization of PEMFC Electrodes [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(28): 15894–15906
- [12] Baghalha M, Eikerling M, Stumper J. The Effect of MPL Permeability on Water Fluxes in PEM fuel Cells: A Lumped Approach [J]. *The Electrochemical Society*, 2010, 33(1): 1529–1544
- [13] Pant L M, Mitra S K, Secanell M. Absolute Permeability and Knudsen Diffusivity Measurements in PEMFC Gas Diffusion Layers and Micro Porous Layers [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 206: 153–160
- [14] Deng Hao, Jiao Daokuan, Zu Meng, et al. Modeling of Passive Alkaline Membrane Direct Methanol Fuel Cell [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 154: 430–446