

LBM 模拟 PEMFC 阴极流动传质 电化学反应过程

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 在质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 阴极中, 电化学反应速率较低, 且反应气体传递缓慢, 阴极成为限制 PEMFC 性能提高的主要因素之一。在阴极中发生着各种物理、化学、电学、电化学过程。从孔隙尺度研究有助于深刻理解这些过程。本文利用格子 - Boltzmann 方法 (LBM) 研究了 PEMFC 阴极中的流动、反应物和生成物的传质、质子传递和电化学反应过程。提出了综合模拟阴极中发生的过程的 VCCP - LBM 方案。讨论了利用 VCCP - LBM 模拟得到的结果。

关键词 PEMFC; 阴极; LBM

中图分类号: TK121 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-231X(2010)08-1383-06

LATTICE BOLTZMANN METHOD SIMULATING THE INTEGRATED CATHODE OF A PEMFC

CHEN Li LUAN Hui-Bao TAO Wen-Quan

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

Abstract Due to its slow kinetics of oxygen reduction reaction (ORR) and mass transport limitations, air cathode is a main limiting factor to performance of PEMFC. Simulations at pore-scale will provide detailed information of fluid flows and mass transports in the cathode of a PEMFC. In this paper, for the first time the lattice Boltzmann method (LBM) is employed to investigate the fluid flow, species concentration distribution, current densities distribution and potential distribution in the cathode of a PEMFC. The two-dimensional computation domain is a cathode including a straight GC (GC), a porous gas diffusion layer (GDL) with micro-blocks and a CL (CL). Using the VCCP-LBM (velocity-concentration-current-potential-Lattice Boltzmann method) codes developed by us, in which some skills are adopted to couple the solutions of mass transports and proton conduct, detailed flow field, species concentration distribution, current densities distribution and potential distribution are obtained under different over potentials. Effects of local porous structures on flow field, species concentration distribution, current densities distribution and potential distribution are discussed.

Key words PEMFC; cathode; LBM

0 引 言

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 的阴极氧气还原反应的速率远低于阳极氢气氧化反应的速率, 且阴极中反应气体传输过程缓慢, 因而阴极成为提高 PEMFC 性能的主要限制因素之一^[1], 已成为众多学者的研究重点并提出了许多模型^[2~8]。这些模型多为基于守恒方程的宏观模型, 其中 PEMFC 的多孔组件譬如 GDL 常被处理为各向同性的多孔介质, 与实际情况相差很大^[9~11]。此外, 在这些模型中应用了

大量经验公式, 这些公式本身存在着很多不确定性。因此, 很有必要采用新的数值模拟方法基于孔隙尺度直接模拟阴极中详细的流动和传质过程。20 世纪 80 年代兴起的格子 - Boltzmann 方法 (LBM) 对研究多孔介质内的流动传质问题非常有效^[12]。近来, 许多学者采用 LBM 方法研究了 PEMFC 中的流动传热传质问题^[10,13~17]。Liang 等人^[10] 基于重建的三维 GDL 结构模拟得到了 GDL 厚度方向和平面方

收稿日期: 2010-1-20; 修订日期: 2010-07-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No.50636050)

作者简介: 陈 黎 (1985-), 男, 江苏盐城人, 博士, 主要从事 PEMFC 内传热传质过程的研究。

向的渗透率。Wang 等人^[13]采用 LBM 研究了憎水 GDL 中的两相流动问题。Park 等人^[14]利用 LBM 模拟了碳布 GDL 中的单相流动问题并计算了 GDL 的有效渗透率,他们发现碳纤维的取向对 GDL 的渗透率有很大影响。在其另一篇文献中^[15],采用多相 LBM 研究了液滴在碳纸 GDL 中运动过程。Koido 等人^[16]利用单相和多相 LBM 模拟得到了不同饱和度下 GDL 的渗透率。Liang 等人^[17]采用多相 LBM 模拟了液态水在疏水气体通道(GC)中的传递过程。这些研究工作有助于深刻了解 PEMFC 中发生的流动传质过程。

然而,上述文献紧紧局限于 PEMFC 某一组件,并没有综合考虑 PEMFC 中发生的流动、传质和电化学反应过程。基于 PEMFC 整体的模拟无疑会提供更完整和可靠的信息。因此,本文采用 LBM 综合模拟 PEMFC 阴极中的流动,传质和电化学反应过程。

1 LBM 模型介绍

1.1 流动 LBM 模型

与传统的数值模拟方法不同,LBM 采用更基础的粒子分布函数基于介观尺度模拟流体的流动过程。本文采用的 LBM 模型是简单实用的单松弛(BGK)模型,并采用 DnQb 格子离散速度^[12]。粒子分布函数的演化方程是:

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

式中, $f_i(x, t)$ 是 t 时刻在 x 处具有速度 e_i 的粒子分布函数; Δt 为时间步长; τ 是与运动黏度有关的碰撞时间; e_i 是离散速度。本文采用 D2Q9 模型。平衡态粒子分布函数为:

$$f_i^{eq} = w_i \rho \left[1 + \frac{e_i \cdot u}{(c_s)^2} + \frac{(e_i \cdot u)^2}{2(c_s)^4} - \frac{u \cdot u}{2(c_s)^2} \right] \quad (2)$$

关于流动模型的详细信息可以参阅文献^[12]。

1.2 传质 LBM 模型

对具有化学反应的传质来说,粒子分布函数化方程为^[18]:

$$f_i(x+e_i\Delta t, t) - f_i(x, t) = -\frac{1}{\tau}[f_i(x, t) - f_i^{eq}(x, t)] + S \quad (3)$$

式中 S 为源项。对二维传质问题,可将 D2Q9 模型降为 D2Q5 模型而不影响模拟结果的精度^[18]。关于传质模型详情请参考文献^[18]。

1.3 质子传递 LBM 模型

当传质过程中对流的作用很小可以忽略不计时,质子传递满足的宏观方程与传质满足的宏观方程具

有相同的形式。这些方程可以归类为扩散-反应方程,因此质子传递 LBM 模型采用和传质相同的 LBM 模型。

式(3)中源项 S 的取值为:对氧气传递: $S_L = jt_0/(4F \cdot 5C_{total})$ 。对水蒸气传递: $S_L = jt_0/(2F \cdot 5C_{total})$ 。对质子传递: $S_{L,\sigma} = jD_{O_2}t_0/5\sigma$ 。其中下标 L 表示格子单位, t_0 是时间尺度; F 为法拉第常数; σ 为质子电导率,其值和电解液 Nafion 中的水含量有关^[19],在本文的模拟中取为常数; j 为转移电流密度^[20]:

$$j = A_v C_{O_2} \frac{i_{Ref}}{C_{O_2,Ref}} \exp\left(-\frac{\alpha F}{RT}\eta\right) \quad (4)$$

α 为转移系数; R 为气体常数; T 为温度。 A_v 是阴极 CL 单位体积发生电化学反应的面积,其和 CL 单位面积的铂载量 m_{Pt} , 单位质量铂的表面积 A_s 以及 CL 厚度 H_{cata} 有关^[19]:

$$A_v = m_{Pt} \cdot A_s / H_{cata} \quad (5)$$

式(4)中 $C_{O_2,Ref}$ 为参考氧气浓度。参考电流密度 i_{Ref} 为^[21]:

$$\log_{10}(i_{Ref}) = 3.507 - \frac{4001}{T} \quad (6)$$

2 计算区域和模拟方案

二维计算区域如图 1 所示。计算区域包括气体通道, GDL 和 CL。详细的结构参数见表 1。反应气体空气从 GC 的入口(BC1)进入燃料电池,通过 GDL 最后到达 CL 发生电化学反应。PEMFC 中的 GDL 是由碳纸或碳布组成的多孔介质^[22]。在本文的模型中,其简单地表示为含有随机分布微型块的多孔介质,孔隙率为 0.75。CL 为各项同性的多孔介质。模拟所做的假设有:(1)不考虑反应产生的热。模拟过程中温度恒定。物性参数为常数;(2)水为气态;(3)气体为理想气体;(4)不可压缩层流;(5)因此不考虑电子传递的阻力。过电位和电解液的电势相等。

本文建立利用 LBM 求解 PEMFC 阴极中流场,反应物和生成物的浓度分布和电势分布的方案,简称为 VCCP-LBM(V:速度;C:浓度;C:电流密度;P:电势)方案。利用 VCCP-LBM 模拟 PEMFC 阴极中的流动、传质、质子传递和电化学反应的基本步骤如下:(1)将图 1 中的计算区域转化为 LBM 模拟需要的数值文件。流体区标识为 0,固体区为 1;(2)将各物理量转化为格子量;(3)采用流动 LBM 模型模拟得到阴极中的速度分布;(4)利用步

表 1 结构和物性参数

Table 1 Geometric and physical parameters used in present simulation

变量符号	值	变量符号	值
压力 P	5×10^{1325} Pa	气体通道加长长度 L_1	$30 \mu\text{m}$
温度 T	335 K	气体通道宽度 H	$200 \mu\text{m}$
气体常数 R	$8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	气体扩散层厚度 H_1	$100 \mu\text{m}$
法拉第常数 F	$96487 \text{ C}/\text{mol}$	催化层厚度 H_2	$20 \mu\text{m}$
开路电压 V_{oc}	1.1 V	空气黏度 ν	$21.9 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
参考氧气浓度 $C_{O_2, \text{Ref}}$	$1.2 \text{ mol}/\text{m}^3$	氧气在空气中扩散系 D_{O_2}	$0.284 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$
混合物总浓 C_{total}	$34.52 \text{ mol}/\text{m}^3$	水蒸气在空气中扩散系数 D_{H_2O}	$0.355 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$
空气进口速度 u	1.5 m/s	质子电导率 σ	4 S/m
进口氧气/氮气浓度	0.21/0.79	阴极交换系数 α	1
气体通道长度 L	$1040 \mu\text{m}$	催化层单位面积铂载量 m_{Pt}	$0.4 \times 10^{-2} \text{ g}/\text{m}^2$
单位质量铂的表面积 A_s	$100000 \text{ m}^2/\text{kg}$		

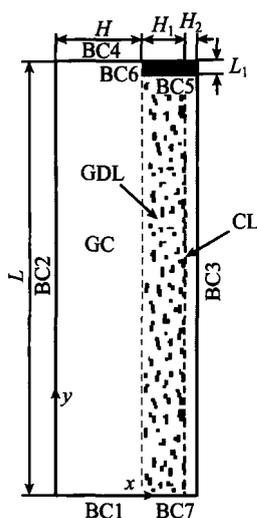


图 1 二维计算区域

Fig. 1 Schematic of the computational domain

骤 (3) 得到的流场, 耦合求解氧气、水蒸气和质子传递过程; 得到氧气和水蒸气的浓度分布以及电势分布; (5) 计算过程达到收敛后输出速度、浓度和电势分布。

计算区域的边界条件如下: (1) GC 进口 (BC1): 给定空气进口速度, 氧气摩尔分数和水蒸气摩尔分数; (2) GC 出口 (BC4): 充分发展边界条件。为了采用充分发展边界条件, 将 GC 出口延长 30 个网格; (3) CL 和质子交换膜的交界面 (BC3): 对速度采用无滑移边界条件; 浓度采用第二类边界条件。对 BC2, BC3, BC5, BC6 和 BC7 采用与 BC3 相同的速度和浓度边界条件; (4) 对扩散层中所有的固体和流体界面, 对速度采用无滑移边界条件; 浓度采用第二类边界条件; (5) 质子仅在 CL 中传递。在 CL 和质子交换膜的交界面 (BC3) 给定过电位。在扩散层和 CL 的交界面以及 BC5 和 BC7, 采用第二类边界条件。在 LBM 中, 速度边界条件采用 Zou 和 He 提出

的速度边界条件^[23]。采用反弹格式实现无滑移和第二类边界条件^[24]。对充分发展边界条件, 取边界处未知粒子分布函数的值和紧邻边界处节点上的相应分布函数相等。

计算区域的网格数为 321×1041 。为了考核网格独立性, 将计算区域的网格分别增减 100%, 得到了几乎相同的速度分布。因此本文最后划分的网格数为 321×1041 。在本文的模拟中, 如果相邻 200 迭代步间物理量的相对误差 ε 小于 1×10^{-6} , 则认为计算收敛。

本文采用了一个对流 - 扩散 - 反应问题验证所开发程序的正确性。模拟得到的摩尔分数分布和解析解之间吻合得非常好, 最大相对误差为 0.02%。

3 结果和讨论

3.1 速度分布

图 2 是模拟得到的速度分布。从图 2 左图可以看出, 反应气体在 GDL 和 CL 中的流动速度远远小于 GC 中的流动速度, 这是由于 GDL 和 CL 中流动阻力较大。速度在 GC 中呈准抛物线分布。图 2 右图显示了 GDL 中的局部速度分布, 可以看出在多孔 GDL 中, 速度受局部多孔结构影响较大, 流场非常复杂。

3.2 各组分浓度分布和局部电流密度分布

图 3 给出了在不同过电位下的氧气摩尔分数分布。右边界给定的过电位分别为 $|\eta| = 0.4$, $|\eta| = 0.5$ 和 $|\eta| = 0.7$, 分别代表较低, 中等和较高的过电位。图 4 是相应的水蒸气摩尔分数分布。从图 3 和图 4 中可以看出, 沿 y 方向氧气摩尔分数逐步减小, 水蒸气摩尔分数逐步增大, 这是由于在 CL 中发生的电化学反应消耗氧气并生成了水蒸气。在 GDL 和 CL 中, 氧气和水蒸气的摩尔分数梯度与 GC 中相比

较大,这是由于 GDL 和 CL 中传质过程比较慢。随着右边界给定过电位的增大,氧气出口摩尔分数逐渐减小,水蒸气摩尔分数逐步变大,这是由于电化学反应速率逐渐增加。当右边界给定过电位较高时,如图 3(c) 所示,在 CL 的大部分区域内,氧气摩尔分数几乎为零。此时由于氧气的不充分传递,在 CL 的大部分区域内未发生电化学反应,CL 的利用率很低。在这种情况下,由于氧气传递达到极限,电流密度达到极限电流密度,进一步增加右边界过电位不会提高电化学反应产生的电流密度。

图 5 给出了 GDL 中局部的氧气和水蒸气摩尔分数分布,右边界过电位为 0.5。可以看出,局部孔隙结构对传质的影响很大。和同一 x 坐标下孔隙处摩尔分数相比,固体区后的摩尔分数相对较低。等摩尔分数线垂直于各固体表面,这是由于固体表面的边界条件为无通量边界条件。

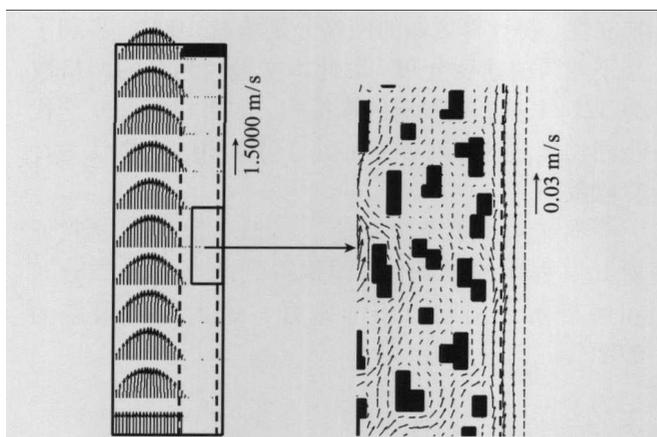


图 2 左图: 阴极中速度分布; 右图: GDL 中局部速度分布
Fig. 2 Left: the distribution of velocity vectors. Right: the enlarged local distribution of velocity vectors in the blue rectangle

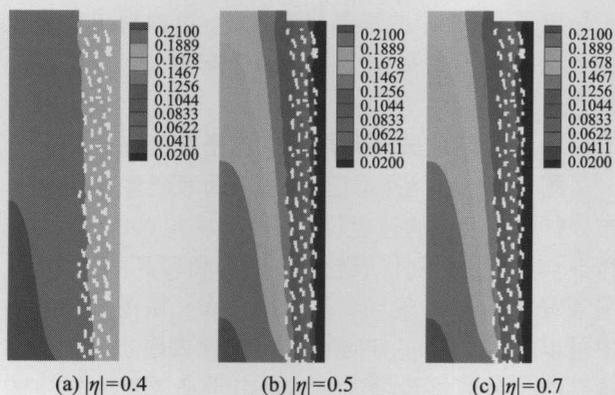


图 3 氧气摩尔分数分布
Fig. 3 Contours of oxygen mole fraction

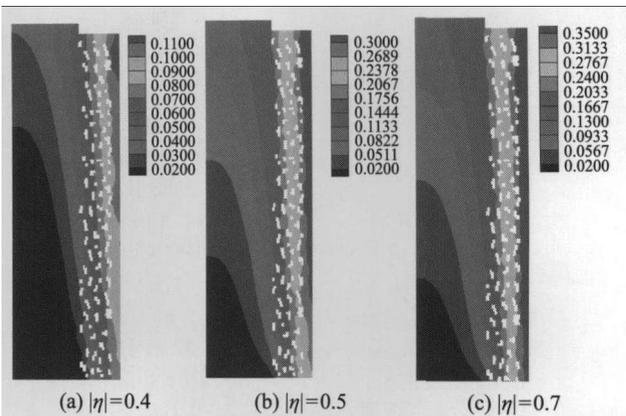


图 4 水蒸气摩尔分数分布
Fig. 4 Contours of water vapor mole fraction

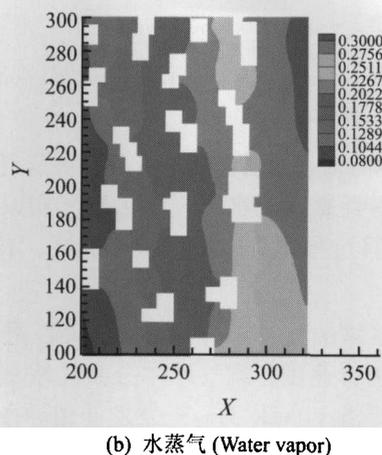
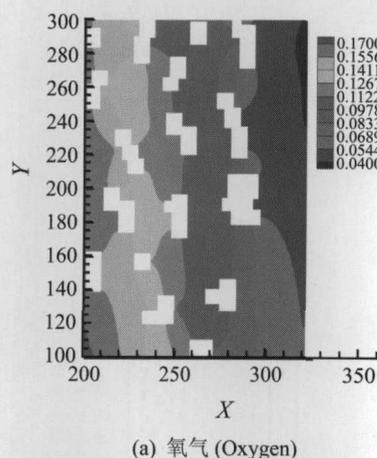


图 5 $|\eta| = 0.5$ 时 GDL 中氧气和水蒸气摩尔分数局部分布
Fig. 5 Enlarged local contours of oxygen and water vapor mole fraction at $|\eta| = 0.5$

图 6 是右边界 $|\eta| = 0.5$ 时 $x = 301 \mu\text{m}$ 处局部电流密度 i 的沿 y 方向的分布情况。 i 定义为:

$$i = -\sigma \frac{\partial \eta}{\partial x} \Big|_{x=301 \mu\text{m}} \quad (7)$$

从图中可以看出, i 沿着 y 方向总体上逐渐减小, 这

是由于氧气的摩尔分数沿 y 方向逐渐减小。从图 6 还可以看出, 在一些区域, i 忽然下降, 这是由于这些区域处于 GDL 固体区的下游。由上文分析, 固体区下游的氧气摩尔分数和相同 x 坐标下的孔隙区氧气摩尔分数相比较小, 因而此处电流密度较小。这进一步说明了局部孔隙结构对传质和电化学反应速率的影响。

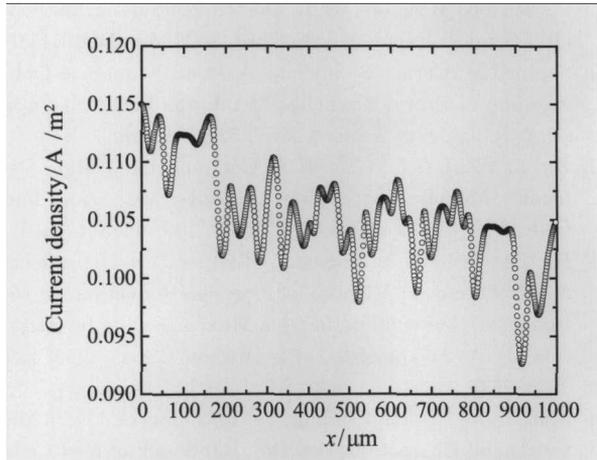


图 6 $|\eta| = 0.5$ 时 $x = 301 \mu\text{m}$ 处 y 方向局部电流密度
Fig. 6 Local current density distribution at $x = 301 \mu\text{m}$ along y -direction under $|\eta| = 0.5$

3.3 CL 中电势分布

图 7 给出了不同右边界给定过电位下 CL 中的电势分布, 右边界给定过电位分别为 $|\eta| = 0.4$, $|\eta| = 0.5$ 和 $|\eta| = 0.7$ 。由于质子仅在 CL 中传递, 因此只需要模拟质子在 CL 中的传递。可以看出, 当右边界给定过电位较小时, 在整个 CL 中电势的减小量很小, 这是由于此时电流密度较小, 欧姆损失较小。随着右边界给定过电位的增加, 电化学反应速率增加, 电流密度增大, 欧姆损失变大, 电势的减小量逐渐增加。当右边界 $|\eta| = 0.7$ 时, 电势的改变量高达 24%。

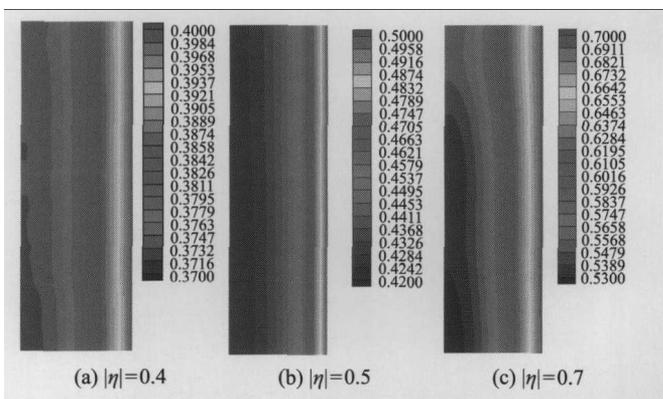


图 7 CL 中电势分布

Fig. 7 Contours of overpotential distribution inside the CL

4 结 论

本文提出了综合模拟阴极中发生的各种物理、化学、电学和电化学反应过程的 VCCP-LBM 方案, 模拟得到了阴极中的速度、氧气和水蒸气摩尔分数、局部电流密度和电势的分布。主要结论有:

(1) 在 PEMFC 阴极中, 大部分反应气体通过 GC 离开阴极, 只有少部分进入 GDL 到达 CL 发生反应。反应气体在 GDL 的传递机制主要为扩散, 传质速率缓慢。

(2) 在 PEMFC 阴极中, 随着右边界给定过电位的增加, CL 中的电化学反应速率增加, 氧气消耗量增多, 水蒸气产生量增大。同时电化学反应产生的电流密度增大。欧姆损失增大, CL 中电势减小量增大。

(3) 在 PEMFC 阴极中, 当右边界给定过电位足够大时, 大部分氧气被消耗在 CL 和 GDL 的交界处。CL 的大部分区域由于缺乏氧气不发生电化学反应。CL 的利用率较低。此时, 氧气传递达到极限, 电流密度达到极限电流密度, 进一步提高电流密度必须加强氧气传递。

(4) 在 GDL 中, 局部多孔结构对速度、氧气和水蒸气、局部电流密度的分布具有很大影响。研究多孔介质内流动传质问题时, 仅仅考虑宏观参数如孔隙率、曲折度等并不能充分反映其中的真实情况, 有必要考虑局部多孔结构对流动传质的影响。

参 考 文 献

- [1] Li H, Tang Y H, Wang Z W, et al. A Review of Water Flooding Issues in the Proton Exchange Membrane Fuel Cell [J]. *J. Power Sources*, 2008, 167: 103-117
- [2] 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: 173-184
- [3] Kazim A, Liu H T, Forges P. Modelling of Performance of PEM Fuel Cells with Conventional and Integrated Flow Fields [J]. *J. Applied Electrochemistry*, 1999, 29: 1409-1416
- [4] Wang Z H, Wang C Y, Chen K S. Two-Phase Flow and Transport in the air Cathode of Proton Exchange Membrane Fuel Cell [J]. *J. Power Sources*, 2001, 9: 40-50
- [5] Pasaogullari U, Wang C Y. Liquid Water Transport in the Gas Diffusion Layer of Polymer Electrode Fuel Cells [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2004: 51: A399-A406
- [6] Natarajan D, Van Nguyen T. A Two-Dimensional, Two-Phase Multi-Component, Transient Model for the Cathode of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using Conventional Gas Distributors [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, 148: A1324-A1335

- [7] You L, Liu H. A Two-Phase Flow and Transport Model for the Cathode of PEM Fuel Cell [J]. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2002, 45: 2277-2287
- [8] Hu M, Gu A, Wang M, et al. Three Dimensional Two Phase Flow Mathematical Model of PEM Fuel Cell: Part I. Model Development [J]. *Energy Conv. Manage*, 2004, 45: 1861-1882
- [9] Feser J P, Prasad A K, Advani S G. Experimental Characterization of in-Plane Permeability of Gas Diffusion Layers [J]. *J. Power Sources*, 2006, 162: 1226-1231
- [10] Liang H, Cheng P. Lattice Boltzmann Simulations of Anisotropic Permeabilities in Carbon Paper Gas Diffusion Layer [J]. *J. Power Sources*, 2009, 186: 104-114
- [11] Sinha P K, Wang C Y. Liquid water Transport in a Mixed-Wet Gas Diffusion Layer of a Polymer Electrolyte Cell [J]. *Chemical Engineering Science*, 2008, 63: 1081-1091
- [12] Chen S Y, Doolen G D. Lattice Boltzmann Methode for Fluid Flows [J]. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 1998, 30: 329-364
- [13] Sinha P K, Mukherjee P P, Wang C Y. Impact of GDL Structure and Wettability on Water Management in Polymer Electrolyte Fuel Cells [J]. *J. Materials Chemistry*, 2007, 17: 3053-3272
- [14] Park J, Matsubara M, Li X. Application of Lattice Boltzmann Method to a Micro-Scale Flow Simulation in the Porous Electrode of a PEM Fuel Cell [J]. *J. Power Sources*, 2007, 173: 404-414
- [15] Park J, Li X. Multi-Phase Micro-Scale Flow Simulation in the Electrode of a PEM Fuel Cell by Lattice Boltzmann Method [J]. *J. Power Sources*, 2008, 178: 248-257
- [16] Koido T, Furusawa T, Moriyama K. An Approach to Modelling Two-Phase Transport in the Gas Diffusion Layer of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell [J]. *J. Power Sources*, 2008, 175: 127-136
- [17] Liang H, Cheng P. Lattice Boltzmann Simulation of Liquid Droplet Dynamic Behavior on a Hydrophobic Surface of a Gas Flow Channel [J]. *J. Power Sources*, 2009, 190: 435-446
- [18] Sullivan S P, Sani F M, Johns M L, et al. Simulation of Packed bed Reactors Using Lattice Boltzmann Methods [J]. *Chemical Engineering Science*, 2005, 60: 3405-3418
- [19] Secanell M, Carnes B, Suleman A, et al. Numerical Optimization of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Cathodes [J]. *J. Power Sources*, 2007, 52: 2668-2682
- [20] Um S, Wang C Y, Chen K S. Computational Fluid Dynamics Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147: 4485-4493
- [21] Parthasarathy A, Srinivasan S. Temperature Dependence of the Electrode Kinetics of Oxygen Reduction at the Platinum/Nafion® Interface—a Microelectrode Investigation [J]. *A. J. Appleby, J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139: 2530-2537
- [22] Mathias M, Roth J, Fleming J, et al. Diffusion Media Materials and Characterization [M]. *Handbook of Fuel Cells*, John Wiley & Sons, Ltd., New Yoke, 2003
- [23] Zou Q, He X. On Pressure and Velocity Boundary Conditions for the Lattice Boltzmann BGK Model [J]. *Phys. Fluids*, 1997, 9: 1591-1598
- [24] Martys N S, Chen H. Simulation of Multi-Component Fluids in Complex Three-Dimensional Geometries by the Lattice Boltzmann Method [J]. *Phys. Rev. E*, 1996, 53: 743