

PEMFC 阳极间歇排氢电化学反应过程的 MRT Boltzmann 研究

母玉同 陈黎 曹涛锋 张虎 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, 西安 710049)

摘要 本文基于单相等温模型, 以间歇排气 PEMFC 阳极部分为研究对象, 采用多松弛 Boltzmann 方法从孔隙尺度对间歇排气 PEMFC 内阳极中的流动、传质、电化学反应等电池局部特性进行模拟, 并研究了操作温度、压力等对阳极局部特性分布的影响。结果表明, 多松弛 Boltzmann 方法可以很好地预测 PEMFC 阳极流体流动情况, 间歇排氢有助于提升电池的性能, 电池操作温度及压力对间歇排氢的电池性能有一定的影响。

关键词 多松弛 Boltzmann; 间歇排气; PEMFC; 阳极

中图分类号: TK121 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-231X(2014)07-1414-05

MRT Boltzmann Method Simulation on Anode Electrochemistry Process of a Dead-Ended PEMFC

MU Yu-Tong CHEN Li CAO Tao-Feng ZHANG Hu TAO Wen-Quan

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

Abstract Based on a single phase isothermal model, multiple Relation Times (MRT) Boltzmann method was employed in this study to investigate the multiple physics process, such as fluid flows, species transport, and electrochemistry reaction, in a dead-ended proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) anode in pore scale. The operating conditions, such as operation temperature and pressure, were studied. The result reveals that the model can predict the multiple physics process well. A dead-ended mode can improve the performance of PEMFC in some extent, and operation temperature and pressure influence the PEMFC performance.

Key words MRT boltzmann; dead-ended; PEMFC; anode

0 引 言

质子交换膜燃料电池因其具有能效高、零排放及连续工作能力等特点而受到广泛关注。然而, 其商业化依然面临氢源、寿命及成本等挑战。目前, PEMFC 阳极尾气排放形式主要有三种: 连续排放、尾气回流重复利用及间歇排气。间歇排气方式因其系统结构简单并能获得相对较高的氢气利用率而成为研究焦点, 许多学者通过实验^[1-3]及数值模拟^[4-5]等方法对间歇排气燃料电池开展研究。

蒋祖威^[2]采用实验测试方法研究单电池阳极关闭时电池性能的衰减机理及操作条件对间歇周期的影响, 发现最佳间歇周期随操作条件的改变而改变, 氮气由阴极向阳极的渗透是影响间歇排气 PEMFC 性能衰减速率的主导因素。Kyung^[3]等通过实验对

阳极尾气进行分析, 发现电流密度较低时, 阳极氮气浓度随阳极氢气流量及过量系数的减小而显著增加。

Mujumdar 和 Sasmito^[4]及 Ahluwalia 和 Wang^[5]分别采用三维有限容积法及二维瞬态模型对间歇排气 PEMFC 进行了数值模拟, 研究均表明电池性能的衰减主要来源于阳极氢气浓度减少、水分积累及氮气的扩散。以上模型均为基于守恒方程的宏观模型, 模型中采用的大量的经验公式存在较多不确定性。譬如, 仅相对渗透率的计算就有三种以上不同的经验关系式^[6]。因此, 格子 Boltzmann 方法作为一种介观方法被广泛应用于多孔介质内的流动传质问题中。

收稿日期: 2014-01-13; 修订日期: 2014-06-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No.51136004)

作者简介: 母玉同 (1990-), 男, 博士生, 主要从事质子交换膜燃料电池的研究。
母玉同, wqtao@mail.xjtu.edu.cn.

通信作者: 陶文铨, 教授, 博士生导师

Chen 等 [7] 基于随机重构方法构建了 GDL 结构, 采用 LBM 方法研究了 GDL 层中的流动、传质、电化学及两相流动过程。陈黎 [8] 等提出了综合模拟阴极流动传质电化学反应过程的 VCCP-LBM 方案, 采用 LBM 进行了模拟。然而, 文献 [7,8] 中均采用单松弛时间 LBM 通常有两个不足: 数值稳定性差及造成黏性相关的边界 [9]。Niu [9] 通过多相多松弛时间 (MRT) LBM 方法研究了 GDL 层中的水传输过程, 研究表明, 采用单松弛时间 (SRT) 得到的多孔介质渗透率随流体黏度线性变化, 这显然与事实相违背, 而采用 MRT 方法得到的结果与事实相符。

然而, 上述文献要么基于宏观模型, 要么基于格子 Boltzmann 仅研究电池的单一组件, 而未能就燃料电池间歇排气过程的流动、传质和电化学反应相互耦合的过程进行模拟。因此, 本文采用 MRT 及 SRT 格子 Boltzmann 方法分别对燃料电池阳极的流动以及传质和电化学反应过程进行模拟, 并研究操作参数对间歇排氢方式的电池性能的影响。

1 数值方法

1.1 流动 MRT-LBE 模型

采用格子离散速度为 D2Q9 的 MRT-LBE 模型 [10]。其演化方程为:

$$f_i(x + c_i \delta_t, t + \delta_t) - f_i(x, t) = -\Omega_{ij} + \delta_t F_i \quad (1)$$

$$\Omega_{ij} = -\sum_{j=0}^{j=8} (M^{-1} S M)_{ij} [f_j - f_j^{eq}] \quad (2)$$

其中 M 是变换矩阵, S 是非负松弛对角矩阵, F_i 为作用力项。催化层采用通用渗流模型的 LBE 方程, F 是包括介质阻力和外力的总力, 即

$$F = -\frac{\varepsilon v}{K} u - \frac{\varepsilon F_s}{\sqrt{K}} |u| u + \varepsilon G \quad (3)$$

ε 为孔隙率, F_s 、 K 及 G 分别为多孔介质结构函数、渗透率与外部体积力, 详细介绍见文献 [10]。考虑到催化层含有质量源项 S_m , 见 1.3 节。作用力项表示为:

$$F_i = -\omega_i \rho \left(1 - \frac{1}{2\tau} \right) \cdot \left[S_m + \frac{c_i \cdot F}{c_s^2} + \frac{v F : (c_i c_i - c_s^2 I)}{c_s^4} \right] \quad (4)$$

1.2 传质 LBM 模型

采用 D2Q5 传质模型, 传质 LBM 模型演化方程为:

$$g_i(x + c_i \delta_t, t + \delta_t) - g_i(x, t) =$$

$$-\frac{1}{\tau_D} (g_i - g_i^{eq}) + \delta_t S_m \quad (5)$$

$$g_{i,k}^{eq} = X_k [J_i + 0.5 \cdot c_i \cdot u] \quad (6)$$

X_k 为第 k 相的摩尔分数, J_i 为其余组分浓度。由下式给出:

$$D = 0.5 \cdot (1 - J_0) (\tau_D - 0.5) \Delta x^2 / \Delta t \quad (7)$$

式中, D 为组分扩散系数。采用 D2Q5 格子模型, 具有与 D2Q9 格子模型相同的精度, 同时能够节省计算资源 [11]。采用式 (7) 的平衡态分布函数, 可以在很大范围内调节扩散系数 [12]。关于催化层中电势方程的详细处理方法可参见文献 [13]。

1.3 源项

由于催化层中电化学反应作用, 质量源项不为零, 其表达式为:

$$S_h = -i_a M_h / 2F, S_w = -\beta i_a M_w / F \quad (8)$$

其中 M_k 为组分 k 的分子量, β 为水净迁移系数, i_a 为阳极催化剂层中单位体积内所产生的电流密度, 可由 Tafel 方程给出:

$$i_a = A_s j_0^a \sqrt{c_h^m / c_{h,ref}^m} 2F / RT \eta_a \quad (9)$$

A_s 为电极催化剂的比表面积, c_h^m 为在催化剂表面溶于膜相中的摩尔浓度, 其计算可由亨利定理得到 $c_h^m = H c_i$, 式中 H 表示亨利常数, c_i 为组分 i 在气体中的摩尔浓度。

表 1 阳极部分模型及操作参数

Table 1 Model and operation parameters

变量	值	变量	值
$A_s j_0^a$	5.0e+7 A/m ³	普适常数 R	8.314 J/(mol·K)
c_{h2}^{ref}	56.4 mol/m ³	亨利常数 H	0.64
β	0.22	加湿度	100%
温度/压力	333 K/3000 Pa	流速	0.15 m/s

2 计算区域与边界条件

2.1 计算区域

图 1 所示的计算模型由三部分组成, 气体通道、气体扩散层及催化层。气体通道中的反应气体一部分通过气体扩散层, 进入催化层后参与化学反应, 其余反应气体经气体通道流出。模拟中认为电池工作温度稳定, 水为气态, 催化层为各向同性的多孔介质, 氮气不会扩散至阳极侧。

计算区域的尺寸为 1040 μm × 320 μm , 气体通道、扩散层及催化层的宽度依次为 200、100 及 20

μm 。扩散层孔隙率为 0.85。为保证气体通道出口单向化,对出口进行延长 l_1 。其他相关模型及操作参数等见表 1。

对常排工况下的流动、传质和电化学反应过程进行求解,并以此为初始条件进行间歇排气工况的求解。采用 MRT-LBE 方法求解阳极区的流动过程,采用传质模型求解组分传递及质子传递过程。

2.2 边界条件

本计算模型采用的边界条件为:在通道进口给定氢气的质量流量、加湿度;催化层上表面给定过电势,下表面采用第二类边界条件。对于常排工况,气体出口边界条件为局部单向化,对于间歇排氢工况,气体出口采用无滑移边界条件。

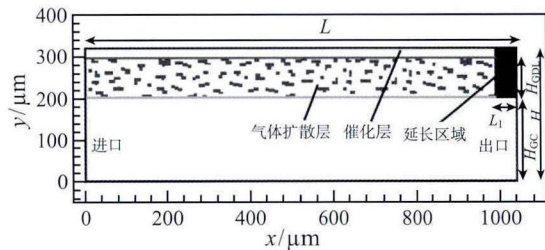


图 1 计算区域
Fig. 1 Computational zone

3 计算结果与分析

3.1 速度分布特性

图 2 为标准工况下,常排及间歇排氢不同时刻阳极区域的速度分布图。常排工况稳定后,关闭流道出口运行 $2.0 \times 10^5 t_0$ (约为 1 ms),再开启流道出口并运行 $2.0 \times 10^5 t_0$ 。由图 2(a)可知,对于常排工况,由气体通道进入的气体大部分直接流出。扩散层中的

流体平均速度 (0.002 m/s) 约为进口速度的 1.33%,故流体在扩散层及催化层中流动较弱,阳极组分的传递形式主要为扩散。由图 2(b)、(c)可知,当流道出口关闭时,更多的流体进入扩散层和催化层。扩散层中流体平均速度 (0.007 m/s) 比常排工况明显提高,这更加有利于组分的传递,有利于电化学反应的进行。由图 2(d)、(e)可知,当通道出口再次打开时,经过约 $5000 t_0$,流动基本恢复至常排工况。

3.2 浓度分布特性

图 3 为标准工况下,常排及间歇排氢不同时刻阳极区域的氢气浓度分布图。图 3(a)、(e)浓度分布相似,这与 3.1 节中图 2(a)、(e)速度分布相似。由于催化层不断消耗氢气并生成水,氢气浓度沿流动方向减小。由图 3(b)、(c)可知,当通道出口关闭时,由于氢气大量回流至扩散层与催化层中,这就使得化学反应速度得到提高,氢气浓度逐渐减小。当通道出口再次打开时,组分浓度分布将逐渐恢复至常排工况。

3.3 电势与电流密度分布特性

图 4 为给定不同阳极过电势时,催化层中的电势分布图。由图可以看出,电势减小量基本与阳极过电势的大小正相关。由式 (9)可知,转移电流密度与阳极过电势线性相关,因此过电势越高,电流密度越高,欧姆损失越大。

图 5 为标准工况下, y 分别取 301 及 319 μm 时,电流局部密度沿 x 方向的分布情况。由图可以看出,远离扩散层局部电流密度较低,这说明氢气浓度较过电势对电流密度分布影响更大。沿流动方向,电流密度分布不均匀,这主要受过电势和催化层中氢气浓度的影响。当出口关闭时,由于大量的氢气将会

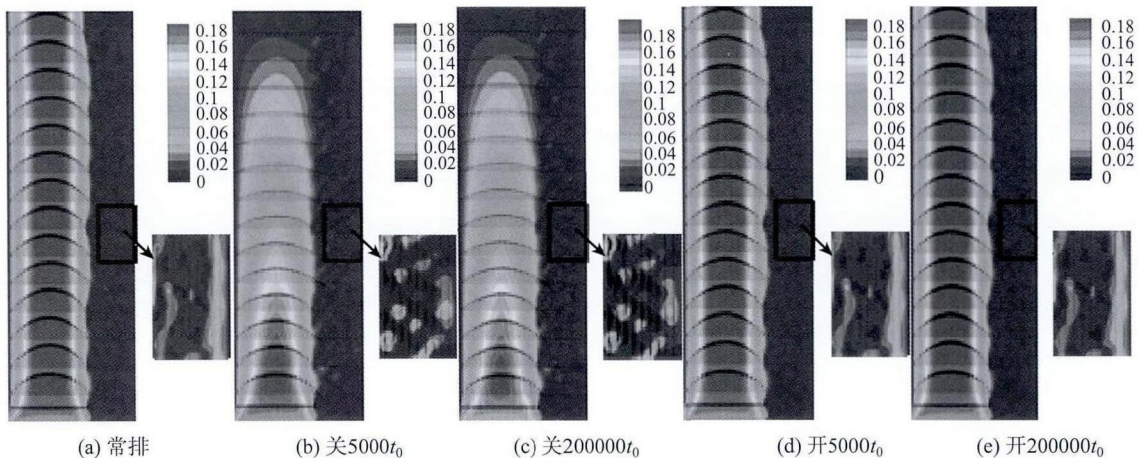
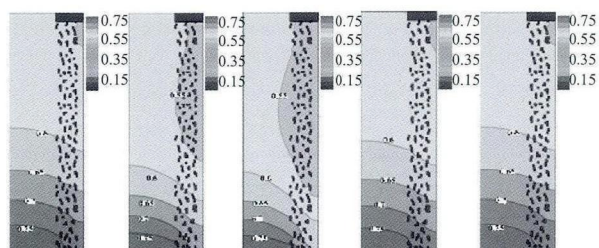


图 2 常排与间歇排氢在不同时刻速度分布图
Fig. 2 Velocity distribution at different time

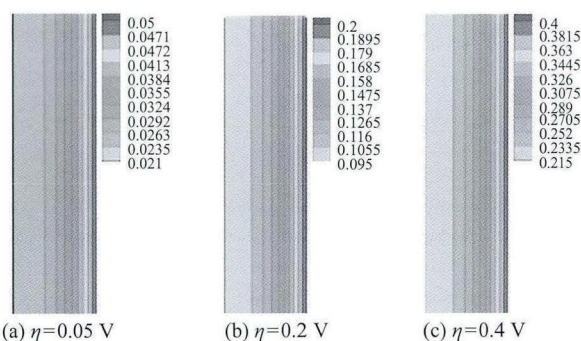
进入扩散层及催化层中, 因此 $y=319 \mu\text{m}$ 位置处电流密度不断增加至稳定状态, 电流密度增加将会导致欧姆损失增加, 这使得靠近扩散层位置过电势减小, 因此, $y=301 \mu\text{m}$ 位置处的电流密度不断减小。



(a) 常排 (b) 关5000 t_0 (c) 关20000 t_0 (d) 开5000 t_0 (e) 开20000 t_0

图 3 常排与间歇排氢在不同时刻氢气浓度分布图

Fig. 3 Hydrogen molar fraction at different time



(a) $\eta=0.05 \text{ V}$ (b) $\eta=0.2 \text{ V}$ (c) $\eta=0.4 \text{ V}$

图 4 常排工况下, 不同过电势催化层内电势分布图

Fig. 4 Over potential in catalyst layer

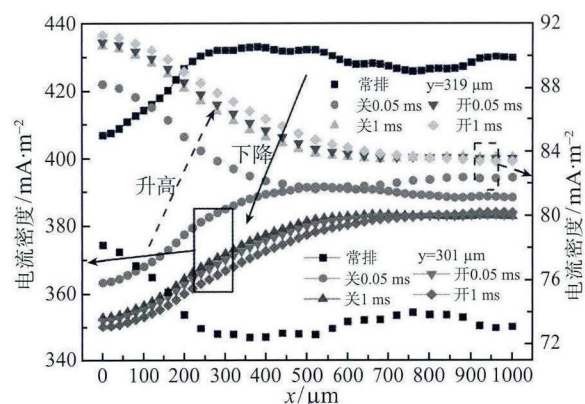


图 5 不同时刻, 阳极催化层中平均电流密度值

Fig. 5 Current in catalyst layer at different time

3.4 各操作参数对电池性能的影响

以下选取操作温度及阳极进口压力对间歇排氢工况下操作参数对电池性能的影响进行研究。图 6 为不同操作条件对催化层内平均电流密度的影响。

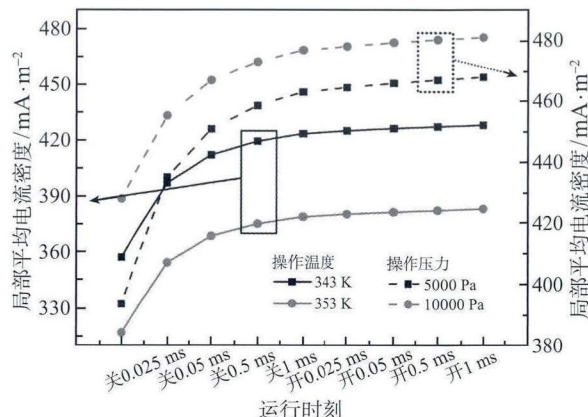


图 6 操作条件对催化层平均电流密度的影响

Fig. 6 Influence of operation conditions on average current densities in catalyst layer

3.4.1 操作温度 当阳极 GC 进口压力与质量流量不变时, 图 6 给出了操作温度为 343 K 及 353 K 两种工况下, 不同运行时刻催化层内平均电流密度。由图 6 可以看出, 当 GC 出口突然关闭时, 催化层内平均电流密度得到显著提高。显然, 随操作温度的提高, 水的饱和蒸汽压增加, 阳极侧氢气摩尔分数减小, 同时由于总体密度增加, 混合气体流速减小, 使得电池性能随操作温度增加而减弱。

3.4.2 阳极进口压力 当阳极 GC 进口质量流量不变时, 图 6 给出了操作压力分别为 5000 及 10000 Pa 两种工况下, 不同运行时刻催化层内平均电流密度。由图可以看出, 随着操作压力的提高, 尽管混合物总体密度减小, 阳极进口流速减小, 但总体混合物浓度减小, 由式 (9) 可以看出, 电化学反应源项增大, 电池性能会得到提升。

4 结 论

本文以间歇排气 PEMFC 阳极部分为研究对象, 从孔隙尺度对间歇排气 PEMFC 内阳极中的流动、传质、电化学反应等电池局部特性进行模拟, 研究了操作温度、压力等对阳极局部特性分布的影响。主要结论为: 采用间歇性排氢能够改变气体通道内流体速度分布, 有助于提高电池性能, 提高氢气利用率; 过电势越高, 电流密度越高, 欧姆损失越大; 阳极进口压力及质量流量一定时, 降低操作温度有助于提高电池性能; 阳极进口质量流量一定时, 升高操作压力有助于提高电池性能。

参 考 文 献

- [1] Jason B S, Denis A M, Anna G S, et al. Measurement of Liquid Water Accumulation in a PEMFC With Dead-

- Ended Anode [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155(11): 1168–1178
- [2] 蒋祖威. 间歇排气质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 分布特性及性能影响因素研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2012
JIANG Zhuwei. Researches on the Distribution Properties and the Factors Affecting the Performances of the PEMFC with Anodic Dead-end [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012
- [3] Kyung D B, Kim M S. Characterization of Nitrogen Gas Crossover Through The Membrane in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(1): 732–739
- [4] Sasmito P A, Mujumdar A S. Performance Evaluation of a Polymer Electrolyte Fuel Cell With a Dead-End Anode: A Computational Fluid Dynamic Study [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 36(7): 10917–10933
- [5] Ahluwalia R K, Wang X. Buildup of Nitrogen in Direct Hydrogen Polymer-Electrolyte Fuel Cell Stacks [J]. *Journal of Power Source*, 2007, 171(1): 63–71
- [6] Cao T F, Lin H, Mu Y T, et al. Evaluation of The Empirical Relations on Water Transfer Process In PEM Fuel Cell Models [C]//The 4th Asian Symposium on Computational Heat Transfer and Fluid Flow, Hong Kong, 2013
- [7] Chen L, Luan H B, He Y L, et al. Pore-Scale Flow and Mass Transport in Gas Diffusion Layer of Proton Exchange Membrane Fuel Cell With Interdigital Flow Fields [J]. *International Journal of Thermal Science*, 2012, 51: 132–144
- [8] 陈黎, 栾辉宝, 陶文铨. LBM 模拟 PEMFC 阴极流动传质电化学反应过程 [J]. *工程热物理学报*, 2010, 31(8): 1383–1388
CHEN Li, LUAN Huibao, TAO Wenquan. Lattice Boltzmann Method Simulation the Integrated Cathode of a PEMFC [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2010, 31(8): 1383–1388
- [9] Niu X D, Munekataa T, Hyodoa S A, et al. An Investigation of Water-Gas Transport Processes in The Gas-Diffusion-Layer of a PEM Fuel Cell by a Multiphase Multiple-Relaxation-Time Lattice Boltzmann Model [J]. *Journal of Power Source*, 2007, 172(2): 542–552
- [10] 郭照立, 郑楚光. 格子 Boltzmann 方法的原理及应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2008: 200–216
GUO Zhaoli, ZHENG Chuguang. Theory and Applications of Lattice Boltzmann Method [M]. Beijing: Science Press, 2008: 200–216
- [11] Chen L, Luan H B, Feng Y L, et al. Coupling Between Finite Volume Method and Lattice Boltzmann Method and Its Application to Fluid Flow and Mass Transport in Proton Exchange Membrane Fuel Cell [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2012, 55: 3834–3848
- [12] Chen L, Kang Q J, Robinson B A, et al. Pore-Scale Modeling of Multiphase Reactive Transport With Phase Transitions and Dissolution-Precipitation Processes in Closed Systems [J]. *Phys Rev E*, 2013, 87: 043306
- [13] 陈黎, 栾辉宝, 陶文铨. PEMFC 阴极催化层的 LBM 模拟 [J]. *电源技术*, 2009, 33(9): 794–797
CHEN Li, LUAN Huibao, TAO Wenquan. Simulation of PEMFC Cathode Catalyst Layer Using LBM [J]. *Power Source*, 2009, 33(9): 794–797