

研究论文

# PEMFC 气体通道表面润湿特性对气体扩散层中水分布的影响

陈 黎, 栾辉宝, 陶文铨

(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(筹), 陕西 西安 710049)

**摘要:** 采用格子 Boltzmann 方法 (LBM) 数值模拟研究了质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 中气体通道 (GC) 表面润湿特性对气体扩散层 (GDL) 中液态水分布和含量的影响, 从微观层次详细分析了液态水在 GDL-肋板 (land) 交界面处的传输过程。研究表明, 与亲水 GC 相比, 疏水 GC 增加了 GDL 中的液态水含量。由于 GDL 中的液态水对电池性能的影响很大, 在建立相关模型研究 PEMFC 中液态水分布时必须考虑 GC 表面润湿特性的影响。

**关键词:** 质子交换膜燃料电池; 气体扩散层; 气体通道; 表面润湿特性; 液态水

中图分类号: TK 124

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2011) S1-019-07

## Effects of gas channel wall wettability on liquid water distribution and transport in gas diffusion layer of proton exchange membrane fuel cell

CHEN Li, LUAN Huibao, TAO Wenquan

(Key Laboratory of Thermal Fluid Science and Engineering of MOE, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Shaanxi, China)

**Abstract:** Lattice Boltzmann method (LBM) is used to investigate the effects of gas channel (GC) wall wettability on liquid water distribution and content in gas diffusion layer (GDL) of a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). The effects of GC wall wettability are explored by simulating liquid water transport process in GDL and GC. Simulating results reveal that GC wall wettability significantly affects liquid water amount in GDL. Compared with hydrophobic GC, a hydrophilic GC leads to less liquid water accumulated in the GDL. A better understanding of the results is obtained by analyzing the pore-scale dynamic behaviors of liquid water with special attention given to that at the GDL-GC interface. The simulation results suggest that in future study of liquid water transport and distribution in the PEMFC, effects of GC wall wettability on liquid water distribution within the GDL should be considered.

**Key words:** proton exchange membrane fuel cell; gas diffusion layer; gas channel; wettability; liquid water

### 引 言

质子交换膜燃料电池 (proton exchange membrane fuel cell, 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和无

污染等优点, 是目前最有发展前景的清洁能源技术之一。水管理是提高 PEMFC 性能的关键问题之一<sup>[1]</sup>。发生在 PEMFC 中水淹现象堵塞了气体扩散层 (gas diffusion layer, GDL) 和催化层 (catalyst

2011-03-28 收到初稿, 2011-04-06 收到修改稿。

联系人: 陶文铨。第一作者: 陈黎 (1987-), 男, 博士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (50636050)。

Received date: 2011-03-28.

Corresponding author: Prof. TAO Wenquan, wqtao@mail.xjtu.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (50636050).

lager, CL) 中的孔隙, 阻碍了反应气体的传递。在 PEMFC 阴极中, CL 中电化学反应生成的水通过 GDL 到达气体通道 (GC), 因而 GDL 在水的传输过程中具有重要的作用<sup>[1]</sup>。

GDL 由碳纸或碳布制成, 是碳纤维构成的复杂多孔结构。众多学者采用不同的实验方法研究了液态水在 GDL 内部的微观运动过程和分布情况。Nam 等<sup>[2]</sup>采用环境扫描电子显微术 (ESEM) 观测了 GDL 中的液态水分布情况, 认为液态水在 GDL 中呈倒树状结构分布。Litster 等<sup>[3]</sup>采用荧光显微镜 (fluorescence microscopy) 观察了带有荧光粒子的水通过碳纸 GDL 的过程, 认为液态水在 GDL 中的传递机制为指进传输过程。文献 [4-5] 进一步指出液态水在 GDL 中的传输为动态的指进过程。

在数值模拟方面, 近年来越来越多的学者基于气体扩散层微观孔隙结构模拟研究液态水的传输过程和分布情况。采用孔隙网络模型, 文献 [6-7] 模拟了液态水浸入气体扩散层中的过程, 研究了进口速度和 GDL 混合润湿特性对液态水分布的影响。Lee 等<sup>[8]</sup>研究了不同气体扩散层结构参数对液态水分布的影响, 分析了不同液态水进口条件对水传输过程的影响。与基于简化抽象的 GDL 多孔结构进行研究的孔隙网络模型相比, 格子 Boltzmann 方法 (lattice Boltzmann method, LBM) 能够基于实际复杂 GDL 多孔结构进行数值计算。文献 [9] 采用 LBM 方法模拟了液滴在 GDL 多孔结构中的运动过程。文献 [6] 基于重建的三维 GDL 结构模拟了液态水的运动过程。Hao 等<sup>[10]</sup>也开展了类似的工作, 研究了 GDL 不同润湿对水传输和分布的影响。

诸多因素影响水在 GDL 中的传输过程, 包括电池运行参数以及 GDL 本身的结构参数如孔隙率、润湿特性与厚度等<sup>[3-8, 10-15]</sup>。近来, Turhan 等<sup>[16]</sup>采用中子成像技术实验研究发现, GC 表面的润湿特性对 GDL 中液态水分布和含量的影响很大。本文采用 LBM, 基于气体扩散层实际结构, 从孔隙角度研究 GC 表面润湿特性对 GDL 中液态水分布和含量的影响。

## 1 LBM 简介

LBM 由于物理图像清晰, 边界条件易于实施, 并行效率高等突出优点, 近来在诸多领域有了广泛

的应用<sup>[17]</sup>。在多相流动领域, 先后提出了着色模型<sup>[18]</sup>、伪势模型<sup>[19-21]</sup>和自由能模型<sup>[22]</sup>。本文采用 Shan 和 Chen 提出的伪势模型 (SC 模型)。在 SC 模型中, 通过一个伪势函数反映不同相间的引力或斥力。 $k$  相的演化方程如下

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

其中,  $f_i$  是粒子分布函数;  $f^{eq}$  为平衡态分布函数;  $\tau_k$  为松弛时间;  $\Delta t$  为时间步长;  $e_i$  为格子速度, 对本文采用的 D2Q9 模型, 其定义如下

$$e_i = \begin{cases} 0 & i=0 \\ \left( \cos\left[\frac{(i-1)\pi}{2}\right], \sin\left[\frac{(i-1)\pi}{2}\right] \right) & i=1, 2, 3, 4 \\ \sqrt{2} \left( \cos\left[\frac{(i-5)\pi}{2} + \frac{\pi}{4}\right], \sin\left[\frac{(i-5)\pi}{2} + \frac{\pi}{4}\right] \right) & i=5, 6, 7, 8 \end{cases} \quad (2)$$

平衡态粒子分布函数  $f_i^{k,eq}(x, t)$  由式 (3) 给定

$$f_i^{k,eq} = \omega_i \rho_k \left[ 1 + \frac{e_i u_k^{eq}}{(c_s)^2} + \frac{(e_i u_k^{eq})^2}{2(c_s)^4} - \frac{(e_i u_k^{eq})^2}{2(c_s)^2} \right] \quad (3)$$

其中,  $\omega_0 = 4/9$ ,  $\omega_{1-4} = 1/9$ ,  $\omega_{5-8} = 1/36$ 。音速  $c_s$  取值为  $c_s = c/3^{1/2}$ ,  $c = \Delta x/\Delta t$ 。流体的密度  $\rho$  和速度  $u$  由式 (4)、式 (5) 确定

$$\rho_k = \sum_i f_i^k \quad (4)$$

$$\rho_k u_k = \sum_i f_i^k e_i \quad (5)$$

式 (3) 中的  $u_k^{eq}$  由式 (6) 给定

$$u_k^{eq} = u' + \frac{\tau_k F_k}{\rho_k} \quad (6)$$

其中,  $u'$  为混合物的整体速度

$$u' = \frac{\sum_k \rho_k u_k / \tau_k}{\sum_k \rho_k / \tau_k} \quad (7)$$

其中,  $F_k$  表示作用于  $k$  组分上的所有外力项, 包括流体相互间的表面张力、流体和固体壁面间的作用力以及体积力。作用于  $k$  组分上的流体之间的表面张力为<sup>[19-20]</sup>

$$F_c^k = -\psi_k(\rho_k(x)) \sum_{x'} \sum_{\bar{k}} G_{k\bar{k}}(x, x') \psi_{\bar{k}}(\rho_{\bar{k}}(x')) (x' - x) \quad (8)$$

本文中有有效密度为  $\psi_k(\rho_k) = 1 - \exp(-\rho_k)$ 。如果仅考虑相邻和次相邻 8 个格点之间的相互作用力, 则  $G$  取值为

$$G_{k\bar{k}}(x, x') = \begin{cases} 4g & |x - x'| = 1 \\ g & |x - x'| = \sqrt{2} \\ 0 & |x - x'| = 0 \end{cases} \quad (9)$$

通过调整  $g$  可以调整不同组分之间的表面张力大小。组分  $k$  和固体之间的相互作用力为

$$F_a^k = -\psi_k(\rho_k(x)) \sum_{x'} W(x, x') s(x') (x' - x) \quad (10)$$

$$W(x, x') = \begin{cases} 4\omega & |x - x'| = 1 \\ \omega & |x - x'| = \sqrt{2} \\ 0 & |x - x'| = 0 \end{cases} \quad (11)$$

其中,  $s=0$  表示流体,  $s=1$  表示固体。 $\omega$  表征了流体和固体壁面之间相互作用力的大小。改变  $\omega$  可以改变流体和固体之间的润湿性。

## 2 物理和数学模型

如图 1(a) 所示, 计算区域包括 GDL、GC 以及 GC 中的肋 (land), GDL 内黑色不均匀小固体块代表碳纤维。GDL 多孔结构通过三维重建 GDL [图 1(b)] 获得, 其为 3D 结构的一个横截面。计算区域尺寸为  $800 \mu\text{m} \times 690 \mu\text{m}$ , GDL 的高度为  $190 \mu\text{m}$ , 肋板的高度为  $500 \mu\text{m}$ 。本文研究 GC 表面亲疏水性对 GDL 中液态水传递和分布的影响。左右边界采用周期性边界条件。对计算区域中所有固体边界采用无滑移边界条件。液态水从计算区

域下表面  $x=350 \sim 450 \mu\text{m}$  处进入 GDL。在 GDL 中, 液态水的传输机理为毛细指进<sup>[23]</sup>, 与其他力如黏性力、重力相比, 表面张力占主导地位。因而采用 SC 模型模拟时, 将液态水和空气的密度和黏度设为相同<sup>[6,23]</sup>。在 GC 中, 本文仅考虑液态水的初始成长阶段, 并不考虑液态水在来自 GC 上游空气吹动下的运动过程, 因而同样将液态水和空气的密度和黏度设为相同。从而在 LBM 中, 在整个计算区域将与液态水和空气黏度相关的松弛时间均设为 1。在 LBM 中, 通过速度边界条件获得宏观给定的速度<sup>[24]</sup>。通过反弹边界条件获得宏观的无滑移边界条件<sup>[25]</sup>。

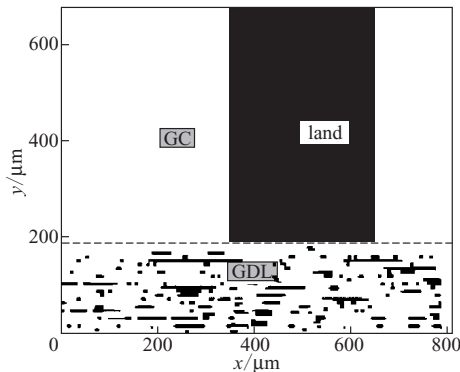
在采用 SC 模型进行模拟时, 需要确定式 (9) 和式 (11) 中的  $g$  和  $\omega$ 。本文通过模拟文献中常用的两个算例<sup>[26]</sup>, 即无限大空间中静止气泡模拟和接触角模拟, 获得了  $g$  和  $\omega$ 。在本文的模拟中,  $g$  取为 0.5。对计算区域中的疏水表面,  $\omega$  取为 0.08, 对应的接触角为  $140^\circ$ ; 对亲水表面,  $\omega$  取为 -0.09, 对应的接触角为  $60^\circ$ 。关于这两个算例的具体模拟过程可见文献 [27]。

初始时刻, 除液态水进口区, 计算区域中空气密度为 2.0。在液态水进口区域, 空气密度为  $1.0 \times 10^{-5}$ 。液态水密度在进口区为 2.0, 其他区域为  $1.0 \times 10^{-5}$ 。在所用固体区域, 液态水和气体的密度为 0。液态水给定进口速度为  $8 \times 10^{-5} \delta x / \delta t$  (格子单位), 对应的毛细数  $Ca$  ( $Ca = \mu u / \sigma$ , 黏性力和表面张力之比) 为  $4 \times 10^{-5}$ , 稍微大于 PEMFC 工作时 GDL 中的  $Ca$  ( $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-8}$ )<sup>[23]</sup>。本文分别模拟了液态水进口速度为  $8 \times 10^{-5} \delta x / \delta t$ 、 $8 \times 10^{-6} \delta x / \delta t$  和  $8 \times 10^{-7} \delta x / \delta t$  时液态水在 GDL 中的运动过程, 获得了几乎相同的液态水分布。基于稍微较大的  $Ca$  进行模拟不会影响计算结果。由于 LBM 计算过程缓慢, 为了节省计算资源, 最后取液态水进口速度为  $8 \times 10^{-5} \delta x / \delta t$ 。

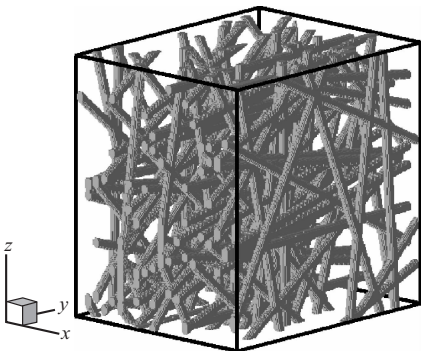
## 3 结果和讨论

图 2 和图 3 给出了液态水在 GDL 以及亲水 GC 和疏水 GC 中的运动过程。可以看出, 液态水在 GDL 中优先选择通过孔隙较大的孔, 符合毛细指进的典型特征<sup>[23]</sup>。在 GC 中, 液态水在亲水肋表面形成液膜, 在疏水肋表面形成液滴, 本文的数值模拟结果与文献 [16] 中的实验结果符合很好。

图 4 给出了  $y$  方向液态水饱和度随时间的变化



(a) 2D computational domain



(b) 3D reconstructed structure of GDL

图 1 计算区域示意图

Fig. 1 Schematic diagram of computational domain

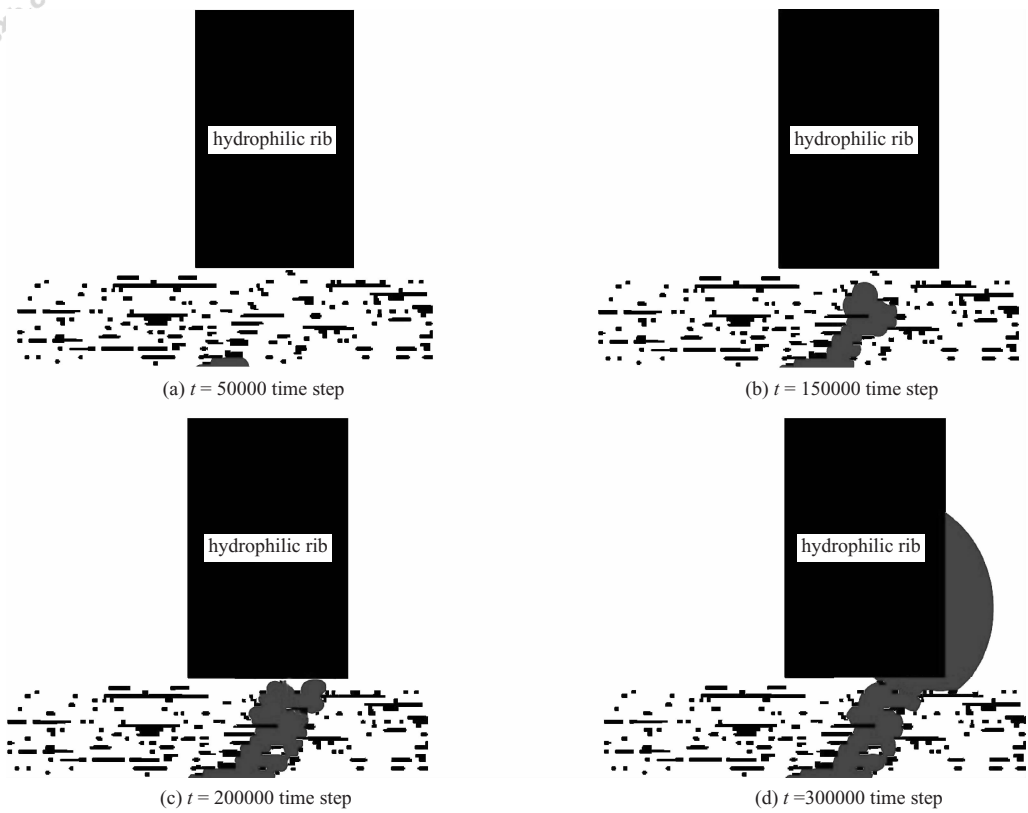


图 2 液态水在 GDL 和亲水 GC 中的传递过程

Fig. 2 Liquid water transport process in GDL and hydrophilic GC

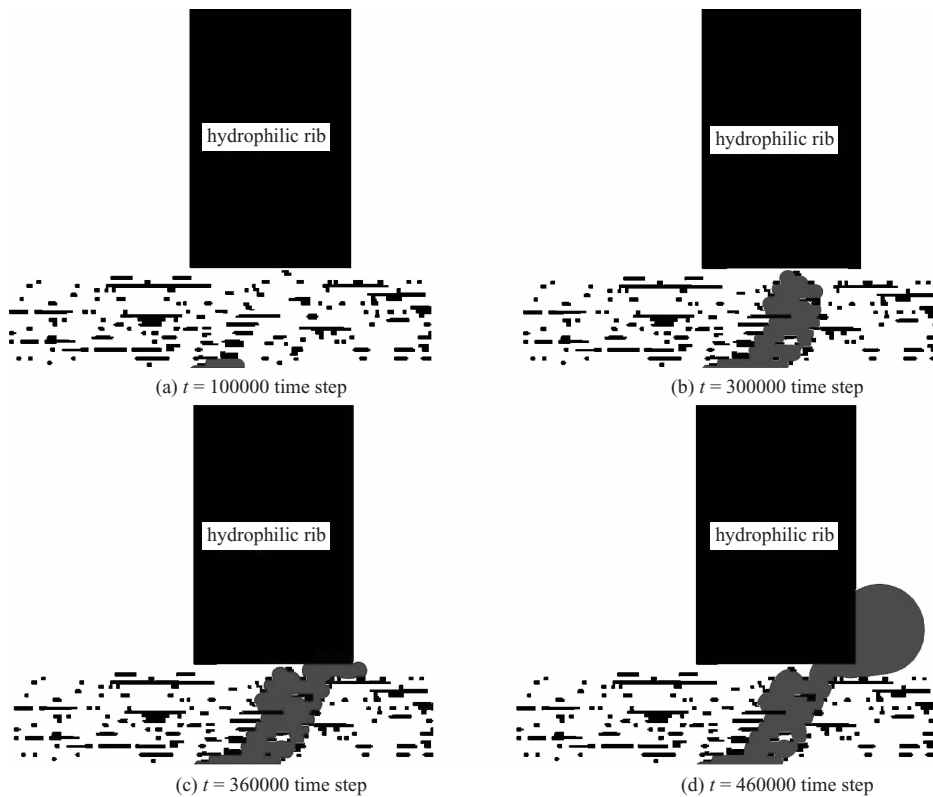


图 3 液态水在 GDL 和疏水 GC 中的传递过程

Fig. 3 Liquid water transport process in GDL and hydrophobic GC

曲线。在图 4(a) 中，液态水到达亲水 GC 后，液态水在 GDL 中的分布保持不变。然而，在图 4(b) 中，液态水到达疏水 GC 后，液态水在 GDL 中含量有所减小。这是由液态水在 GDL-land 界面处不同的传输过程导致的。为了更加清楚地说明液态水在 GDL-land 界面处的传输过程，根据液态水在图 2 和图 3 中的运动过程，本文绘制了液态水在 GDL 和 GC 中运动过程和分布的示意图，如图 5 所示。对亲水 GC 而言，液态水到达 GDL-亲水 land 界面处时，液态水沿着亲水 land 下表面运动到达 GC 中形成液膜 [图 5(a)]，并不改变液态水在 GDL 中的分布。然而，对疏水 GC 而言，当液态水到达 GDL-疏水 land 界面时，液态水依旧遵循毛细指进的传输机制，液态水优先通过孔隙较大的区域。由于 GDL-land 界面处孔隙较小，液态水会浸入 GDL 内部孔隙较大的孔，导致 GDL 中水含量增加，如图 5(b) 所示。当液态水到达 GC 中后，由于 GC 可以看作孔隙很大的区域，同时由于

液态水在 GDL 中动态相连接分布<sup>[4]</sup>，在 GDL 中的一些液态水头会撤退 [如图 5(b)、(c) 所示]，导致 GDL 的水含量开始减小。需要注意的是，为了避免漏气以及减小各组件间接触电阻，PEMFC 各组件间被压得很紧，经常会导致 GDL-land 附近的孔隙与 GDL 内部孔隙相比较小的情况<sup>[28]</sup>。

从前文分析可知，疏水 GC 会增加 GDL 中的水含量。图 6 比较了疏水 GC 和亲水 GC 下 GDL 中液态水的含量。图 6(a) 对应的时刻为液态水刚刚进入 GC 时。图 6(b) 对应的时刻是液态水到达 GC 中并已形成液滴和液膜。可以看出，疏水 GC 下 GDL 的水含量多于亲水 GC 下 GDL 中的水含量，这和文献 [16] 中的实验结果相吻合。然而在文献 [16] 中，并没有详细解释产生该现象的原因。本文通过数值模拟，从微观层次清楚地解释了疏水 GC 下 GDL 的水含量多于亲水 GC 下 GDL 中的水含量的原因。本文和文献 [16] 中的研究表明，GDL-GC 表面的润湿特性对 GDL 中液态水含量有一定的影响。

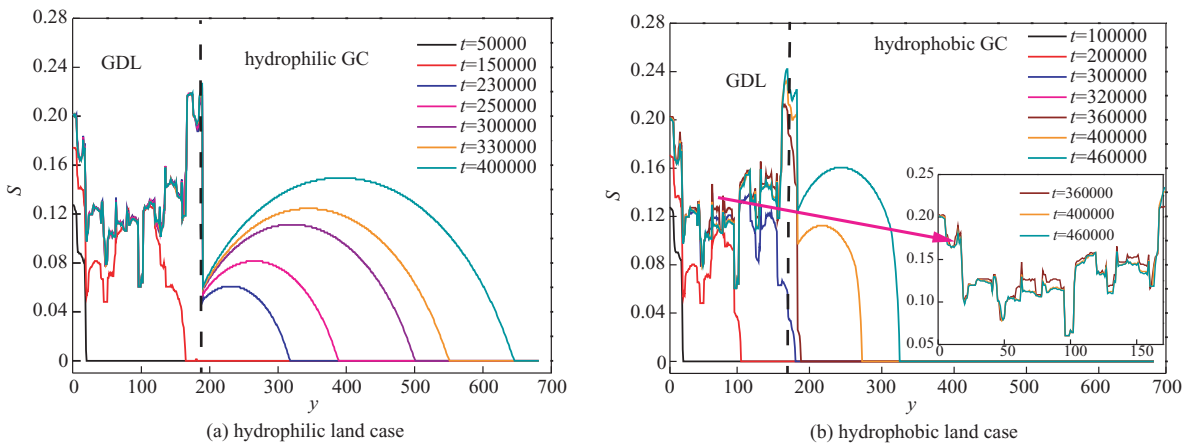


图 4 液态水饱和度沿 y 方向随时间的变化曲线

Fig. 4 Time evolution of liquid water saturation distribution along y direction

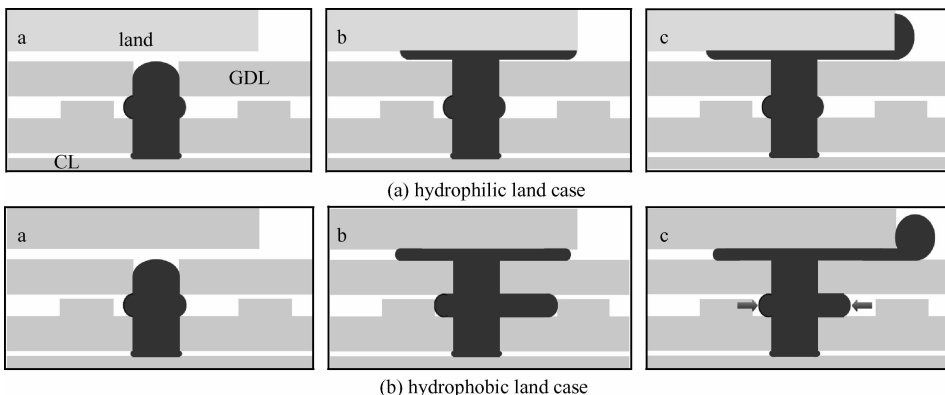
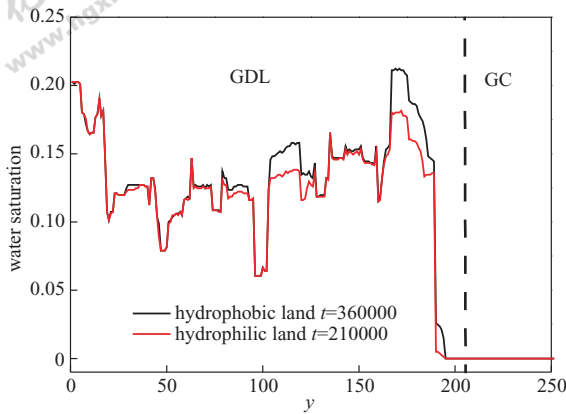
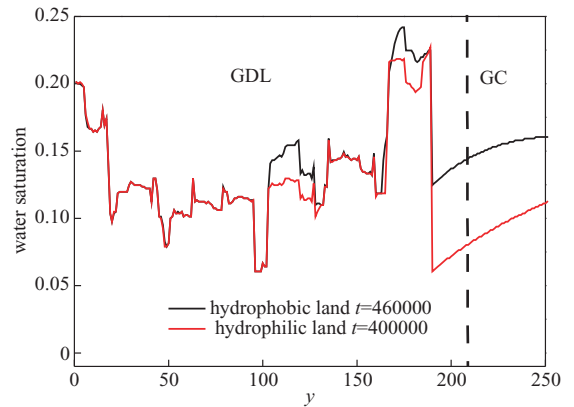


图 5 液态水在 GDL 和 GC 中运动示意

Fig. 5 Schematic diagram of effects of GDL-land interface wettabilities on liquid water transport within GDL



(a) time when liquid water arrives at land bottom surface



(b) time when liquid water has transported in channel for a long time

图 6 疏水 GDL 和亲水 GDL 情况下 GDL 中液态水含量比较

Fig. 6 Comparison of water saturation profile in GDL along y direction in hydrophilic and hydrophobic GDL

从减少 GDL 中水含量、提高反应气体传输速率的角度，建议将 GC 表面处理为亲水表面。此外，在建立相关物理模型研究 PEMFC 中液态水的分布时必须考虑 GC 表面润湿特性对 GDL 中水含量的影响。

#### 4 结 论

本文采用格子多相流模型 SC 模型数值模拟研究了 PEMFC 中 GC 表面润湿特性对 GDL 中液态水传递和分布的影响。通过重建的三维 GDL 结构，获得了二维 GDL 计算区域。研究表明，液态水在 GDL 中的传输机制为毛细指进。液态水在亲水 GC 和疏水 GC 中分别形成液膜和液滴。GC 表面润湿特性对 GDL 中的水含量有一定的影响。疏水 GC 下 GDL 的水含量多于亲水 GC 下 GDL 中的水含量。从减少 GDL 中水含量、提高反应气体传输速率的角度，基于本文的研究结果，建议将 GC 表面处理为亲水表面。此外，在建立相关物理模型研究 PEMFC 中液态水的分布时有必要考虑 GC 表面润湿特性对 GDL 中水含量的影响。

#### References

[1] Li H, Tang Y, Wang Z, *et al.* A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, **178**: 103-117

[2] Nam J H, 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**: 4595-4611

[3] Litster S, Sinton D, Djilali N. *Ex situ* visualization of liquid water transport in PEM fuel cell gas diffusion layers [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, **154**: 95-105

[4] Bazylak A, Sinton D, Djilali N. Dynamic water transport and droplet emergence in PEMFC gas diffusion layers [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, **176**: 240-246

[5] Gao B, Steenhuis T S, Zevi Y, *et al.* Visualization of unstable water flow in a fuel cell gas diffusion layer [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, **190**: 493-498

[6] Mukherjee P P, Wang C Y, Kang Q. Mesoscopic modeling of two-phase behavior and flooding phenomena in polymer electrolyte fuel cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, **54**: 6861-6875

[7] Sinha P K, Wang C Y. Liquid water transport in a mixed-wet gas diffusion layer of a polymer electrolyte fuel cell [J]. *Chemical Engineering Science*, 2008, **63**: 1081-1091

[8] Lee K J, Nam J H, Kim C J. Pore-network analysis of two-phase water transport in gas diffusion layers of polymer electrolyte membrane fuel cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, **54**: 1166-1176

[9] Park J, Li X. Multi-phase micro-scale flow simulation in the electrodes of a PEM fuel cell by lattice Boltzmann method [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, **178**: 248-257

[10] Hao L, Cheng P. Lattice Boltzmann simulations of water transport in gas diffusion layer of a polymer electrolyte membrane fuel cell [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**: 3870-3881

[11] Bazylak A, Heinrich J, Djilali N, *et al.* Liquid water transport between graphite paper and a solid surface [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, **185**: 1147-1153

[12] Wang Z H, Wang C Y, Chen K S. Two-phase flow and transport in the air cathode of proton exchange membrane fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2001, **94**: 40-50

[13] You L, Liu H. A two-phase flow and transport model for the cathode of PEM fuel cells [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2002, **45**: 2277-2287

[14] Berning T, Djilali N. A 3D, multiphase, multicomponent model of the cathode and anode of a PEM fuel cell [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, **150**: A1589-A1598

[15] Gurau V, Mann J A, Zawodzinski T A. Two-phase transport in PEM fuel cell cathodes [J]. *Journal of Fuel Cell Science*

- and Technology, 2008, **5**: 021009
- [16] Turhan A, Kim S, Hatzell M, *et al.* Impact of channel wall hydrophobicity on through-plane water distribution and flooding behavior in a polymer electrolyte fuel cell [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, **55**: 2734-2745
- [17] Chen S Y, Doolen G D. Lattice Boltzmann method for fluid flows [J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 1998, **30**: 329-364
- [18] Gunstensen A K, Rothman D H, Zaleski S, *et al.* Lattice Boltzmann model of immiscible fluids [J]. *Physical Review A*, 1991, **43**: 4320-4327
- [19] Shan X, Chen H. Lattice Boltzmann model for simulating flows with multiple phases and components [J]. *Phys. Rev. E*, 1993, **47**: 1815-1819
- [20] Shan X, Doolen G. Multicomponent lattice-Boltzmann model with interparticle interaction [J]. *Journal of Statistical Physics*, 1995, **81**: 379-393
- [21] Shan X, Chen H. Diffusion in a multicomponent lattice Boltzmann equation model [J]. *Phys. Rev. E*, 1996, **47**: 3614-3620
- [22] Swift M R, Orlandini E, Osborn W R, *et al.* Lattice Boltzmann simulations of liquid-gas and binary fluid systems [J]. *Physical Review E*, 1996, **54**: 5041-5042
- [23] Puneet K Sinha, Mukherjee P P, Wang C Y. Impact of GDL structure and wettability on water management in polymer electrolyte fuel cells [J]. *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**: 3089-3103
- [24] Zou Q S, He X Y. On pressure and velocity boundary condition for lattice Boltzmann BGK model [J]. *Physics of Fluids*, 1997, **9**: 1591-1598
- [25] Ziegler D P. Boundary conditions for lattice Boltzmann simulations [J]. *Journal of Statistical Physics*, 1993, **71**: 1171-1177
- [26] Huang H, Thorne D T, Schaap M G, *et al.* Proposed approximation for contact angles in Shan-and-Chen-type multicomponent multiphase lattice Boltzmann models [J]. *Physical Review E*, 2007, **76**: 066701
- [27] Chen L, Luan H B, Tao W Q. Liquid water dynamic behaviors in the GDL and GC of PEMFCS using lattice Boltzmann method [J]. *Frontiers in Heat and Mass Transfer*, 2010, **1**: 1-11
- [28] Roshandel R, Farhanieh B, Saievar-Iranizad E. The effects of porosity distribution variation on PEM fuel cell performance [J]. *Renewable Energy*, 2005, **30**: 1557-1572