

PEMFC 阴极催化层的 LBM 模拟

陈 黎, 栾辉宝, 陶文铨

(西安交通大学 能源与动力工程学院 动力工程多相流国家重点实验室 陕西 西安 710049)

摘要:采用格子-Boltzmann 方法(LBM)直接从介观层次数值模拟了质子交换膜燃料电池(PEMFC)阴极催化层的传质和电化学反应过程。开发了二维程序;为了验证所编程序的正确性,建立了一个理想的二维规则模型,模拟得到的极化曲线和已有文献的极化曲线吻合较好。处理 PEMFC 阴极催化层的电镜扫描图得到了二维实际计算模型,应用 LBM 模拟得到了二维的 O_2 浓度和电势分布。表明 LBM 是一有效的分析 PEMFC 阴极催化层中传递和电化学反应过程的数值模拟方法。

关键词:质子交换膜燃料电池;阴极催化层;格子-Boltzmann 方法;介观模拟

中图分类号:TM 911.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-087 X(2009)09-0794-04

Simulation of PEMFC cathode catalyst layer using LBM

CHEN Li, LUAN Hui-bao, TAO Wen-quan

(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Energy, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an Shanxi 710049, China)

Abstract: In this work, the Lattice Boltzmann Method (LBM) was applied to the simulation of mass transport and electrochemical reaction in a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) cathode catalyst layer. 2 D program was developed and then an idealized 2 D regular model was established to validate the program. Polarization curves from simulation show a good agreement with the results from literature. Then, LBM was applied directly on a 2 D practical microstructure established from SEM image of a PEMFC cathode catalyst layer. 2 D distribution of oxygen concentration and potential was obtained. From the results of this simulation the LBM can be considered as a promising numerical scheme to analyze mass transport and electrochemical reaction in PEMFC cathode catalyst layer.

Key words: PEMFC; cathode catalyst layer; Lattice Boltzmann Method; meso-modeling

质子交换膜燃料电池(PEMFC)具有工作温度低、反应快速、高能量密度、较高的能量转化效率、快速启动和无污染等优点,可广泛应用于电动汽车和便携式发电装置。作为将化学能直接转化为电能的装置,PEMFC由集流板、阴极和阳极扩散层、阴极和阳极催化层和质子交换膜组成催化层中 O_2 和质子的不充分传递是引起过电位的主要因素之一。为了更深入地了解 PEMFC 阴极催化层的工作机理,进而优化催化层的微观结构,降低燃料电池的成本,有必要对 PEMFC 阴极催化层从微观层次上进行详细地研究。

PEMFC 阴极催化层是由提供反应气体 O_2 和生成物水传递通道的孔隙、提供质子传递通道的电解质(一般为 Nafion)和提供电子传递通道的 C/Pt 组成的三相复杂多孔结构。建立 PEMFC 阴极催化层数学模型,进行数值模拟是研究 PEMFC 阴极催化层机理的有效方法。目前所发表文献中采用的传统

模型大致可以分为三类:薄膜模型、各向同性模型和团聚块模型^[1-4]。这些模型主要研究孔隙率、曲折度、催化层厚度和催化层组分等宏观参数的影响,并没有从介观和微观尺度上描述催化层中发生的现象。同时,所建立的模型和催化层实际结构相差较大。最近越来越多的文献从介观、微观尺度上模拟燃料电池催化层的工作过程^[5-6]。文献[5]利用 LBM 从微观层次上模拟了固体氧化物燃料电池(SOFC)阳极催化层的工作过程。他们利用电镜扫描(SEM)得到 SOFC 催化层的电镜扫描图,对图像进行处理得到数值模拟所需要的模型。文献[6]利用 DNS 从孔隙尺度描述了 PEMFC 阴极催化层中质子和 O_2 的传递以及电化学反应过程。从介观、微观尺度上模拟时需要利用电镜扫描图进行催化层结构的重建;同时,计算相当耗时。但是,随着图形处理技术的发展和计算机计算能力的迅速提高,基于实际结构的模拟无疑会得到更精确的结果,为更深入地理解催化层中传质和电化学反应过程和优化催化层的结构提供帮助。

在 PEMFC 阴极催化层中,反应气体在孔隙和电解质中传递,质子在电解质中传递,电子在 C/Pt 中传递。三者在三相区(TPB),即 Nafion、Pt 和 O_2 同时存在的区域发生电化反

收稿日期 2009-05-22

基金项目:国家自然科学基金重点基金资助项目(50636050)

作者简介:陈黎(1985—),男,江苏人,硕士,主要研究方向为质子交换膜燃料电池数值模拟。

Biography: CHEN Li(1985—), male, master.

应。所有描述物质传递和电化学反应的方程都是相互耦合的非线性偏微分方程。传统的 CFD 方法求解相互耦合的而且几何尺度发生数量级变化的过程时不是十分有效,因此只能对宏观过程给予较为准确的描述,而对催化层的反应过程只能做较大的简化处理。20 世纪 80 年代兴起的格子-Boltzmann 方法(LBM)^[7]能够很容易和方便地求解这种发生在介观-微观层次上的由耦合非线性微分方程所描述的过程。同时,由于 LBM 处理形如 PEMFC 阴极催化层,这种复杂多孔结构也比有限容积法方便。因此本文利用 LBM 模拟 PEMFC 阴极催化层稳态下的工作过程。目前在已公开发表的有关 PEMFC 数值模拟的文献中,尚未见到过类似的报道。

1 控制方程

图 1 是 PEMFC 阴极催化层的电镜扫描图(SEM)^[8]。PEMFC 阴极催化层是由孔隙、电解质和 C/Pt 组成的三相复杂多孔结构。在建立 PEMFC 催化层模型时,本文做如下假设^[5,6,9]:(1)电化学反应生成的水迅速排出,因此不考虑水的存在对 O₂ 传递的影响;(2)由于电子在 C/Pt 中的电导率很大,约为 5 000 S/m,在模拟中不考虑电子在 C/Pt 中的传递阻力,假设 C/Pt 的电势为常数,仅考虑质子的传递阻力;(3)整个区域的电化学反应在恒温恒压下进行。O₂ 在孔隙和电解质中的传递系数以及质子在电解质中的电导率在整个模拟区域为常数。在这些假设基础上,本文考虑 O₂、质子传递和电化学反应过程。

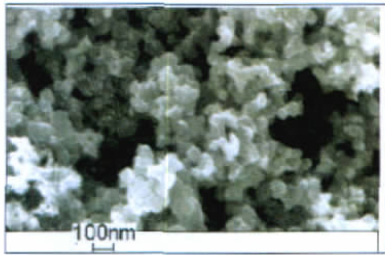


图 1 PEMFC 阴极催化层电镜扫描图^[8]

Fig.1 SEM image of PEMFC catalyst layer^[8]

O₂、质子传递的控制方程分别为^[5,6,9]:

$$\nabla \cdot (\nabla DC) = S_{O_2} \quad (1)$$

$$\nabla \cdot (\nabla K\eta) = S_\eta \quad (2)$$

式中:C 为 O₂ 浓度;D 为 O₂ 扩散系数; η 为电解质相电位;K 为质子电导率。O₂ 在孔隙中传递为 Knudsen 扩散^[10],O₂ 在其中的扩散系数和浓度分别记为 D_k、C_k。在电解质中 O₂ 的传递为 Fick 扩散^[9],O₂ 在其中的扩散系数和浓度分别记为 D_N、C_N。O₂ 在电解质和孔隙的界面分配满足 Henry 定律^[9]:

$$H = C_k / C_N \quad (3)$$

式中:H 为 Henry 分配系数,取 H 为 6^[9]。式(1)、(2)中 S 反应生成项,在未发生电化学反应的区域为 0;在发生电化学反应的区域 S 为^[5,6]:

$$S_{O_2} = I_{TMS} / nF \quad (4)$$

$$S_\eta = I_{TMS} \quad (5)$$

式(4)、(5)中 I_{TMS} 定义为单元面积发生电化学反应的长度,在本文的模拟中其为单元网格长度的倒数;F 是法拉第常数,

其值为 96 486 C·mol⁻¹;J 为电化学反应产生的电流密度。其值由 Tafel 方程^[5,6,9]确定:

$$J = J_0 C_{O_2} \exp(\alpha F \eta / RT) / C_{O_2,ref} \quad (6)$$

式中: α 为还原活化因子;J₀ 为参考电流密度;C_{O_{2,ref}} 为 O₂ 参考浓度;R 为气体常数;T 为绝对温度。

2 格子-Boltzmann 方法

本文使用含源扩散方程的格子-Boltzmann 模型^[11],演化方程为:

$$f_i(x+C_i\Delta t, t+\Delta t) - f_i(x, t) = -\frac{1}{\tau_f} (f_i(x, t) - f_i^{eq}(x, t)) + S_f \Delta t / b \quad (7)$$

$$g_i(x+C_i\Delta t, t+\Delta t) - g_i(x, t) = -\frac{1}{\tau_g} (g_i(x, t) - g_i^{eq}(x, t)) + S_g \Delta t / b \quad (8)$$

式中:f_i 和 g_i 分别为 O₂ 和质子在 i 方向的粒子分布函数; τ_f 和 τ_g 为松弛时间;S_f 和 S_g 为生成项,其取值见下文。计算简单扩散问题时 D₂Q₅ 与 D₂Q₉ 的精度相当却大大减少了计算量^[5]。因此本文利用 D₂Q₅ 模型,对应的式(7)、(8)中 b 取 5。O₂ 的扩散系数 D 为:

$$D = C_s^2 (\tau_1 - 0.5) \Delta t \quad (9)$$

式中:C_s 为无量纲声速,D₂Q₅ 中其值为 $\sqrt{2/5}$ 。质子的电导率 K 为:

$$K = C_s^2 (\tau_2 - 0.5) \Delta t \quad (10)$$

由于 O₂ 的扩散系数 D 较小,因而松弛时间较小。质子的 K 很大,因而松弛时间较大。在 LBM 中,较小的或较大的松弛时间都会使 LBM 计算过程振荡甚至不收敛。由于在模拟中使用同一套网格较为方便,网格数一定时式(9)和式(10)中唯一可调参数是松弛时间。这样,较小的 O₂ 扩散系数和较大的质子电导率看起来成了一对矛盾。如何真实地表达 O₂ 扩散系数和质子电导率,并且使计算收敛?本文提出了一个有效的解决方法。引入有效扩散系数 D_{eff} 和有效质子电导率 K_{eff} 将式(1)和(2)转化为:

$$D_{eff} \nabla \cdot (\nabla C) = S_{O_2} D_{eff} / D \quad (11)$$

$$K_{eff} \nabla \cdot (\nabla \eta) = S_\eta K_{eff} / K \quad (12)$$

取:

$$K_{eff} = D_{eff} = C_s^2 (\tau - 0.5) \Delta t \quad (13)$$

式中:松弛时间 τ 取 1。

经过上述处理,式(7)、(8)中源项 S_f 和 S_g 值为:

$$S_f = S_{O_2} D_{eff} / D \quad (14)$$

$$S_g = S_\eta K_{eff} / K \quad (15)$$

3 程序验证

为了验证程序的正确性,本文建立了与文献^[6]相似的理想 2D 规则模型,如图 2 所示。x 方向是催化层的厚度方向,y 方向是催化层高度方向,本文假设 y 方向周期性变化。为了模拟 PEMFC 阴极催化层的真实工作情况,一个只有孔隙的区域(10Δx, Δx 为单元网格长)和一个充满电解质的区域(10Δx) 分别加在计算区域的左边界和右边界。O₂ 从左边的气体扩散层进入催化层,质子从右边的质子交换膜迁移进入催化层。定义区域标志函数 S(i,j),各个区域的标志情况如表 1 所示。模型中孔隙率是 0.399,电解质所占面积分数是 0.317,C/Pt 占面

积分数是 0.284 ,Pt 占面积分数是 0.029 9。表 2 给出了计算使用的实际参数。

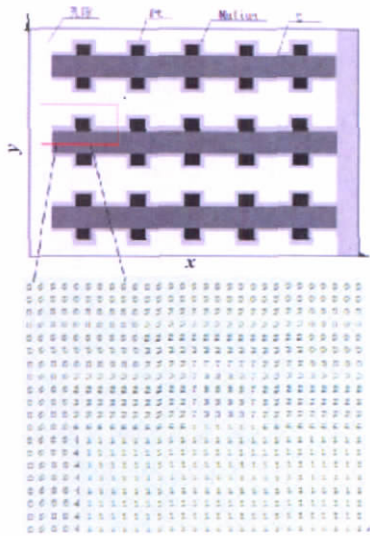


图 2 2D 规则模型
Fig.2 2D regular model

表 1 计算区域标志

Tab.1 Sign of computational domain

标志	0	1	2	3
区域	孔隙	C	Nafion	Pt
标志	4	5	6	7
区域	空隙和 C 的界面	孔隙和 Pt 的界面	Nafion 和 C 的界面	Nafion 和 Pt 的界面

表 2 计算参数

Tab.2 Model parameters

物理量	参数值
计算区域长度 $L/\mu\text{m}$	15.1
计算区域高度 $H/\mu\text{m}$	10.1
O_2 在孔隙中扩散系数 $D_k/(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$	2.2×10^{-6}
O_2 在电解质中扩散系数 $D_N/(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$	1.2×10^{-10}
质子电导率 $K/(\text{S}\cdot\text{m}^{-1})$	5.0
O_2 参考浓度 $C_{\text{O}_2,ref}/(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$	1.18
参考电流密度 $J_0/(\text{A}\cdot\text{m}^{-2})$	0.004 1
还原因子 α	1.0
温度 T/K	353
压力 p/Pa	101 325
可逆电位 E/V	1.2
O_2 进口浓度 $C_0/(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$	4.0

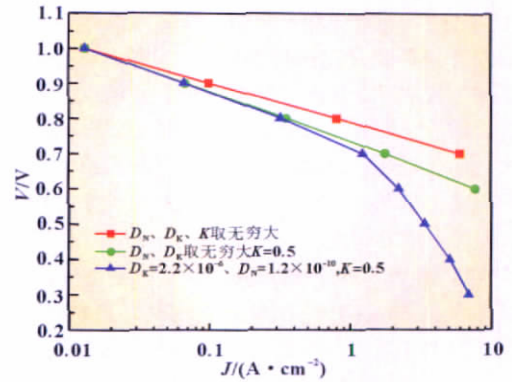
3.1 边界条件

计算区域的边界 $\partial C/\partial n=0$ 条件为:(1)左边界: $C=C_0$;(2)右边界: $\Gamma=\eta_0, \partial C/\partial n=0$;(3)在三相区以外的边界: $\partial \eta/\partial n=0, \partial C/\partial n=0$;(4)上下边界周期性边界条件。

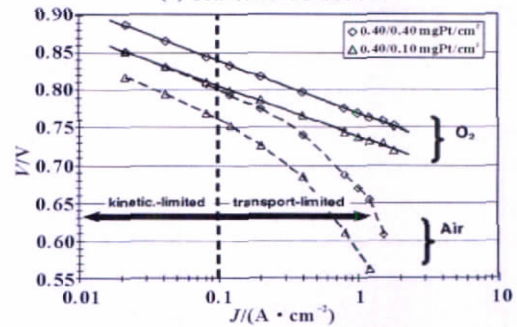
计算网格为 151×121 。以两个计算步之间的 O_2 浓度和电解质相电位相对误差小于 10^{-6} 作为收敛的条件。

3.2 结果分析

图 3(a) 是本文模拟得到的极化曲线,图 3(b) 是文献^[10] 实验得到的极化曲线。比较二图可以看出,本文模拟的结果和实验得到的结果在定量上有一定的差别,在定性上基本吻合,正确地反应了电流密度和电压之间的关系。由于本文采用的



(a) 模拟得到的极化曲线



(b) 文献^[10]中实验得到的极化曲线

图 3 模拟得到的极化曲线与文献的比较^[10]

Fig.3 Comparison of the simulated polarization curve with experiment results

模型中 Pt 的载量远远小于文献[10]中的值,导致在相同的电流密度下(例如 $1 \text{ A}/\text{m}^2$) 本文模拟得到的电压损失(480 mV)[电压损失为可逆电压与实际输出电压(图中纵坐标所示值)之差]大于实验的结果(430 mV);图 3(a)中,当 D_k, D_N, K 取无穷大时, O_2 扩散的阻力和欧姆损失可忽略不计,过电位主要来自活化过电位;当 D_k 和 D_N 取无穷大值,而 K 取有限值时,过电位除了来自于活化过电位外,由于电导率较小,欧姆损失变大,出现了欧姆极化;当 D_k, D_N, K 均取有限值时,由于 O_2 传递缓慢,发生浓度极化,此时燃料电池的输出电压即实际的输出电压,是可逆电压与三种过电位之差(忽略阳极电势损失)。

4 2D 实际模型

LBM 与传统 CFD 方法相比,处理形如 PEMFC 阴极催化层这种复杂多孔结构比较方便。同时,模拟复杂多孔结构时不依赖曲折度这些由经验公式确定的宏观参数^[6]。前文验证了所开发程序的正确性,本节利用所编程序基于 PEMFC 阴极催化层二维实际结构进行模拟,得出 O_2 浓度和电势分布图。

对图 1 利用图像处理软件 ImageJ 处理得到图 4。图 1 中出现了电解质不相连的情况。在实际三维结构中,这些区域可能相连。在建立二维模型时,为了给质子提供连续的通道,在孤立的电解质之间填充一定形状的电解质使之相连。图 4 中黑色区域为 C/Pt,灰色区域为电解质,白色部分为孔隙。由于本文不考虑电子传递,尽管图 4 中 C/Pt 不相连,由于 C/Pt 在 3D 实际结构中的相连性,本文认为其能够源源不断地提供

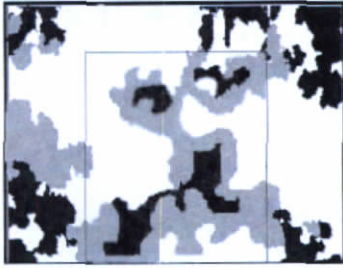


图4 计算模型图

Fig.4 2 D model constructed from a SEM image

反应需要的电子。因此模型中同时存在 O_2 、电解质相和 Pt 的区域即是发生电化学反应的区域。

选取图 4 中黑色矩形框中区域进行模拟。计算区域的长度为 $0.80 \mu m$,高度为 $0.76 \mu m$ 。分析该区域建立计算模型时 ,假设 Pt 颗粒均布 C 的表面 ,显然该假设会增加三相区 ,即增加了发生电化学反应的区域。为此 ,分析 Pt 在计算区域中所占的面积分数 ,程序中对每一个发生电化学反应的计算单元 ,取反应面积为单元面积的 20% ,即在式 (7)、(8) 中各源项乘以 20% ;与 2D 规则模型相同 ,一个只有孔隙的区域 ($2\Delta x$) 和一个充满电解质的区域 ($2\Delta x$) 分别加在计算区域的左边界和右边界 ;计算区域的右边界给定过电位为 $0.9 V$;其它边界条件和计算参数与 2D 规则模型相同。计算的网格数为 57×54 。

图 5 是模拟得到的 O_2 浓度分布图。 O_2 在电解质和孔隙分界面处浓度的忽然变化是由于 O_2 在两者界面处按 Henry 定律重新分配。图 6 是电解质中的电势分布。在未发生电化学反应的区域 ,电势的损失主要来自欧姆损失 ,电势的损失较小 ;在发生电化学反应的区域 ,电势的梯度较大。传统的宏观模型考虑宏观参数如孔隙率、曲折度、催化层厚度和催化层组分等宏观参数对燃料电池催化层性能的影响。孔隙率、催化层厚度等参数尚可以通过实验测得 ,曲折度则由经验公式计算 ,对不同的催化层结构 ,曲折度各不相同 ,同时 ,这些方法建立的模型和实际结构相比有一定的差别。因此并不能充分说明催化层结构对燃料电池性能的影响。LBM 直接基于实际结构研究传质和电化学反应过程 ,不依赖孔隙率、曲折度这些宏观参数^[9]。尽管利用目前的图形处理技术重建实际结构有一定的偏差 ,但是随着图形处理技术的发展 ,基于催化层实际结构的 LBM 模拟无疑会得到更真实的结果。

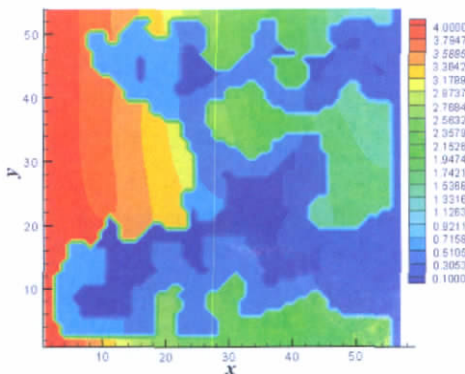
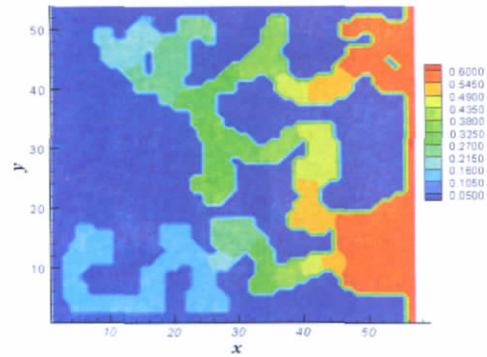
图5 O_2 浓度[mol/m³]分布图Fig.5 Distribution of O_2 

图6 电势[V]分布图

Fig.6 Distribution of potential

5 结论

本文从介观层次出发 ,利用 LBM 直接基于 PEMFC 阴极催化层实际二维结构对其工作过程进行了模拟。为了验证所开发程序的正确性 ,建立了 2D 规则模型 ,模拟得到的数值结果和实验以及文献定性上吻合得较好 ,验证了模型及所编程序的正确性。然后处理 PEMFC 阴极催化层的电镜扫描图 ,得到计算需要的 2D 实际模型 ,利用 LBM 进行模拟得到了 O_2 浓度和电势分布图。本文的研究结果对从微观层次上理解 PEMFC 阴极催化层工作过程以及优化微观结构提供了帮助。进一步的工作将研究水存在时催化层中的工作过程。

参考文献 :

- [1] WANG Q P, SONG D T, NAVESSIN T, et al. A mathematical model and optimization of the cathode catalyst layer structure in PEM fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 50(2/3) :725-730.
- [2] MARR C, LI X G. Composition and performance modeling of catalytic layer in a proton exchange membrane fuel cell [J]. *J Power Sources*, 1999, 453(89) :17-27.
- [3] KAMARAJUGADDA S, MAZUMDER S. Numerical investigation of the effect of cathode catalyst layer structure and composition on polymer electrolyte membrane fuel cell performance [J]. *J Power Sources*, 2008, 183(2) :629-642.
- [4] YOU L X, LIU H T. A parametric study of cathode catalyst layer of PEM fuel cells using a pseudo-homogeneous model [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2001, 26(9) :991-999.
- [5] SUZUE Y, SHIKAZONO N, KASAGI N. Micro modeling of solid oxide fuel anode based on stochastic reconstruction [J]. *J Power Sources*, 2008, 184(1) :52-59.
- [6] WANG Guo-qing, MUKHERJEE P P, WANG C Y. Direct numerical simulation (DNS) modeling of PEFC electrodes Part I. Random micro-structure [J]. *Electrochimica Acta.*, 2005, 51(15) :3151-3160.
- [7] CHEN S, DOOLEN G D. Lattice Boltzmann Method for fluid flows [J]. *Annual Reviews in Fluid Mechanics*, 1998, 30(1), 329-364.
- [8] LEE S J, MUKERJEE S, MCBREEN J, et al. Effects of Nafion impregnation on performance of PEMFC electrodes [J]. *Electrochimical Acta*, 1998, 24(3) :3693-3701.
- [9] 杜春雨, 史鹏飞. 质子交换膜燃料电池催化剂的位置效应 [J]. *高等化学工程学报*, 2004, 18(4) :425-429.
- [10] GASTEIGER H A, GU W, MAKHARIA R, et al. *Handbook of Fuel Cells Fundamentals* [M]. Chichester: Wiley, 2003 :46.
- [11] DAWSON S P, CHEN S, DOOLEN G D. Lattice Boltzmann computations for reaction-diffusion equations [J]. *J Chem Phys*, 1993, 98(2) :1514-1523.