

PEMFC 气体扩散层内各向异性传递 过程数值模拟

曹涛锋 林 鸿 何雅玲 陶文铨

(热流科学与工程教育部重点实验室, 西安交通大学能源与动力工程学院, 陕西 西安 710049)

摘 要 质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 气体扩散层 (GDL) 具有各向异性属性, 常规数值模拟对 GDL 采取均匀模型, 忽略了各向异性传递过程对 PEMFC 性能的影响。本文发展了一个三维非等温单相模型, 在 GDL 平面内和 GDL 厚度方向采用不同的传递系数, 模拟了各向异性传递系数对 PEMFC 整体和局部性能的影响。在本文计算条件下, GDL 各向异性性和均匀模型模拟得到的电池极化曲线几乎完全相同, 但电池电流密度分布和温度分布等局部特性存在很大差异。该结果进一步证明了不能单独用极化曲线来验证电池数学模型的正确性。

关键词 质子交换膜燃料电池; 数值模拟; 气体扩散层; 各向异性; 传递过程

中图分类号: TK121 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-231X(2012)06-1051-05

Numerical Investigation of the Anisotropic Transport Process Within PEM Fuel Cell

CAO Tao-Feng LIN Hong HE Ya-Ling TAO Wen-Quan

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

Abstract The gas diffusion layer (GDL) of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) exhibits strong structural anisotropy in through-plane and in-plane direction. However, the GDL has usually been simplified as a homogeneous porous structure in numerical modeling, and the anisotropic property of GDL is ignored. In this paper, a three dimensional, non-isothermal, single-phase model with different transport coefficients in through-plane and in-plane direction of the GDL is developed to investigate the effects of anisotropic transport characteristics of GDL on cell performance. From the results, it is found that although the overall cell performance is similar, local distributions, such as local current density and temperature, from the two models are significantly different. The results prove that only the polarization curve is not enough to verify the correctness of a simulation model.

Key words proton membrane fuel cell; numerical simulation; gas diffusion layer; anisotropic; transport process

0 前 言

近年来, 随着各国研究者的不断努力, 质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 整体性能有了很大提高, 但是, 其商业化仍然面临着成本高和稳定性差两大困难。为了进一步降低 PEMFC 成本并提高其稳定性, 必须深入理解其多孔电极中发生的各种物理化学过程。PEMFC 多孔电极由气体扩散层 (GDL) 和催化层组成, GDL 是反应气体和产物水的输运通道, 同时也是电荷和热量的传递通道, 其内部发生着复杂的耦合传热传质和相变过程。GDL 一般由碳纸制成, 其结构具有明显的各向异性特点。然

而, 文献中的大多数计算模型对 GDL 采用了均匀模型^[1-7], 在各个方向采用相同的传递系数。只有少数文献 [8]~[11] 研究了 GDL 的各向异性特性对 PEMFC 性能的影响。Zhou 和 Liu^[8] 利用数值模拟研究了 GDL 厚度方向和平面方向电导率不同时对电池整体和局部性能的影响。Pasaogullari^[9] 等利用二维模型研究了各向异性 GDL 对热量和水传递过程的影响。Pharoah^[10] 等发展了二维单相模型, 并用此模型研究了各向异性 GDL 对局部电流密度和电池整体性能的影响。He^[11] 等利用三维数值模型,

收稿日期: 2011-12-24; 修订日期: 2012-05-10

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (No.51136004; No.50636050)

作者简介: 曹涛锋 (1987-), 男, 博士研究生, 主要从事质子交换膜燃料电池方面的数值模拟与实验研究工作。

研究了 GDL 各向异性导热系数对电池温度分布和液态水排出的影响。

由以上分析可见,有必要对 GDL 内发生的传递现象进行进一步的研究。本文利用三维单相模型,研究了 GDL 内各向异性电导率、导热系数以及质量扩散系数对电池整体性能和局部特性的影响。

1 计算模型

本文在 Liu^[12], Min^[13,14] 等人提出的三维稳态非等温计算模型的基础上发展了各向异性 GDL 单相模型。模型中假设气体为理想气体,气体流动为层流流动,忽略电池内部不同组件间的接触电阻和热阻;只考虑由浓度差引起的扩散,不考虑组分的压力扩散与热扩散。计算区域为平行流场典型单元。模型控制方程包括质量、动量、组分、电荷及能量守恒方程,数学表达式如下^[13,14],

质量守恒方程

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}_g) = S_m \quad (1)$$

动量守恒方程

$$\frac{1}{\varepsilon^2} \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}_g \mathbf{u}_g) = -\nabla p + \frac{1}{\varepsilon} \nabla \cdot (\mu_g \nabla \mathbf{u}_g) + S_u \quad (2)$$

组分守恒方程

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}_g \omega_k) = \nabla \cdot (\rho D_{k,\text{eff}} \nabla \omega_k) + S_k \quad (3)$$

各向异性模型中, GDL 内 D_k^{eff} 表达式如下^[8]:

$$D_k^{\text{eff}} = D_k^0 \varepsilon \left(\frac{\varepsilon - 0.11}{1 - 0.11} \right)^\alpha \quad (4)$$

式中, α 在 GDL 平面方向取 0.521, GDL 厚度方向取 0.785^[10]。均匀模型时, GDL 内 D_k^{eff} 表达式为:

$$D_k^{\text{eff}} = D_k^0 \varepsilon^{1.5} \quad (5)$$

两种模型气体通道和催化层内的 D_k^{eff} 由式 (5) 计算。对于水蒸气, 本文的模型中假设阴极电化学反应所生成的水直接溶进催化层中的膜相, 并考虑了膜相水分和水蒸气之间的传递, 催化层中 S_w 的表达式见表 1。

能量守恒方程

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}_g T) = \nabla \cdot (k_{\text{eff}} \nabla T) + S_T \quad (6)$$

各向异性模型时, GDL 内 $k_{s,\text{in}}$ 和 $k_{s,\text{th}}$ 取不同数值, 详见表 2, 均匀 GDL 模型以 $k_{s,\text{th}}$ 值计算。

电荷守恒方程

$$\nabla \cdot (\sigma_s \nabla \varphi_s) + S_{\varphi,s} = 0 \quad (7)$$

$$\nabla \cdot (\sigma_m \nabla \varphi_m) + S_{\varphi,m} = 0 \quad (8)$$

各向异性模型时, GDL 内 $\sigma_{s,\text{in}} = 10\sigma_{s,\text{th}}$, 具体数值见表 2, 均匀 GDL 模型以 $\sigma_{s,\text{th}}$ 值计算。式 (7)、(8) 中, φ_s 、 φ_m 代表固相和膜相电势, 源项见表 1。源项中的电化学反应速率由团聚块模型修正后的 Butler-Volmer 方程计算, 如下式所示:

$$i_a = \theta A_s i_{a,\text{ref}} \left(\frac{C_h}{C_{h,\text{ref}}} \right)^{1/2} \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_a n_a F}{RT} \eta_a \right] - \exp \left[-\frac{(1 - \alpha_a) n_a F}{RT} \eta_a \right] \right\} \quad (9)$$

$$i_c = \theta A_s i_{c,\text{ref}} \frac{C_o}{C_{o,\text{ref}}} \left\{ \exp \left[-\frac{\alpha_c n_c F}{RT} \eta_c \right] - \exp \left[\frac{(1 - \alpha_c) n_c F}{RT} \eta_c \right] \right\} \quad (10)$$

表 1 控制方程在不同区域源项

Table 1 Source terms in different computational domain

控制方程	气体通道	扩散层	催化剂层	膜
质量守恒方程	$S_m = 0$	$S_m = 0$	阳极: $S_m = S_h$, 阴极: $S_m = S_o + S_w - S_{v,d}$	$S_m = 0$
动量守恒方程	$S_u = 0$	$S_u = -\frac{\mu_g}{K K_{rg}} \mathbf{u}_g$	$S_u = -\frac{\mu_g}{K K_{rg}} \mathbf{u}_g$	$S_u = 0$
组分守恒方程				
O ₂	$S_o = 0$	$S_o = 0$	$S_o = -(i_c/4F) M_o$	$S_o = 0$
H ₂	$S_h = 0$	$S_h = 0$	$S_h = -(i_a/2F) M_h$	$S_h = 0$
水蒸气	$S_w = 0$	$S_w = 0$	$S_w = S_d$	$S_w = 0$
电势方程				
固相	$S_{\varphi,s} = 0$	$S_{\varphi,s} = 0$	$S_{\varphi,s} = -i$	$S_{\varphi,s} = 0$
膜相	$S_{\varphi,m} = 0$	$S_{\varphi,m} = 0$	$S_{\varphi,m} = i$	$S_{\varphi,m} = 0$
能量守恒方程	$S_T = 0$	$S_T = 0$	$S_T = i \left(\eta + T \frac{dE}{dT} \right) + \frac{I^2}{\kappa_m}$	$S_T = \frac{I^2}{\kappa_m}$

表 2 主要模型参数
Table 2 Key model parameters

参数	符号	单位	值
流道进口反应气体温度	T_{in}	K	353
阳极/阴极侧压力	p_a/p_c	Pa	103125/103125
阳极/阴极反应气体的化学计量比	ζ_a/ζ_c		3/3
入口氢气/空气相对湿度	RH_a/RH_c		100%/20%
传递系数	α_a, α_c		0.5, 1.5
GDL 厚度/平面方向电导率	σ_{th}/σ_{in}	$S \cdot m^{-1}$	500/5000
集流板电导率	σ_{cc}	$S \cdot m^{-1}$	20000
集流板导热系数	k_{cc}	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	150
GDL 厚度/平面方向导热系数	k_{th}/k_{in}	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	1.7/21
质子交换膜膜导热系数	k_{im}	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	0.95

式中, η_a 和 η_c 分别代表阳极和阴极过电位, 分别由式 (11)、(12) 计算。

$$\eta_a = \varphi_s - \varphi_m \quad (11)$$

$$\eta_c = \varphi_s - \varphi_m - V_{oc} \quad (12)$$

膜相水分的传递方程

$$\nabla \cdot (D_w \nabla c_w) - \nabla \cdot \left(n_d \frac{I}{F} \right) = S_d \quad (13)$$

考虑膜相和气体之间的水分传递, 催化层中的源项表达式为:

$$S_d = \begin{cases} S_{vd} = \gamma_a \frac{\rho_m}{EW} (\lambda_e - \lambda) \\ S_w + S_{ld} = \frac{i_c}{2F} + \gamma_d \frac{\rho_m}{EW} (\lambda_e - \lambda) \end{cases} \quad (14)$$

式中, γ_a, γ_d 质子交换膜对水蒸气的吸附和脱附系数, 文中取为常数。

2 边界条件和数值方法

对速度和组分方程: 进口边界给定速度和浓度。出口边界为充分发展条件, 左右边界采用对称性边界。上下边界, 各方向的分速度为零, 而对传质方程是不可渗透条件。进口速度为:

$$u_{k,in} = \zeta_k \frac{I_{av}}{n_k F} A_m \frac{RT_{in}}{p_{in}} \frac{1}{w_{k,in}} \frac{1}{A_{ch}} \quad (15)$$

对能量方程: 进口以及上下边界给定温度值, 出口边界为充分发展条件, 左右边界采用对称边界。

对电势方程: 出口边界为充分发展条件, 左右边界采用对称边界, 上下边界给定电压值, 其值为

$$\varphi_{s,a} = 0, \varphi_{s,c} = V_{cell} \quad (16)$$

本文采用有限容积法对上述控制方程进行离散, 用 SIMPLE 算法处理速度与压力的耦合。计算中采

用的网格为 $32 \times 22 \times 40$, 与文献 [13] 所用网格数相同, 模型几何参数见文献 [12],[13]。

3 结果和讨论

3.1 电池整体性能比较

计算得到的电池极化曲线如图 1 所示, 在整个范围内, 各向异性 GDL 模型和均匀 GDL 模型计算得到的电池极化曲线符合良好。电流密度较小时, 电池电压损失主要为活化损失, GDL 内的运输过程对活化损失没有影响, 两种情况下的电池极化曲线几乎完全相同; 在中等电流密度下, 各向异性 GDL 性能略高于均匀 GDL 电池性能; 这是因为, 此时电池电压损失主要为欧姆极化, 而本文中各向异性 GDL 平均电导率略高于均匀 GDL 模型, 使得各向异性模型欧姆损失略小与均匀模型。在大电流密度下, 均匀 GDL 电池性能略高于各向异性 GDL 电池性能。这是因为, 大电流时浓差极化处于主导地位, 由式 (4) 和式 (5) 可知, 本文中各向异性 GDL 组分扩散系数略低于均匀 GDL, 使得各向异性模型 GDL 内传质阻力略高与均匀模型。

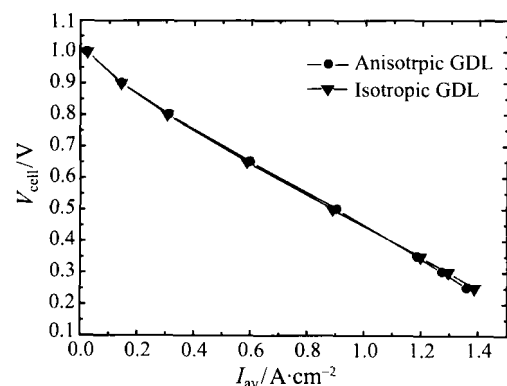


图 1 电池极化曲线
Fig. 1 Polarization curve

3.2 电池局部性能比较

本文以电池电压为 0.5 V 时为例,详细比较了各向异性 GDL 和均匀 GDL 局部电流密度分布和局部温度分布特点。

3.2.1 电流密度分布 计算得到的电池电流密度分布如图 3 所示,氧气浓度分布如图 4 所示,阴极过电位分布如图 5 所示。由式 (10) 可以发现,局部电流密度由气体浓度和过电位综合决定。由图 3、4、5 可见,GDL 为均匀模型时,气体通道下电流密度低于集流板下电流密度,由于肋板的影响,气体通道下的氧气浓度高于集流板下的氧气浓度,另外,集流板下过电位高于气体通道下过电位。可以发现,此时电流密度分布与过电位分布比较相近,说明,均匀 GDL

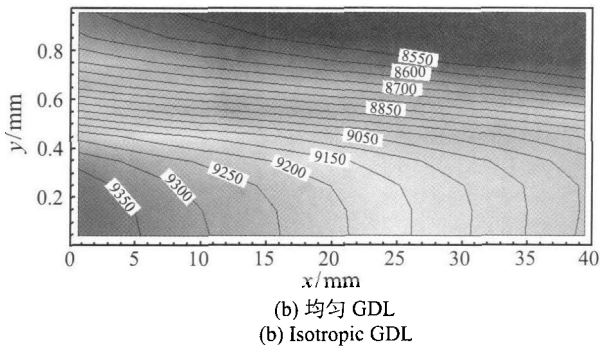
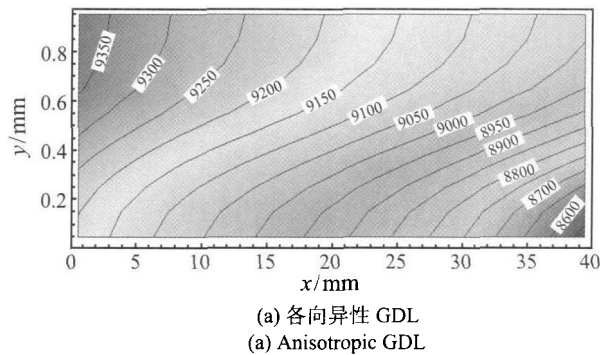


图 3 电流密度 ($A \cdot m^{-2}$) 分布
Fig. 3 Distribution of current density ($A \cdot m^{-2}$)

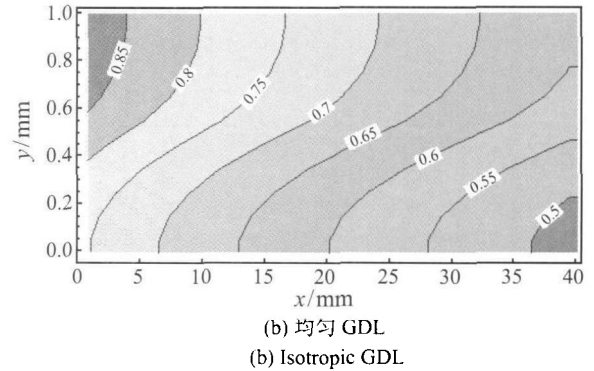
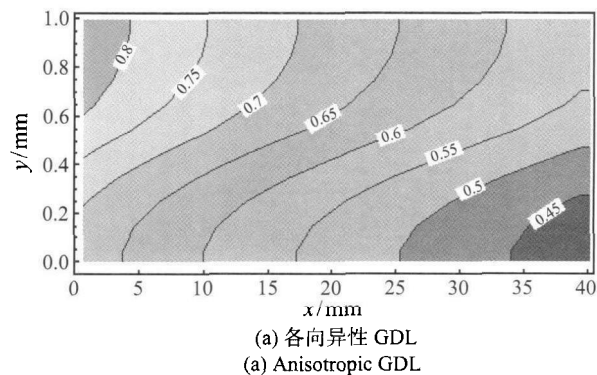


图 4 $z=8.241 \times 10^{-4}$ 处氧气质量分数分布
Fig. 4 Distribution of oxygen mass fraction at $z=8.241 \times 10^{-4}$

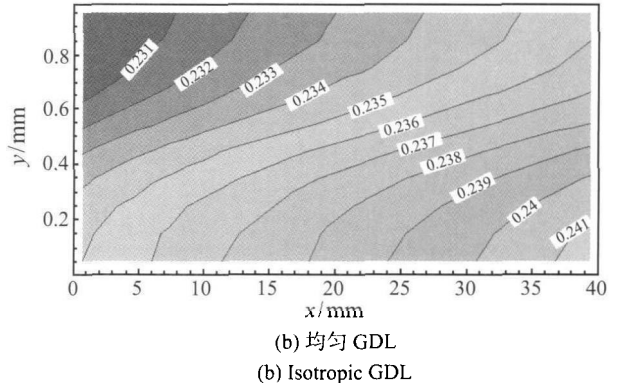
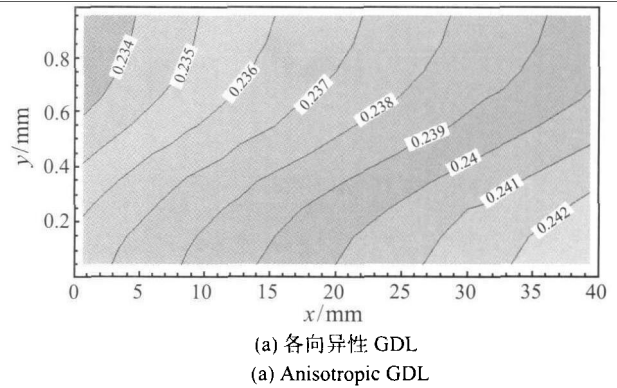


图 5 $z=1.9283 \times 10^{-5}$ 处阴极催化层过电位 (V) 分布
Fig. 5 Distribution of over-potential at $z=8.241 \times 10^{-4}$

时局部电流密度主要受过电位分布影响。GDL 为各向异性时,电流密度分布与各向同性时截然相反,表现为气体通道下高于集流板下。比较氧气浓度分布和过电位分布可知,GDL 为各向异性时,电流密度分布与氧气浓度相近,说明此时电流密度受氧气浓度影响较大。

3.2.2 温度分布比较 阴极扩散层内, $x=0.02$ 截面处温度分布如图 6 所示。各向异性 GDL 内温度分布均匀性好于均匀模型,且最高温度略低于均匀模型;

两种情况下, 气体通道下温度均高于集流板下温度。这是因为, 催化层中产生的热量主要以导热方式传递到集流板处, 再向电池外散热, 本文中, 各向异性 GDL 平面内导热系数为厚度方向导热系数 10 倍以上, 有利于催化层内热量的散出。

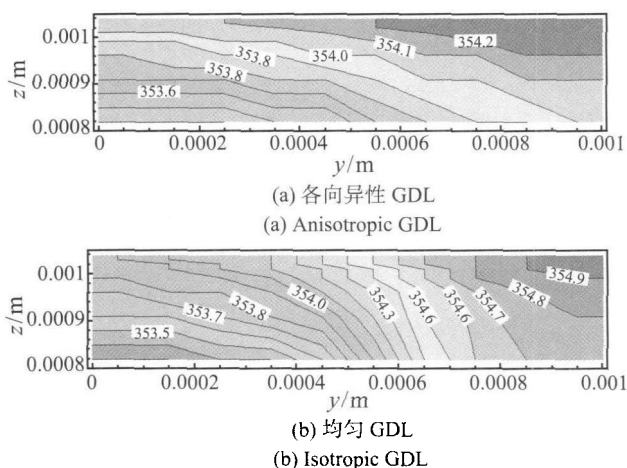


图 6 $x=0.02$ 处阴极气体扩散层温度 (K) 分布图

Fig. 6 Distribution of temperature (K) at $z=8.241 \times 10^{-4}$

4 结 论

利用三维单相非等温模型研究了各向异性气体扩散层 (GDL) 对质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 整体性能和局部分布特性的影响, 主要结论如下:

1) 在本文的计算条件下, 各向异性 GDL 模型和均匀 GDL 模型计算得到的电池极化曲线几乎完全相同。

2) 对于电流密度分布, 各向异性 GDL 时, 气体通道下电流密度大于集流板下电流密度; 为均匀 GDL 时, 气体通道下电流密度低于集流板下电流密度。

3) 各向异性 GDL 内温度分布更加均匀, 且最高温度低于均匀模型时 GDL 内的最高温度。

4) 本文的计算结果进一步确认了文献 [13]、[14] 的基本观点, 即对于质子交换膜燃料电池的数值模拟, 只用输出电流与电压的极化曲线还不足以验证模型的正确性, 必须辅以局部电流的分布等条件。

参 考 文 献

- [1] BERNING T, DJILALI N. Three-Dimensional Computational Analysis of Transport Phenomena in a PEM Fuel Cell-a Parametric Study [J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 124(2): 440-452
- [2] UM S, WANG C Y. Three-Dimensional Analysis of Transport and Electrochemical Reactions in Polymer Electrolyte Fuel Cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 125(1): 40-51
- [3] SIVERTSEN B R, DJILALI N. CFD-Based Modelling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 141(1): 65-78
- [4] SUN H, LIU H, GUO L J. PEM Fuel Cell Performance and its Two-Phase Mass Transport [J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 143(1/2): 125-135
- [5] JU H C, WANG C Y, CLEGHORN S, et al. Non-isothermal Modelling of Polymer Electrolyte Fuel Cells II. Parametric Study of Low-Humidity Operation [J]. *J Electrochem Soc*, 2006, 153(2): A249-A254
- [6] JANG J H, YAN W M, LI H Y, et al. Three-Dimensional Numerical Study on Cell Performance and Transport Phenomena of PEM Fuel Cells With Conventional Flow Fields [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(1): 156-164
- [7] LIU X, LOU G, WEN Z. Three-Dimensional Two-Phase Flow Model of Proton Exchange Membrane Fuel Cell with Parallel Gas Distributors [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(9): 2764-2773
- [8] 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(24): 4595-4611
- [9] PASAOGULLARI U, MUKHERJEE P P, WANG C Y, et al. Anisotropic Heat and Water Transport in a PEFC Cathode Gas Diffusion Layer [J]. *J Electrochem Soc*, 2007, 154(8): B823-B834
- [10] PHAROAH J G, KARAN K, SUN W. On Effective Transport Coefficients in PEM Fuel Cell Electrodes: Anisotropy of the Porous Transport Layers [J]. *J Power Sources*, 2006, 161(1): 214-224
- [11] HE G, YAMAZAKI Y, ABUDULA A. A Three-Dimensional Analysis of the Effect of Anisotropic Gas Diffusion Layer(GDL) Thermal Conductivity on the Heat Transfer and Two-Phase Behavior in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell(PEMFC) [J]. *J Power Sources*, 2010, 195(6): 1551-1560
- [12] LIU X, TAO W, LI Z, et al. Three-Dimensional Transport Model of PEM Fuel Cell With Straight Flow Channels [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 158(1): 25-35
- [13] MIN C H, HE Y, LIU X L, et al. Parameter Sensitivity Examination and Discussion of PEM Fuel Cell Simulation Model Validation Part II: Results of Sensitivity Analysis and Validation of the Model [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 160(1): 374-385
- [14] TAO W Q, MIN C H, LIU X L, et al. Parameter Sensitivity Examination and Discussion of PEM Fuel Cell Simulation Model Validation: Part I. Current Status of Modelling Research and Model Development [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 160(1): 359-373