文章编号:1671 - 2021(2007)02 - 0315 - 05

直流道 PEMFC 的综合三维数学模型 II单电池机理分析

刘训良[1],温 治[1],陶文铨[2],何雅玲[2]

(1. 北京科技大学机械工程学院,北京 100083;2. 西安交通大学能源与动力学院,陕西 西安 710049)

摘 要:**目的** 研究质子交换膜燃料电池内部的流动和传质过程及电化学反应过程的机理. **方法** 对直流道质子交换膜燃料电池建立综合的三维多组分数学模型,电化学反应速率采用团聚块模型修正,自主开发程序代码对电池内的复杂物理过程进行数值模拟. 模拟得到电池内部反应气体的三维速度场、压力场,以及不同电流密度下的气体组分质量分数、局部电流密度和电极反应过电势的三维分布. **结果** 反应气体在电极中的流速比在流道中小 3 个数量级以上,压力变化不大;阳极反应速率及氢气的传质速率高,电池的极化过电势主要来自于阴极反应;小电流密度下,阴极内氧的组分质量分数、局部电流密度以及电极反应过电势的分布均匀;随着电流密度的增加,这些量趋于不均匀分布,在传质困难的区域局部电流密度值很小,而局部电极反应过电势增大约 0.1V,极化的原因主要由于氧组分的传质限制. **结论** 反应气体在电极内的传质是主要由扩散作用引起,在小电流密度时浓差极化较小,随着电流密度的增加,阴极氧组分的传质速率低是产生电池浓差极化过电势的主要原因.

关键词:质子交换膜;燃料电池;团聚块模型;三维数学模型

中图分类号:TM911.4 **文献标识码**:A

关于直流道的质子交换膜燃料电池(PEMFC)的机理模型方面的研究自 20 世纪 90 年代以来有了很大的发展,Gurau 等[1]提出了一个基于计算流体力学分析方法(CFD)的、完整的二维数学模型,但是它对催化剂层作了简化,认为该层无限薄. Um 等[2]提出的模型假设催化剂层中的固体相的电势是均匀一致的,随后又将该模型拓展至三维的几何结构,研究了插指型流场燃料电池[3]. Berning 等[4]提出了一个综合性的三维数学模型,将催化剂层当作一个界面来处理,采用类似做法的还有 Dutta 等提出的模型[5]. 近年来,国内学者也在这方面开展了深入研究[6-8]. 但是大多数模型都将催化层当作一个界面来处理,同时将反应过电势假定为常数,忽略了催化层的多孔结构特征对反应速率的影响.

笔者改进了以上模型的不足之处,对 PEMFC 建立了综合三维数学模型,采用有限容积法[5]对控制方程进行离散,自主开发程序代码对电池内的复杂物理过程进行数值模拟. 详细分析了电池内部反应气体速度、压力、气体组分质量分数、局部电流密度和电极反应过电势的三维分布规律,研究发现,反应气体在电极内的运动是一个扩散传质过程,在小电流密度时传质限制作用不显著,随着电流密度的增加,阴极氧组分的传质速率低是产生电池浓差极化过电势的主要原因.

1 改进的模型

笔者提出的改进模型主要特点如下:(1)催化剂层是有相应厚度的计算求解区域,而不是作为一个界面处理;(2)催化层局部的反应过电势由固

收稿日期:2006 - 08 - 07
基金项目:国家自然科学基金项目(50236010)
作者简介:刘训良(1973 -),男,博士,主要从事计算流体力学、计算传热学及质子交换膜燃料值模拟研究.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

体相和电解质相(膜相)的电势计算得到,而不是假定为常数;(3)考虑到催化剂层的多孔结构特征,引入有效因子修正电化学反应速率.直流道PEMFC单电池如图1所示.

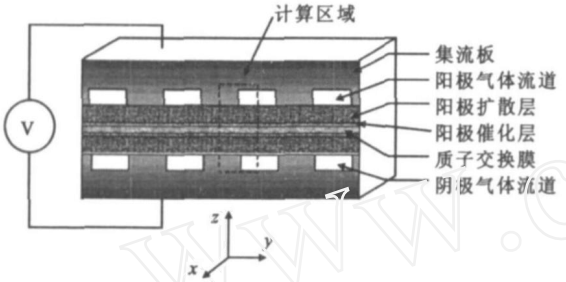

图1 直流道PEMFC单电池改进模型示意图

PEMFC阳极反应气体为加湿后的氢气,阴极反应气体为干空气.在单电池中可取出一个通道作代表来研究,又由于对称性可以取通道的一半及集流板肋条的一半作为计算区域,如图1虚线所围部分.

1.1 综合三维数学模型的控制方程

该模型的控制方程主要包括质量守恒方程、动量方程、组分质量守恒及电势控制方程,用于描述电池内部的流动、传质以及电化学反应等传递过程.

连续性方程为

$$\nabla\cdot(\rho u) = S_m \tag{1}$$

式中:S_m是由于化学反应产生的源项.

动量方程采用如下的通用形式

$$1/\varepsilon\nabla\cdot(\rho uu) = -\nabla P + 1/\varepsilon\nabla\cdot(\eta\nabla u) - (\eta/K)u \tag{2}$$

式中:ε为多孔介质的空隙率;η为气体混合物的黏度;K为多孔介质的渗透率.

组分对流扩散方程为

$$\nabla\cdot(\rho u\omega_k) = \nabla\cdot(\rho D_{k,eff}\nabla\omega_k) + S_k \tag{3}$$

式中:ω_k为组分k的质量分数;$D_{i,eff}$为组分k的有效质扩散率;S_k是组分k的源项.

MEA内部膜相电势ϕ_m和固体相电势ϕ_s的控制方程分别为

$$\nabla\cdot(\sigma_m\nabla\phi_m) + S_{\phi,m} = 0 \tag{10}$$

$$\nabla\cdot(\sigma_s\nabla\phi_s) + S_{\phi,s} = 0 \tag{11}$$

式中:σ_s,σ_m分别为膜相和固体相的电导率;$S_{\phi,s}$,$S_{\phi,m}$为电势控制方程的源项.阳极催化剂层处的源项:$S_{\phi,s} = -i_a$,$S_{\phi,m} = i_a$,;阴极催化剂层处的源项:$S_{\phi,s} = i_c$,$S_{\phi,m} = -i_c$.

电化学反应速率的计算根据Bulter - Volmer方程

$$i_a = A_s j_0^a (c_h^m/c_{h,ref}^m)^{1/2}\cdot(n_a F\eta_a/RT) \tag{12}$$

$$i_c = A_s j_0^c (c_o^m/c_{o,ref}^m)\exp(an_c F\eta_c/RT) \tag{13}$$

式中:j_o为参考浓度下的交换电流密度,α称为传递系数;n为电极反应的电子转移数;η为电极反应的过电势;c_h^m和c_o^m分别表示氢气和氧气在催化剂表面溶于Nafion相中的摩尔浓度;上标m表示膜相;下标a,c分别表示阳极和阴极;下标ref表示参考值.

由于催化剂层是多孔结构,为考虑反应界面动力学和催化剂孔内的扩散阻力,引入电化学反应速率的修正系数——有效因子θ,表达式为:

$$\theta = \tanh M_T/M_T,\ M_T = L_{ct}\sqrt{k/D_i^m} \tag{14}$$

式中:M_T是一个无量纲数,称为Thiele模数(Thiele modulus);L_{ct}为催化剂微粒的特征尺寸;k为化学反应速率常数;D_i^m为反应物的扩散系数.

1.2 数学模型控制方程的求解

采用有限容积法[9]对控制方程进行离散,自主开发程序代码对电池内的复杂物理过程进行数值模拟,所研究的电池的结构参数和运行参数列于表1中.利用该模型预测得到电池的极化性能曲线,与文献[10]中发表的实验结果符合良好,该模型得以验证,可以用来研究电池内部流动、传质和电化学反应等过程的机理.

表1 燃料电池结构参数以及运行模型参数值

流道长度/mm	流道宽度/mm	流道高度/mm	扩散层厚度/mm	催化剂层厚度/mm	膜的厚度/mm	集流板宽度/mm	工作温度/K	阳极压力/kPa	阴极压力/kPa	氢气相对湿度/%	空气相对湿度/%
71.12	0.762	0.762	0.254	0.0287	0.23	0.762	353	300	500	1	0

2 计算结果及分析

2.1 电池内部反应气体的流场分析

由于多孔电极界面的流动阻力,在电极扩散层和催化剂层中气体的流速很小,比流道中气体流速小3个数量级以上.阴极和阳极有所不同,阳极中的气体速度约为0.001 m/s,而阴极中气体

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

的速度则还要小一个数量级,这是由于两电极中反应气体的组分扩散速率不同所致. 在阳极由于气体混合物的流动与氢气向催化剂层的传质方向一致,因而促进电化学反应迅速发生;而在阴极由于气体混合物的流动与氧气向催化剂层的传递方向相反,即氧气逆着混合气体在膜电极中流动的方向扩散至催化层,气体的流动阻碍了氧气的传质过程,从而降低了电化学反应速率.

流道和电极内气体的压力分布结果显示气体在流道进出口压力差较小,阳极气体压力差小于 0.01kPa,阴极气体压力差约为 0.02kPa,即流道方向压力梯度较小. 在阳极催化层中气体压力有所降低,在阴极催化层气体压力则有所增加,但压力变化值较小.

2.2　电池内反应气体的传质机理

在计算的电流密度值范围内,阳极中氢气的组分质量分数分布都比较均匀,一方面是由于氢气的组分质量分数较高,另一方面是由于氢气具有较大的质扩散率,传质速率快. 当平均电流密度较小时,阴极中氧气的质量分数分布比较均匀. 在大电流密度下,氧气的质量分数等值线分布如图 2 所示,3 个横截面位于流道长度方向(单位为 m)的不同位置. 氧气沿着流道方向质量分数减少显著,在垂直于流道方向的截面内氧气有较大的质量分数梯度;在靠近催化剂层的扩散层 x - y 平面内氧气的质量分数分布很不均匀,在流道进口对应的扩散层区域质量分数较大,而在肋部对应的扩散层区域质量分数较小,在出口端的边角处传质最差,质量分数值最小,和进口处扩散层区域的质量分数值相差甚远.

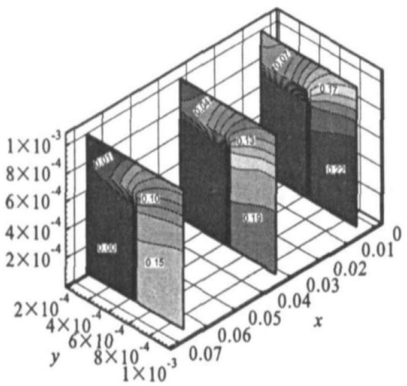

图 2　大电流密度下氧气的质量分数等值线分布

造成这种氧气质量分数分布的原因在于,阴极反应气体为空气,氧气的组分质量分数本来就小,而且氧气的质量扩散率较小,相同的质量通量需要较大的质量分数梯度;由阳极中气体的流速分布知道,氧气是逆着混合气体的流动向催化层扩散的,氮气作为惰性气体的存在不利于氧气的传递,同时反应生成水以及由阳极侧传递过来的水将产生稀释作用,进一步降低氧气的质量分数,这些因素都会阻碍氧气的传递.

2.3　电池内的电化学反应机理

阳极催化层内电极反应过电势的分布整个催化层内分布相对均匀,且过电势值较小,一般不大于 0.05V,由此可知它对电池的极化性能影响较小. 这是由于阳极反应速率常数较大,只需要较小的过电势就能满足反应速率的要求,同时氢气在阳极的组分质量分数较大,分布也比较均匀,浓差极化很小.

小电流密度下,阴极反应过电势较小,在整个催化层内分布相对均匀. 这是由于小电流密度时电化学反应速率较小,只需要较小的电极反应过电势就能满足反应需要.

大电流密度下,阴极的电极反应过电势等值线分布如图3所示,两横截面位于阴极沿长度方

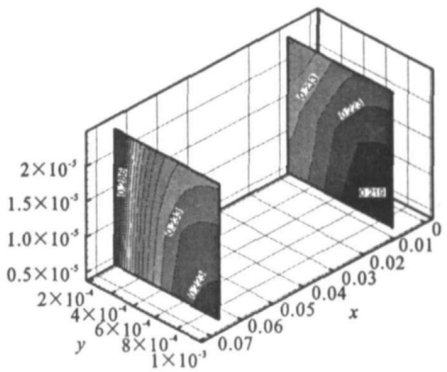

图 3　大电流密度下阴极催化剂层电极的反应过电势等值线分布

向(单位为 m)的不同位置. 由图知阴极过电势值较大,在催化层内分布很不均匀,流道进口对应区域过电势相对较小,在靠近进口的流道中心处过电势最小,流道出口以及肋部对应区域过电势较大,最大值分布在出口端肋部区域的角部,约为 0.30V,比进口处高约 0.1V,在 y 方向上过电势分布的不均匀性明显增加,即 y 方向上的过电势的梯度大. 由前面的分析知道,在大电流密度下氧的质量分数分布很不均匀,流道出口以及肋部对应区域氧气的质量分数很小,受到传质限制的严

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

重影响,产生较大的浓差极化过电势.

由于阳极侧氢气的电化学反应活性强,传质速率较快,阴极侧氧的电化学反应活性较差,而电池的性能是由最弱的环节即阴极的反应速率决定,这里重点分析阴极侧的情况.小电流密度下,阴极催化剂层内局部电流密度分布比较均匀,在流道对应的反应区域内电流密度值较大,而在肋部值较小,但是相差不大,受传质的影响不太明显.

在大电流密度下,阴极内的局部电流密度分布发生明显的变化,呈现非常大的不均匀性,在流道对应的反应区域局部电流密度值较大,而在肋部值较小,两者相差几倍甚至超过一个数量级(在出口侧肋部的边角处).在肋部对应的反应区域,虽然电极反应过电势较大,但是却没有足够的氧气发生反应,导致该处局部电流密度反而减小,即受到传质限制的影响,即使过电势再增大,局部电流密度也不会随之增大.

3 结 论

(1)反应气体在电极中的流速比在流道中小3个数量级以上,传质主要由扩散作用引起.

(2)平均电流密度较小时,阴极内氧的组分质量分数、局部电流密度以及电极反应过电势的分布均匀,浓差极化也较小,电势降低主要是由于活化极化.

(3)平均电流密度较大时,电池的极化过电势主要来自于阴极,氧组分的传质速率低是产生阴极浓差极化的主要原因.

参考文献:

[1] Gurau V. Two - dimensional mathematical model and numerical simulation of the transport processes and cell performance of H2 - O2 proton exchange membrane fuel cells[D]. USA:Univ. of Miami,1998.

[2] Um S,Wang C Y,Chen K S. Computational fluid dynamics modeling of proton exchange membrane fuel cells[J]. J Electrochem Soc,2000,147(12):4485 - 4493.

[3] Um S,Wang C Y. Three - dimensional analysis of transport and electrochemical reactions in polymer electrolyte fuel cells[J]. J Power Sources,2004,125:40 - 51.

[4] Berning T,Lu D M,Djilali N. Three - dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell[J]. J Power Sources,2002,106:284 - 294.

[5] Dutta S,Shimpalee S,Zee J W. Numerical prediction of mass - exchange between cathode and anode channels in a PEM fuel cell[J]. Int J Heat and Mass Transfer,2001,44:2029 - 2042.

[6] 胡军,衣宝廉,侯中军,等. 采用常规条形流场的质子交换膜燃料电池阴极数值模拟[J]. 化工学报,2004,55(1):91 - 95.

[7] 孙红,郭烈锦,刘洪潭,等. 质子交换膜燃料电池多孔介质中水的两相迁移[J]. 西安交通大学学报,2005,39(11):1177 - 1181.

[8] 胡桂林,樊建人,岑可法. 复杂流道质子交换膜燃料电池的三维数值分析[J]. 浙江大学学报:工学版,2005,39(7):1019 - 1024.

[9] 陶文铨. 数值传热学[M]. 西安:西安交通大学出版社,2001.

[10] Ticianelli E A,Berry J G,Srinivasan S. Dependence of performance of solid polymer electrolyte fuel cells with low platinum loading on morphologic characteristics of the electrodes[J]. J Electroanal Chem,1988,251:275 - 295

Comprehensive Three-Dimensional Transport Model of PEM Fuel Cell with Straight Flow Channels Ⅱ Analysis of Mechanics in the Cell

LIU Xunliang[1], *WEN Zhi*[1], *TAO Wenquan*[2], *HE Yaling*[2]

(1. Dept. of Thermal Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The purpose of this paper is to study the mechanism of the flow, mass transfer and electrochemical

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

reaction in the cell. A comprehensive steady-state ,three-dimensional (3-D) multicomponent transport model is developed for PEM fuel cell with conventional gas channels. The electrochemical reaction rate of the cell is modified by the agglomerate model. The complicated transport process in the cell is numerically simulated with the code developed by the authors. The numerical results provide the detail 3-D velocity vector fields and pressure fields of gas mixture. Also shown are 3-D distributions of species concentration ,electrode reaction overpotential ,and local current density at different current densities. Conclusions are drawn as follows: the velocities of gas mixture are three orders of magnitude smaller in the porous electrodes than that in the gas channels ,but the pressure drop is small ;the hydrogen has greater mass transfer rate and reaction rate in the anode ,so the polarization in the cell mostly owes to the cathode reaction ;these distribution patterns are relatively uniform at low average current densities ;with the increase of the current density ,the distribution patterns become more and more non-uniform ,the minimum local current density is located at the place where the oxygen has the poorest mass transfer condition ,the local electrode reaction overpotential increases about 0.1V ,and the cell polarization is mainly caused by the oxygen mass transfer limitation.

Key words :PEM ;fuel cell ;the agglomerate model ;three-dimensional model

(上接第 314 页)

Study on Machining Simulation Platform of Feature-Oriented STEP-NC Numerical Control Program

WANG Jun , WANG Shuhong , SUN Jun , LI Rentang , LI Liang
(School of Traffic and Mechanical Engineering ,Shenyang Jianzhu University ,Shenyang 110168 ,China)

Abstract : This paper introduces the STEP-NC numerical control program ,analyzes the data structure of numerical control program ,studies the method of information extraction from the STEP-NC numerical control program ,establishes feature-based 3D model and discusses the implementation method and technology of machining simulation with OpenGL. In the end ,we develop a machining simulation platform prototype of STEP-NC numerical control program using ST-Developer10. The basic functions of this platform include interpretation ,extraction ,organization and visual demonstration of STEP-NC numerical control program ,and simulation machining based on worksteps can be carried out.

Key words :STEP-NC ;NC program ;STIX Library ;openGL

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net