

# 质子交换膜燃料电池的三维数值分析\*

胡桂林 刘永江 姚军 樊建人 岑可法

浙江大学热能工程研究所, 杭州 310027

**摘要** 发展了一个用于研究包括流道在内的整个质子交换膜燃料电池的三维数学模型。模型同时考虑了流体流动、热量传递、电动力学和多组分传递。通过求解传输方程组, 并耦合电动力学方程, 获得了电池内的流动、温度、反应物浓度等分布和电池的极化性能曲线。最后, 比较了估算的极化性能与文献中的实验数据, 结果表明两者较好地相符合。

**关键词** 质子交换膜(PEM) 燃料电池(FC) 三维分析 数学模型

燃料电池是直接将燃料(通常为氢)和氧化剂(通常为空气中的氧或纯氧)反应中的化学能转化为电能的电化学设备。与其他储存能源的电池相比, 燃料电池更像是普通的引擎, 只要连续不断地对其通入反应物, 就可以实现连续的发电。燃料电池反应的产物主要是热和水, 因此不论是在固定电厂或电动汽车中应用都有望实现零污染能源。同其他类型燃料电池相比, 质子交换膜燃料电池能在低温下正常工作, 系统结构简单, 启动时间短, 因此非常适合于交通工具。

质子交换膜燃料电池通常在石墨集流板上刻有流道, 通入流道的反应物经过多孔扩散层到达催化层, 并在此发生电化学反应。因为集流板的存在, 使反应物浓度和电流密度在流道宽度方向是非均匀分布的, 这无法通过以前的一维或二维模型<sup>[1~3]</sup>计算得到。Dutta等<sup>[4]</sup>报道了一个PEM燃料电池的三维数学模型, 该模型把膜与催化层中的流体看成是与流道和扩散层中一样的气体, 且没有对其中的流动进行详细探讨, 并将催化层看成一个交界面。最近, Berning等<sup>[5]</sup>提出了PEM燃料电池的一个综合数学模型, 用Darcy定律描述了扩散层中流体的流动。

本文发展了一个适合于直流道PEMFC的三维数学模型, 用于研究燃料电池中流动、反应物浓度分布和催化层中详细的反应物消耗情况, 特别是对多孔介质及其与流道的交界面予以特殊的处理。为

了验证模型的有效性, 最后将模型估算的电池极化特性与文献中的实验数据进行比较。

## 1 模型和数学方程

本文的数值模拟是基于一个全PEM燃料电池的稳态、单相、多组分、非等温和三维的传递模型。由质子膜和催化层热压而成的膜电极组件(MEA)夹在阴极和阳极扩散层中间, 最外层是供应反应物和排除生成物的流道。由于电池特性在 $y$ 方向的重复性, 为了节约计算机资源和计算时间, 本文的计算区域采用其中的一个流道, 如图1。我们考虑4种物质: 氢气, 氧气, 氮气, 水蒸汽, 氢气从阳极流道通过扩散层传输到催化层, 氢分子在催化层分裂为质子和电子, 质子与质子膜中的水化合, 并在电池电压的作用下由阳极侧运动到电池的阴极侧, 在阴极的催化层, 氧气与质子和从外电路来的电子相结合, 将氧转化为水。

本文的数学模型应用了如下的假设:

- (i) 在扩散层存在两种不同性质的孔: 憎水孔和亲水孔, 分别为气体和液体的传输通道;
- (ii) Butler-Volmer方程控制电动力学;
- (iii) 燃料电池内流体的流动为层流;
- (iv) 流道中的水以气体的形式存在, 阴极催化层中生成的水均以气态形式存在;
- (v) 假设流道足够长, 即流体在出口处为充分发展。

2002-10-30 收稿, 2002-12-03 收修改稿

\* 浙江省自然科学基金资助项目(批准号: 501140)

E-mail: fanjr@mail.hz.zj.cn

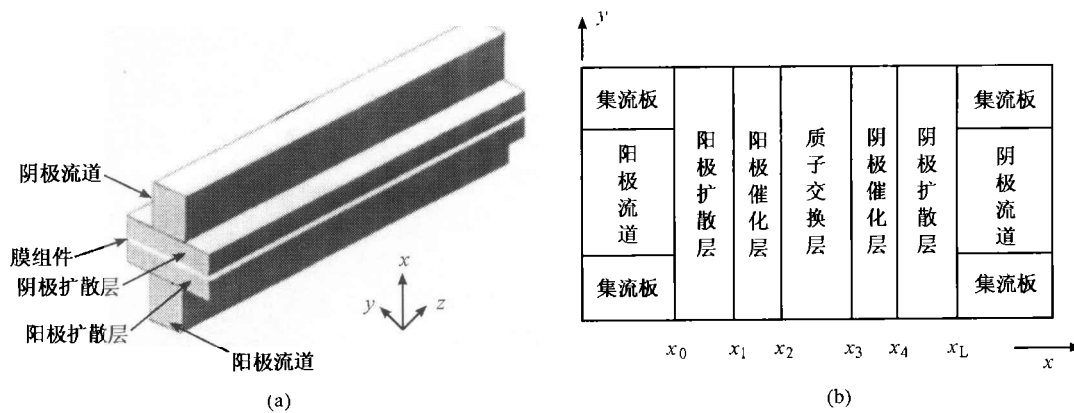


图1 计算区域及横截面示意图

(a) 计算区域; (b) 典型的横截面和各层位置

### 1.1 模型方程

为程序编制的方便, 模型方程应用统一的表达式, 而应用不同的源项描述不同层的具体现象.

#### (1) 质量守恒方程

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

式中  $\epsilon$  为孔隙率, 在流道中为 1;  $\rho$  和  $\mathbf{u}$  分别为流体的密度和速度矢量;  $S_m$  为质量源项, 在催化反应层等于反应物和生成物的变化量, 其余为零.

#### (2) 动量守恒方程

$$\nabla \cdot (\epsilon \rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\epsilon \nabla p + \nabla \cdot (\epsilon \mu_{\text{eff}} \nabla \mathbf{u}) + S_u, \quad (2)$$

式中  $p$  和  $\mu_{\text{eff}}$  为流体的压力和有效粘性系数;  $S_u$  为源项. 在流道中  $S_u$  为零; 在多孔扩散层中, 由于气体扩散层非常薄, 并且在扩散层和流道的界面速度梯度很大, 宏观的粘性力和惯性力不可忽略, 应用通用的 Darcy 定律<sup>[6]</sup>描述动量, 此时的源项为

$$S_u = -\frac{\mu_{\text{eff}} \epsilon^2 \mathbf{u}}{K}, \quad (3)$$

式中  $K$  为扩散层的渗透率; 相应地, 在催化层和膜中, 考虑到电场的作用, 其源项可表示为

$$S_u = -\frac{\mu_{\text{eff}} \epsilon \mathbf{u}}{k_p} + \frac{k_\phi}{k_p} z_i C_i F \nabla \phi_e, \quad (4)$$

式中  $k_p$ ,  $k_\phi$  分别为膜的水力渗透和电渗率,  $C_i$  为

固定电荷的浓度,  $z_i$  为固定位置的电荷量,  $F$  为 Faraday 常数.

#### (3) 物料守恒方程

$$\nabla \cdot (\epsilon \mathbf{u} C_k) = \nabla \cdot (D_{k,\text{eff}} \nabla C_k) + S_k, \quad (5)$$

式中  $C_k$  为组分  $k$  的浓度;  $D_{k,\text{eff}}$  为有效扩散系数;  $S_k$  为在催化层中的电化学反应所产生的源/汇项, 即

$$S_k = \frac{s}{nF} j, \quad (6)$$

式中  $n$  为组分  $k$  反应的得失电子数,  $s$  为反应的化学计量系数,  $j$  为转换电流密度.

要得到燃料电池内反应气体浓度分布的精确解, 获得局部的转换电流密度分布是至关重要的. 转换电流密度可用 Tafel 方程描述<sup>[7]</sup>,

$$j_a = a j_{0,a,\text{ref}} \left( \frac{C_{\text{H}_2}}{C_{\text{H}_2,\text{ref}}} \right)^{1/2} \left( \frac{\alpha_a + \alpha_c F}{RT} \cdot \eta_{\text{act}} \right), \quad (7)$$

$$j_c = -a j_{0,c,\text{ref}} \left( \frac{C_{\text{O}_2}}{C_{\text{O}_2,\text{ref}}} \right) \exp \left( -\frac{\alpha_c F}{RT} \cdot \eta_{\text{act}} \right), \quad (8)$$

式中下标  $a$ ,  $c$  表示阳极和阴极;  $\alpha_a$ ,  $\alpha_c$  是所谓的传递系数;  $a$  为催化层的比表面积; 参考交换电流密度  $j_{0,\text{ref}}$  依赖于工作温度和催化剂的载量等许多参数;  $R$  为通用气体常数;  $T$  为电池的温度;  $\eta_{\text{act}}$  为活化过电位, 定义为

$$\eta_{\text{act}} = \phi_s - \phi_e - V_{\text{oc}}. \quad (9)$$

式中  $\phi_s$ ,  $\phi_e$  分别为电极和电解质界面上传导电子的固体电位和电解质电位;  $V_{\text{oc}}$  参考开路电压.

#### (4) 电位控制方程

根据电流  $i$  的连续性方程  $\nabla i = j$  和 Ohm 定律  $i = \pm \sigma \nabla \phi$ , 可得到电解质的电位分布方程

$$\nabla \cdot (\sigma_{e, \text{eff}} \nabla \phi_e) + S_\phi = 0, \quad (10)$$

式中  $\sigma_{e, \text{eff}}$  为电解质的电导率, 它与膜的温度和水合程度等有很大的关系<sup>[8]</sup>;  $S_\phi$  为电化学反应中带电粒子的得失速率, 在催化层中的值为  $j$ , 质子膜中为零.

#### (5) 温度控制方程

电池的温度分布求解是一个耦合热传输问题, 可以同时得到集流板和电池内流体的温度

$$\nabla \cdot (\lambda_{\text{eff}} \nabla T) = \nabla \cdot (\epsilon \rho C_p \mathbf{u} T) + S_T, \quad (11)$$

式中  $\lambda_{\text{eff}}$  为有效导热系数;  $C_p$  为等压比热;  $S_T$  表示由于电化学反应的可逆热效应、活化极化热效应和 Ohm 热效应产生的热量. 在流道和扩散层中忽略电子传递产生的 Ohm 热效应; 质子膜中考虑到 Ohm 极化较大, 其热效应为

$$S_T = \frac{i^2}{k_{\text{eff}}}, \quad (12)$$

相应地, 在催化层中考虑到电化学反应:

$$S_T = \frac{i^2}{k_{\text{eff}}} + j \left( \eta_{\text{act}} + T \frac{dU_0}{dT} \right), \quad (13)$$

式中  $i$  为局部电流密度;  $k_{\text{eff}}$  为有效电导率;  $U_0$  为电池的开路电压.

在膜与催化层间表面上的局部电流密度可由下式计算:

$$I_{y,z} = \sigma_{e, \text{eff}} \left. \frac{\partial \phi_e}{\partial x} \right|_{x=\text{IF}}, \quad (14)$$

式中 IF 表示膜与催化层间的界面. 平均电流密度可计算为

$$I = \frac{1}{W} \cdot \frac{1}{L} \int_0^W \int_0^L I_{y,z} dy dz. \quad (15)$$

式中  $L$  和  $W$  分别为计算区域的宽度和长度.

### 1.2 边界条件

假设氢气在膜与阴极催化层界面为零, 而氧气

在质子膜与阳极催化层界面为零.

因为将计算区域看成统一的, 因此不需要在不同的层间界面应用边界条件, 而只要考虑成计算区域的内部点即可, 对交界面参数的值予以特别考虑<sup>[9]</sup>. 在流道的入口, 对气体混合物的速度, 压力, 温度和组分浓度应用第一类边界条件; 在气体通道与平板集电极间的界面, 第一类边界条件用于描述混合气体的速度分量(无滑移条件)和温度(假设冷却部件的温度已知); 在扩散层, 假设水蒸汽与没有疏水介质(PTFE)的多孔中的液体水处于平衡, 且液体水的温度等于气体混合物的温度.

对于电解质相电位方程所有的边界应用 Numman 边界条件:  $\frac{\partial \phi_e}{\partial n} = 0$ .

### 1.3 数值程序

应用交错网格有限体积法对耦合的、非线性的守恒方程组进行离散,  $360 \times 40 \times 40$  的网格可以满足计算精度. 流场的求解应用 SIMPLEX 算法进行, 求得流场后再进行组分传输方程和热量传输方程的求解, 通过电动力学方程耦合的源项, 用迭代法求解, 收敛的条件是: 连续两次迭代的各个场相对误差为  $10^{-5}$ .

## 2 结果与讨论

数学模型的求解所应用的物性参数主要从 Bernardi 等<sup>[10]</sup>和 Argyropoulos 等<sup>[11]</sup>文中得到, 或通过其计算方法计算而来, 不同的电池特征参数和运行工况列于表 1.

表 1 353.15 K 下燃料电池的基本物理参数和工况

量	量值
流道的长度, $L/\text{cm}$	7.0
流道的高度, $H/\text{cm}$	0.08
流道的宽度, $W/\text{cm}$	0.08
支持层的宽度/cm	0.024
催化层的宽度/cm	0.0028
膜的宽度/cm	0.025
电流收集器在 $x, y$ 方向的尺寸	$0.08 \text{ cm} \times 0.08/\text{cm}$
阴极入口的压力 kPa	$5.0 \times 101.3$
阳极入口的压力 kPa	$3.0 \times 101.3$
阴极入口氢的摩尔分率	0.9
阴极入口氧的摩尔分率	0.2

图 2 为 PEM 燃料电池中的流场, 显示了两个代表性的速度分布情况. (a) 为电池宽度方向中间位置的横截面的流场图, 可以看到速度主要在流道

中，而在多孔介质迅速下降，要小几个数量级。  
(b) 为穿过电池方向的典型的速度曲线，从中可以看出，由于多孔扩散层与流道的交界面是一个可渗透的边界，造成流道中的呈抛物线分布速度最大值并不在流道的正中间，而是偏向可渗透界面，且在此界面的速度非零(滑移条件)。

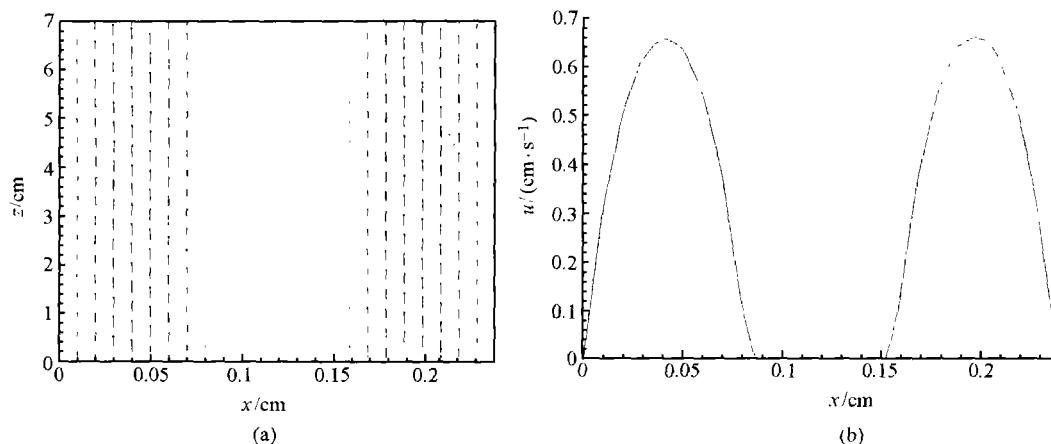


图2 燃料电池中的流场

(a) 为  $y = H$  时  $xz$  平面的速度矢量; (b) 为穿过电池 ( $x$  方向) 的速度曲线

图3, 4 为  $y = H$ , 电流密度为  $0.65 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  时电池内氢气和氧气的浓度分布。从图中可以看出两者具有相似的变化趋势，即由于在催化层内电化学反应的发生，使反应物的浓度沿流道逐渐下降。因为本工况是中等电流密度下，反应物浓度沿流道的下降并不是很大，并没有达到极限电流的情况。

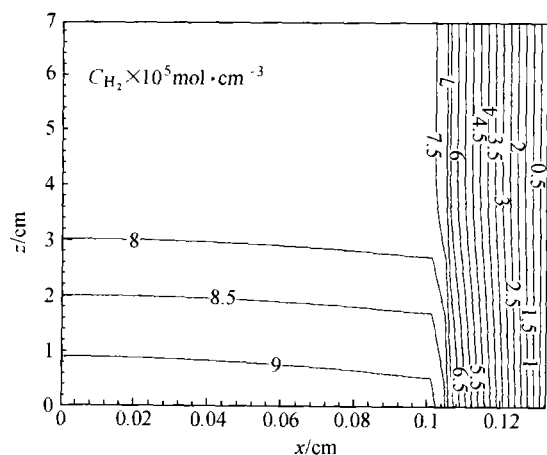


图3 燃料电池内氢气的浓度分布

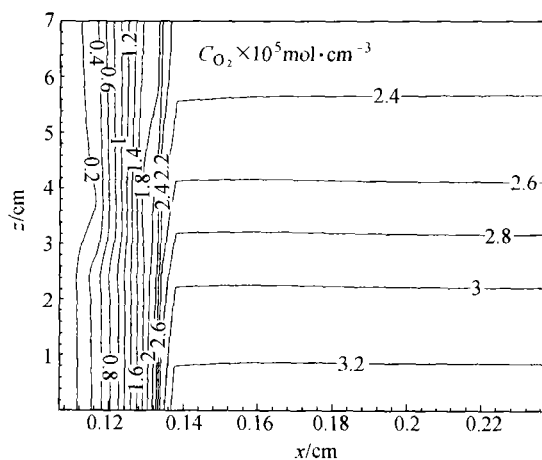


图4 燃料电池内氧气的浓度分布

图5 是电流密度为  $0.65 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  时燃料电池中的温度分布。从中可以看到，电池的最大温度出现在质子膜，由于在此工况下，质子膜的 Ohm 电阻所产生的热量占主要部分，此时的极化主要是 Ohm 极化。电池内温度的上升有助于反应的动力学，但不利于膜的水合，直至膜电阻的提高和膜的恶化，这在电池的运行中是严格禁止的。膜的合理的水热

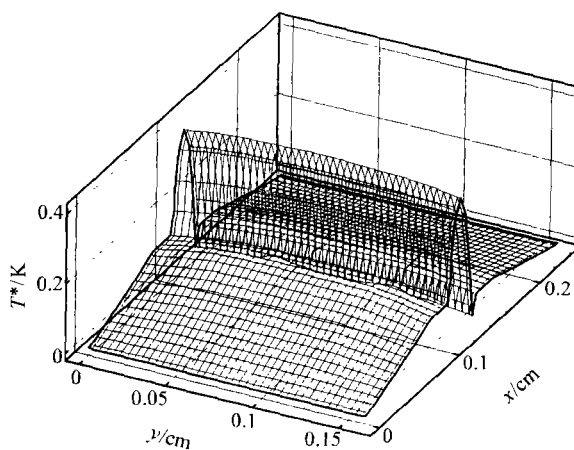


图5 电流密度为  $0.65 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  时  $z = L/2$  横截面的温度分布 ( $T^*/\text{K} = T/\text{K} - 353.15$ )

管理对于电池的运行是至关重要的,这将在今后的工作中特别讨论.

图6是利用本模型计算得到的电池性能和 Ticianelli 等<sup>[12]</sup>的实验结果的对比,计算所采用的工况尽量与实验工况相似:即阴极和阳极的气体通道压力分别为  $5 \times 101.3$  和  $3 \times 101.3$  kPa, 电池温度为 353.15 K. 从图中可以看出:模型估计的电池极化性能和实验的结果较好地相符合.

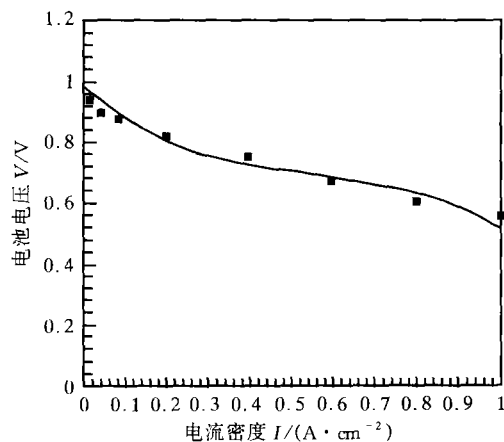


图6 模型计算的电池性能与实验结果的比较

### 3 结论

本文发展了一个三维直流道质子交换膜燃料电池的数学模型. 通过模型的求解得到了电池内流场, 温度场和浓度场的多维分布. 多孔扩散层与流道的交界的可渗透面使流场速度最大值不在流道的正中央, 而是偏向可渗透面. 反应物的浓度沿流道

方向由于催化层的电化学反应而减小. 最后将估计的电池性能与实验结果进行了比较, 结果表明数值模拟的结果与实验值吻合较好.

### 参 考 文 献

- 1 Fuller T F, et al. Water and thermal management in solid-polymer-electrolyte fuel cells. *Journal of Electrochem Soc*, 1993, 140: 1218
- 2 Gurau V, et al. Two-dimensional model for proton exchange membrane fuel cells. *AICHE Journal*, 1998, 44: 2410
- 3 Dannenberg K, et al. Mathematical model of the PEMFC. *Journal of Appl Electrochem*, 2000, 30: 1377
- 4 Dutta S, et al. Three-dimensional numerical simulation of straight channel PEM fuel cells. *Journal Appl Electrochem*, 2000, 30: 135
- 5 Berning T, et al. Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2002, 106: 284
- 6 Bird R, et al. *Transport Phenomena*. New York: Wiley, 1960
- 7 Sukkee Um, et al. Computational fluid dynamics modelling of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Electrochem Soc*, 2000, 147: 4485
- 8 Springer T E, et al. Polymer electrolyte fuel cell model. *Journal of Electrochem Soc*, 1991, 138: 2334
- 9 Patankar S V. *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. New York: Hemisphere, 1980
- 10 Bernardi D M, et al. A mathematical model of the solid-polymer-electrolyte fuel cell. *Journal of Electrochem Soc*, 1992, 139: 2477
- 11 Argyropoulos P, et al. One-dimensional thermal model for direct methanol fuel cell stacks Part I. Model development. *Journal of Power Sources*, 1999, 79: 169
- 12 Ticianelli E A, et al. Localization of platinum in low catalyst loading electrodes to attain high power densities in SRE fuel cells. *Journal Electroanal Chem*, 1988, 251: 275