

# 质子交换膜燃料电池的三维数值模拟

林鸿, 陶文铨

(西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安)

**摘要:** 对一种质子交换膜燃料电池进行了整个单电池的三维数值模拟. 计算中采用单相等温模型, 数值求解用整场离散、整场求解的方法, 同时采用已知电流通过 Butler - Volmer 方程修正过电位获得电池电压的方法模拟电化学反应动力学过程. 数值结果与实验值的对比表明, 所采用的单电池计算模型在大部分工况下获得的输出电压与实验值偏差均可控制在 10% ~ 20% 以内. 计算并分析了单电池局部电流密度分布, 同时将单电池模型与典型单元模型的计算结果进行了对比, 发现两者在电流密度、质量组分的分布上均存在明显的差异, 其原因主要在于典型单元边界条件设置所致. 该工作将有助于对质子交换膜燃料电池的流动、传质与电化学反应进行进一步的数值研究.

**关键词:** 质子交换膜燃料电池; 三维数值模拟; 单电池; 典型单元

**中图分类号:** TM911.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253 - 987X(2008)01 - 0041 - 05

## Three-Dimensional Numerical Simulation of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells

LIN Hong, TAO Wenquan

(School of Energy and Power Engineering, Xi an Jiaotong University, Xi an 710049, China)

**Abstract:** A numerical three-dimensional prediction of a full cell (entire-cell) of a kind of polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) was conducted by developing an in-house code. The isothermal single-phase model was adopted and the governing equations were discretized and solved in full fields. Moreover, the electrical current density was specified, and the output voltage of entire-cell was obtained by updating the over potential. The local current density distribution was also obtained by solving the Butler-Volmer equation, and its average value was then compared with the pre-specified one. The simulation results are in agreement with the experimental data. It is found that the local volumetric current density is in order of  $1.0 \times 10^8 \text{ A/m}^3$ . Simulation was also conducted for a typical unit of the cell under the same operation condition. The results show the significant difference between the entire-cell simulation and the simulation of a typical computational unit (TCU) in the local distribution of current density and mass fraction. This might mainly result from the assumptions of uniform channel inlet and fully developed channel outlet in TCU. The present work confirms the importance to conduct the three-dimensional computation of entire PEMFCs.

**Key words:** polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC); three-dimensional numerical simulation; entire-cell; typical computational unit (TCU)

质子交换膜燃料电池 (polymer electrolyte membrane fuel cells, PEMFCs) 是一种高效、对环境友好的发电装置, 其应用和研究受到了世界各国的广泛关注<sup>[1]</sup>. 数值模拟是 PEMFCs 性能和机理研

收稿日期: 2007 - 08 - 15. 作者简介: 林鸿(1974 - ) ,男,工程师,博士生;陶文铨(联系人) ,男,教授,博士生导师,中国科学院院士. 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50636050).

研究的主要方法与手段之一。目前, PEMFCs 的数值模拟大多采用 CFD/CHT 方法<sup>[2]</sup>, 空间维数以三维研究居多, 研究区域也逐渐地从针对阴极、扩散层及膜组件(MEA)等的局部模型<sup>[3]</sup>过渡到所谓的整体模型<sup>[4]</sup>。整体模型对 PEMFCs 的各个部分建立模型, 但目前文献中关于整体模型的数值模拟大多数还是研究 PEMFCs 典型单元<sup>[5]</sup>。典型单元是指 PEMFCs 中的一个周期性的单元, 认为典型单元中发生的过程可以代表整个电池。典型单元具有计算区域相对简单、计算量相对较小等优点, 其不足之处在于难以全面地反映整个电池的真实特性。

一些研究者已经意识到典型单元方法的不足, 随着计算机资源的日益发展, 开始出现针对全电池(整个单电池)甚至电池堆<sup>[6]</sup>的数值计算。文献[7]对整个单电池建立了三维等温数学模型, 比较了 2 种膜的电池性能。同时, 由于问题的复杂性, 研究者也往往借助于商用软件, 如文献[8]利用 FLUENT 软件对蛇形流道的全电池进行三维数值模拟, 研究了气体在扩散层中对流和扩散的传递方式。文献[9]采用 STAR-CD 软件模拟出全电池内的各物理量的分布, 研究了加湿对电池性能的影响。文献[10]则对具有 5 通道蛇形流道的单电池采用 STAR-CD 软件进行并行计算, 研究了水含量对电池性能的影响。文献[11]也是利用 STAR-CD 研究了整个单电池流场尺寸对电池性能的影响及水在膜内的传递现象。

本文采用自编程序, 针对整个单电池(全电池)的稳态工作过程进行了数值模拟, 同时用目前文献中广为采用的典型单元模型计算了相同条件下的电池性能, 着重对比了 2 种模型的计算结果。

## 1 物理数学模型

PEMFCs 中的流动、传质与电化学过程的详细介绍见文献[1], 本文的研究对象为氢气-空气型 PEMFCs, 流场板结构为平行直流道, 槽道深 2 mm, 见图 1、图 2。计算模型采用如下基本假设: 电池运行处于稳定状态且为等温条件; 混合气体为理想气体; 流动为层流; 电极均为均相多孔介质, 质子交换膜对气体不可渗透, 只允许水分子和质子通过; 忽略双极板及扩散层的欧姆电压降; 忽略电池内部的接触电阻。这也是一般典型单元模拟中常常采用的假定。

限于篇幅, 以下模型描述中的参数和符号的意义, 详见文献[4, 12-13]。

为便于统一编程, 模型方程皆统一写成以下通用形式的守恒型控制方程<sup>[13]</sup>

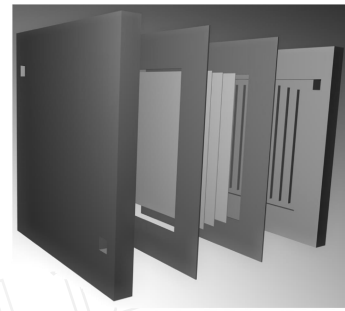


图 1 单电池结构示意图

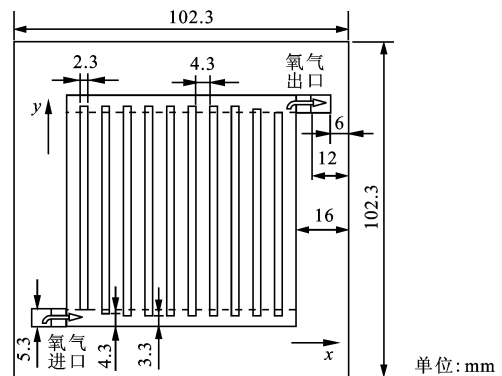


图 2 阴极流场板结构参数示意图

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \text{div}(U\phi) = \text{div}(\rho\text{grad}\phi) + S_\phi \quad (1)$$

此时, 不同求解变量的控制方程除了边界条件与初始条件有差别外, 在于  $\phi$  和  $S_\phi$  的表达式不同, 控制方程在不同区域的源项如表 1 所示。

电极过程动力学方程采用以下完整形式的 Butler-Volmer 方程<sup>[1-2]</sup>

$$i_c = A_s i_{c,\text{ref}} \frac{C_{\text{O}_2}}{C_{\text{O}_2,\text{ref}}} \left\{ \exp\left[-\frac{c n_c F}{RT} \eta_{\text{act},c}\right] - \exp\left[\frac{(1-c) n_c F}{RT} \eta_{\text{act},c}\right] \right\} \quad (2)$$

$$i_a = A_s i_{a,\text{ref}} \left\{ \frac{C_{\text{H}_2}}{C_{\text{H}_2,\text{ref}}} \right\}^{1/2} \left\{ \exp\left[\frac{a n_a F}{RT} \eta_{\text{act},a}\right] - \exp\left[-\frac{(1-a) n_a F}{RT} \eta_{\text{act},a}\right] \right\} \quad (3)$$

## 2 数值计算方法

针对 PEMFCs 内部多物理场耦合的工作过程以及单电池结构的相对复杂性, 本文的单电池模型将整个电池作为计算区域, 而典型单元模型的计算区域则由 1 条流道与 2 条半肋构成<sup>[5]</sup>。采用有限容积法离散控制方程。编制程序时不同区域的计算网格采用不同的标识, 因此程序有较强的通用性, 采用非均分六面体交错网格, 以 SIMPL EC 算法处理速

表 1 控制方程在不同区域的源项

	通道	扩散层	催化剂层	膜
质量守恒方程	$S_m = 0$	$S_m = 0$	阳极: $S_m = S_{H_2} + S_{H_2O}$ 阴极: $S_m = S_{O_2} + S_{H_2O}$	$S_m = 0$
动量守恒方程	$S_u = 0$	$S_u = \mu_g u_g / K K_{rg}$	$S_u = -\mu_g u_g / K K_{rg}$	$S_u = 0$
O <sub>2</sub> 组分方程	$S_{O_2} = 0$	$S_{O_2} = 0$	阴极: $S_{O_2} = -(i_c / 4 F) M_{O_2}$	$S_{O_2} = 0$
H <sub>2</sub> 组分方程	$S_{H_2} = 0$	$S_{H_2} = 0$	阳极: $S_{H_2} = -(i_a / 2 F) M_{H_2}$	$S_{H_2} = 0$
H <sub>2</sub> O 组分方程	$S_{H_2O} = 0$	$S_{H_2O} = 0$	阴极: $S_{H_2O} = \frac{(1+2) i_c}{2 F} M_{H_2O}$ 阳极: $S_{H_2O} = -\frac{i_a}{F} M_{H_2O}$	$S_{H_2O} = 0$

度与压力的耦合,对流扩散项采用乘方格式,代数方程组的求解采用三对角阵算法(TDMA)和交替方向扫描线迭代方法(ADI)<sup>[13]</sup>.

不同工况的求解是通过给定电池不同的平均工作电流密度计算工作电压的方法来进行的,具体实施步骤为:给定阴极和阳极活化过电位作为迭代初始值,求解组分方程得到各组分含量分布,通过 Butler-Volmer 方程用团聚块模型<sup>[12]</sup>计算阴极和阳极电流,与给定的平均工作电流进行比较,如果不符合,则修正阳极与阴极的活化过电位,计算出电池的工作电压,如此反复迭代直到收敛.

当采用统一形式的通用方程求解时,固体区域内部黏度取为无穷大,扩散系数取为 0,这样不同区域之间的耦合界面就成了计算区域内部,此时只要给定整场的边界条件即可.给定流道进口气体流速(流量)及质量分数:阴极和阳极化学计量比均为 3,阴极氧气/氮气进口质量比为 0.21/0.79,阳极进口为含饱和水蒸气的氢气;阴极和阳极进口压力均为 0.101 MPa;流道出口边界则采用流速局部单向化、总体质量守恒加以修正<sup>[13]</sup>;出口组分法向一阶导数为 0<sup>[12]</sup>;电池工作温度为 333.15 K.

迭代收敛的标准为相邻 2 次迭代所有求解物理量的相对偏差小于  $2.0 \times 10^{-5}$ .计算中所用到的其他性能参数取自本课题组前期工作中积累的资料,可参见文献[4,12,14].

### 3 结果分析

#### 3.1 计算程序考核与单电池模型的电池性能曲线

选取平均工作电流密度  $I = 0.5 \text{ A/cm}^2$  的工况,通过比较所计算出的电池输出电压(见图 3),进行 4 套网格的网格独立性考核,本文计算采用节点数为  $115 \times 50 \times 60$  的网格系统.图 4 是利用单电池模型计算得到的电池性能曲线和文献[12,14]中的实验结果对比,可以看出:大部分工况下计算值与实

验值偏差均可控制在 10% ~ 20% 以内;中等电流密度以下所计算出的电池输出电压及变化规律与实验结果基本一致,呈现线性关系;计算值偏高主要是因为计算采用的是单相模型,没有考虑液态水对电池性能的不利影响,多孔区域中液态水的存在会使传质受限,催化剂活化损失增大,尤其在大电流密度时这种影响更为明显,致使大电流密度区偏差较大.另外,个别经验参数的取值可能与文献中的实验情况不一致.本文的主要目的在于比较整个电池模拟与典型单元模拟 2 种结果的差异,上述计算与实验结果的偏差不会对下文的比较与分析造成太大影响.

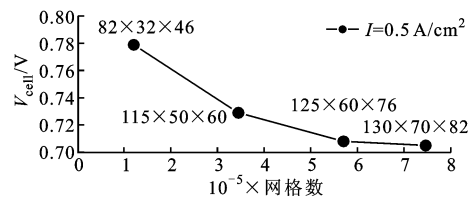


图 3 网格独立性考核

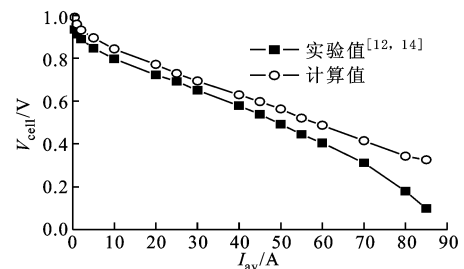


图 4 电池性能曲线及其与实验值的对比

#### 3.2 I = 0.5 A/cm<sup>2</sup> 时的局部电流密度分析

图 5、图 6 分别为单电池模型阴极和阳极催化层 z 向中截面上单位体积内的局部电流密度分布(以下简称为局部电流密度分布),可以看出,局部电流密度分布是不均匀的,阴极的电流密度从  $1.87 \times 10^8 \text{ A/m}^3$  到  $1.41 \times 10^8 \text{ A/m}^3$ ,阳极的电流密度从  $1.86 \times 10^8 \text{ A/m}^3$  到  $1.65 \times 10^8 \text{ A/m}^3$ ,而且都是在

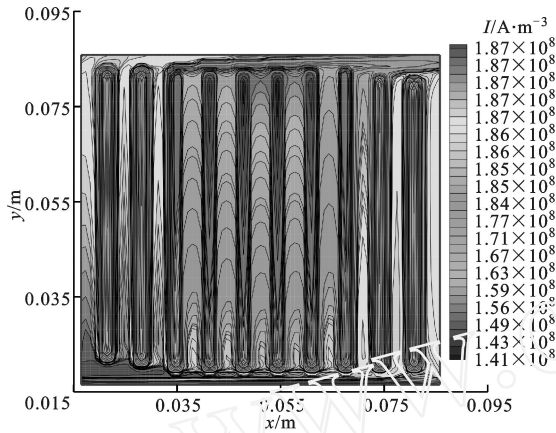


图 5 单电池的阴极催化层单位体积内的局部电流密度分布

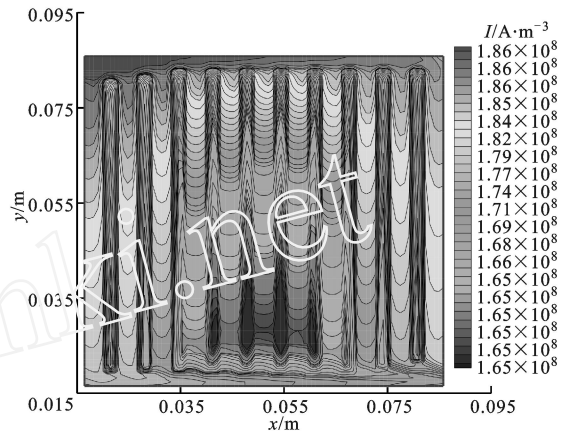


图 6 单电池的阳极催化层单位体积内的局部电流密度分布

中间的第 4 到第 8 流道靠近出口端附近的区域达到最小值。电流密度的这种变化,主要是由于反应气体  $O_2$  或  $H_2$  的沿程组分含量的变化所引起的,在这些区域参与反应的气体的浓度均较小。图 7、图 8 为典型模型计算中阴极、阳极催化层  $z$  向中截面局部电流密度分布。图 9 为阴极扩散层  $z$  向中截面对应槽道  $x$  向中线的  $O_2$  质量分数分布,其中  $c_1 \sim c_{11}$  依次对应于单电池模型中阴极从左至右的槽道,从中也可以看出相应的变化规律。

### 3.3 单电池模型与典型单元的区别

典型单元的计算采用文献中常用的方法:给定入口流量,出口充分发展,其他为对称边界。图 7、图 8 表示在相同计算条件下用典型单元模型所得到的局部电流密度分布,与全电池模型的结果(见图 5、图 6)在变化趋势、变化幅度上均存在着明显差异。以阴极情况为例分析其原因:典型单元计算模型得到的  $w(O_2)$  与  $c_1 \sim c_{11}$  得到的  $w(O_2)$  结果相比(见图 9),可以看出 2 种模型所得出的计算值有很大的差别。图 10 表明了在每个槽道的入口均存在明显的涡,即入口效应。同时还可看出,典型单元计算中流道出口一般所用的充分发展条件实际上并不存在。值得指出的是,虽然单电池模型中进出口边界条件与典型单元的条件一致,但 2 种计算的进出口位置有很大差别:在整个电池计算中是在电池进口(见图 2),而典型单元是在流道进口,因而整个电池计算可以考虑各个流道之间的流量分配不均匀性以及进口效应,而典型单元计算则只能假定均匀入口流速。同样,整个电池计算出口位置在电池出口,因此对流道出口不用做假定,而典型单元则只能采用局部单向化的假设。换言之,相同进口和运行工况下,典型单

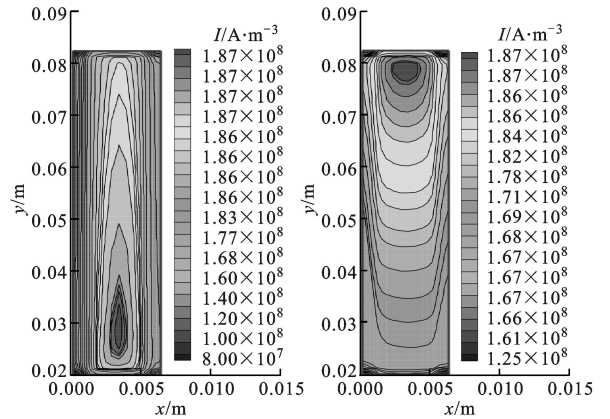


图 7 典型计算单元阴极催化层单位体积内的局部电流密度分布 图 8 典型计算单元阳极催化层单位体积内的局部电流密度分布

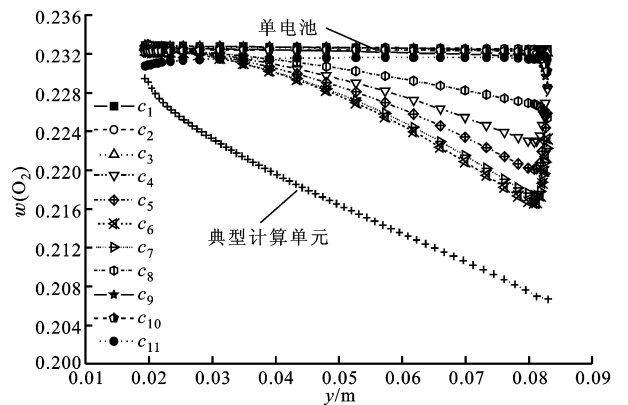


图 9 阴极扩散层  $z$  向中截面对应槽道  $x$  向中线的  $O_2$  质量分数分布对比

元边界设置方法不能真实反映实际整个电池中的过程,所得到的流动、传质与电化学反应与整个单电池中所发生的真实过程必然有较大的差别,这就显示

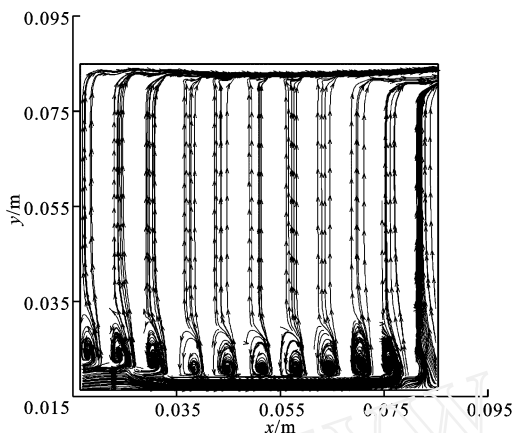


图10 阴极流道  $z$  向中截面上的流动迹线图

出进行整个单电池模拟的必要性。

## 4 结论

(1) 本文用一种 PEMFCs 单相等温模型对整个单电池进行了三维数值模拟,计算并分析了燃料电池电极催化层中的局部电流密度分布,得到单位体积内的局部电流密度分布的不均匀性在  $10^8 \text{ A/m}^3$  的数量级.所用结构的 PEMFCs 在中间的第4到第8流道靠近出口端附近的区域达到最小值。

(2) 通过局部电流密度、 $\text{O}_2$  质量分数的比较,发现在相同的计算条件下,整个单电池计算模型与常用的典型单元计算模型所得出的计算结果存在明显的差异.原因在于典型单元计算中的边界条件设置方法不能很好地反应整个单电池中所发生的真实过程,从而揭示了采用单电池模拟的必要性,若要用典型单元的计算模型模拟单电池中的实际过程,有必要改进现有文献中常用的进出口条件的设置方法,找出与整个单电池模型等效的边界条件或计算模型。

### 参考文献:

- [1] 衣宝廉. 燃料电池——原理 技术 应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003:160 - 328, 20 - 22.
- [2] WANG Chaoyang. Fundamental models for fuel cell engineering [J]. Chem Rev, 2004, 104 (10): 4727 - 4766
- [3] SIEGEL N P, ELLIS M W, NELSON D J, et al. A two-dimensional computational model of a PEMFC

with liquid water transport [J]. J Power Sources, 2004, 128(2): 173 - 184.

- [4] 闵春华. 质子交换膜燃料电池性能优化的数值模拟及实验研究[D]. 西安: 西安交通大学能源与动力工程学院, 2007.
- [5] SADIQ AL-BAGHDADI M A R, SHAHAD AL-JANABI H A K. Parametric and optimization study of a PEM fuel cell performance using three-dimensional computational fluid dynamics model [J]. Renew Energy, 2007, 32(7): 1077 - 1101.
- [6] PARK J, LI Xianguo. Effect of flow and temperature distribution on the performance of a PEM fuel cell stack [J]. J Power Sources, 2006, 162(1): 444 - 459.
- [7] HERTWIG K, MARTENS L, KARWOTH R. Mathematical modelling and simulation of polymer electrolyte membrane fuel cells: model structures and solving an isothermal one-cell model [J]. Fuel Cells, 2002, 2(2): 61 - 77.
- [8] DUTTA S, SHIMPAL EE S, ZEE J W. Numerical prediction of mass-exchange between cathode and anode channels in a PEM fuel cell [J]. Int J Heat Mass Transfer, 2001, 44(11): 2 029 - 2 042.
- [9] SHIMPAL EE S, GREENWAY S, SPUCKLER D, et al. Predicting water and current distributions in a commercial-size PEMFC [J]. J Power Sources, 2004, 135(1/2): 79 - 87.
- [10] MENG Hua, WANG Chaoyang. Large-scale simulation of polymer electrolyte fuel cells by parallel computing [J]. Chem Eng Sci, 2004, 59(16): 3 331-3 343.
- [11] WANG Ying, YANG Tae-Hyun, LEE Won-Yong, et al. Three-dimensional analysis for effect of channel configuration on the performance of a small air-breathing proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) [J]. J Power Sources, 2005, 145(2): 572 - 581.
- [12] 刘训良. 质子交换膜燃料电池性能的实验和数值模拟 [D]. 西安交通大学能源与动力工程学院, 2005.
- [13] 陶文铨. 数值传热学[M]. 2版. 西安: 西安交通大学出版社, 2001: 5 - 6; 485 - 487; 220 - 221; 151; 99 - 104.
- [14] 谭雅巍. 燃料电池测试实验台的改进及流场板结构影响的实验研究[D]. 西安: 西安交通大学能源与动力工程学院, 2005.

(编辑 王焕雪)