

基于 CFD 对质子交换膜燃料电池的传热传质分析

高辉

西南交通大学机械工程学院 供热、供燃气、通风及空调工程系

基于 CFD 对质子交换膜燃料电池的传热传质分析

Analysis of heat and mass transfer in PEMFC with CFD

高辉

西南交通大学机械工程学院 供热、供燃气、通风及空调工程系

摘要：本文建立了一个直通道的 PEMFC 二维数学模型，模型同时考虑了传热、传质、电动力学和多组分传输现象。应用 STAR - CD 及用户子程序求解模型，获得了 PEMFC 的极化曲线和内部反应物的浓度、速度分布，得到的极化曲线与文献中的实验数据基本吻合。模型还计算分析了多孔介质的孔隙率，对反应物浓度、电池性能的影响。

关键词：PEMFC 传热 传质 数值分析 STAR - CD

Abstract : A two-dimensional straight-channel-based computational model of coupled heat and mass transfer, electrochemistry dynamic and multiple species transfer is derived for a PEMFC. Applying program STARCD and user subroutine to attain the polarization curve which satisfactorily agree with data available in the literature, profile of concentration and velocity of inner reactants. Influence of porosity to concentration and the performance of fuel cell are also presented.

Key words: PEMFC heat and mass transfer numerical analysis starcd

1 引言

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 是一种直接将化学能转化为电能的装置，反应物通常为氧气和氢气。由于 PEMFC 高效、环保因此备受人们青睐，被誉为未来的新型动力能源。而影响 PEMFC 性能的除各组成元件的结构和性能外，电池中的水、热管理及反应物的浓度分布尤为重要。一个合理的描述电池内部的传热、传质的数学模型能够帮助我们分析电池内部的各种传输现象，优化电池的水、热管理，从而提高其性能，也可作为 PEMFC 设计的辅助工具。

早期的研究者^[1-6]已通过数学模型对电池内部的各种现象进行了分析，本文主要基于他们的研究结果，应用有限容积法建立一个直通道的 PEMFC 的二维数学模型，并用该模型得到了极化曲线和反应物的浓度、速度分布，分析了孔隙率对电池性能的影响。

2 数学模型描述

本文所建立的是一个二维多组分、稳态模型，包括了以下电池内部的热物理现象：

- (1) 在阴极和阳极中的双极板、气体扩散层、催化层中反应物的对流、扩散、传热过程；
 (2) 电极催化层中的电化学反应；(3) 水在电解质膜中的传输过程

模型的几何范围包括了阴阳两电极的双极板、气体扩散层、催化层以及质子交换膜 7 个部分组成的单电池，其结构如图 1 所示。

模型的基本假设为：(1) 反应气体为理想气体混合物，流体流动为不可压层流；(2) 假设电池内部的水都以蒸汽形式存在；(3) 假设膜中的温度分布沿 x 方向为线性分布；(4) 电池极化主要发生在阴极；(5) 各计算子域采用统一的数学模型，不考虑各子域的边界条件。

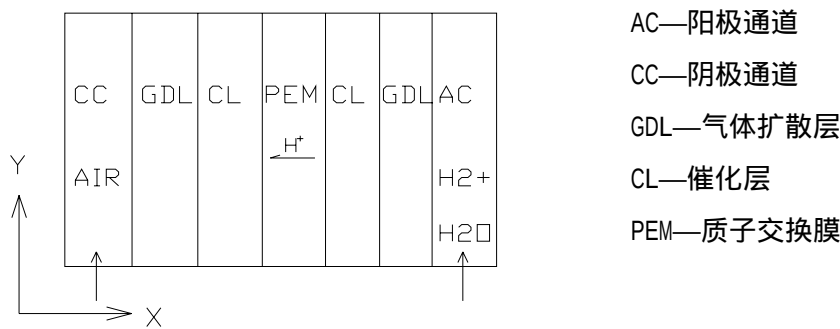


图 1 - PEMFC 工作原理图

符号说明：

C---摩尔浓度 (mol m^{-3})	X---质量分率	U---流体速度 (m s^{-1})
Ecell---电池电势 (V)	Eoc---开路电势 (V)	I---电流密度 (A m^{-2})
Iavg---平均电流密度 (A m^{-2})	D---扩散系数 (m^2s^{-1})	K---导热系数 ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)
M---摩尔质量 (kg mol^{-1})	P---压强 (Pa)	T---温度 (K)
F---Farady 常数 (96487Cmol^{-1})	S---源项	a---水的活性
ε ---孔隙率	λ ---膜的含水量	η ---过电势 (V)
μ ---动力粘性系数 ($\text{kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$)	σ ---膜的电导性 (Ωm^{-1})	ρ ---密度 (kgm^{-3})
hw---水蒸汽焓值 (kJ kmol^{-1})	Acv---控制容积面积 (m^2)	kp---透过率
α ---每个质子传递时携带的水的分子数		
上标：g---气态	eff---有效系数	reff---参考值
下标：w---水	H2---氢气	O2---氧气
N2---氮气	m---膜	i---反应物，水、氢气、氧气、氮气

2.1 控制方程

单体 PEMFC 二维传输控制方程如下：

$$\text{质量守恒方程：}\nabla(\varepsilon\rho U)=S_M$$

$$\text{动量守恒方程：}\nabla(\varepsilon\rho UU)=-\nabla\varepsilon P+\nabla(\varepsilon\mu\nabla U)+S_U$$

$$\text{能量守恒方程：}\nabla(\varepsilon\rho C_p U)=\nabla(K\nabla T)+S_N$$

组分守恒方程： $\nabla(\varepsilon \rho X_i U) = \nabla(D_i \nabla X_i) + S_i$

$$\text{电动力学方程： } I = A_v I_{O_2}^{eff} \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{eff}} \right) \left[\exp\left(\frac{\partial_c F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\partial_a F \eta}{RT}\right) \right]$$

控制方程中的源项见表 1，本模型中混合物的密度、扩散系数、浓度等的定义均与文献^[7]相同。电池的电压^[8]计算采用公式 $E_{cell} = E_{oc} - \eta - IR_m$

表 1 电池不同子域内控制方程源项

计算子域	源项表达式			
流动通道内	$S_M = 0$	$S_U = 0$	$S_N = 0$	$S_i = 0$
气体扩散层	$S_M = 0$	$S_U = -\frac{\varepsilon^2 \mu}{k_p} U$	$S_N = 0$	$S_i = 0$
阳极催化层	$S_M = -\frac{M_{H_2}}{2F} \bullet I - a \frac{M_w}{F} \bullet I$		$S_{H_2} = -\frac{M_{H_2}}{2F} I$	
	$S_U = -\frac{\varepsilon^2 \mu}{k_p} U$		$S_N = I\eta + \frac{1}{2F} I h_w$	
阴极催化层	$S_M = -\frac{M_{O_2}}{4F} \bullet I + \frac{M_w}{2F} \bullet I + a \frac{M_w}{F} \bullet I$		$S_U = -\frac{\varepsilon^2 \mu}{k} U$	
	$S_{O_2} = -\frac{M_{O_2}}{4F} \bullet I$		$S_N = 0$	

2.2 边界条件及数值计算方法

入口处的速度、组分浓度和温度为已知，即第一类边界条件；在出口应用压力出口边界条件，其余变量应用 STAR-CD 中定义的边界条件。

经过多次试验，模型划分的网格数为 35×45 时能够达到较好的收敛结果，为了计算方便在 STAR-CD 中将 PEM 定义为固体边界，电动力学耦合计算和 PEM 中的水的传输用子程序计算，同时用户子程序还用来计算方程中添加的源项，修改迭代过程中的计算系数。对于所有守恒方程要求迭代计算达到的误差小于 10^{-4} 。

3 数值计算结果和分析

数学模型求解所采用的物性参数主要从 Sukkee Um^[3] 和 D. M. Bernardi^[1] 文献中得到，PEMFC 特性结构参数和基础运行工况列于表 2。

Table II. Physical parameters and properties at 353 K.

Quantity	Value	Quantity	Value
Gas channel length, L	7.112 cm	Gas channel width	0.0762 cm
Backing layer width	0.0254 cm	Catalyst layer width	0.00287 cm
Membrane width	0.023 cm	Faraday constant, F	96487 C/mol
Permeability k_p	$1.76 \times 10^{-7} \text{ cm}^2$	porosity ε	0.4
Transfer coefficient a_c	2	transfer coefficient, a_a	2
Inlet nitrogen-oxygen mole ration, X_{N_2}/X_{O_2}			0.79/0.21
Air-side inlet pressure/fuel-side inlet pressure			5/3 atm
O ₂ stoichiometric flow ratio, ξ_+			3.0
H ₂ stoichiometric flow ratio, ξ_-			2.8
Relative humidity of inlet fuel/air (anode/cathode)			100/0%

3.1 计算的有效性

图 2 为模型计算的电池极化曲线,与实验数据^[9]比较可以看出,数值计算的结果和实验数据基本吻合,说明了模型的正确性,个别的差异主要是由于模型中没有考虑液态水的影响,这些因素将在进一步的研究中予以考虑。

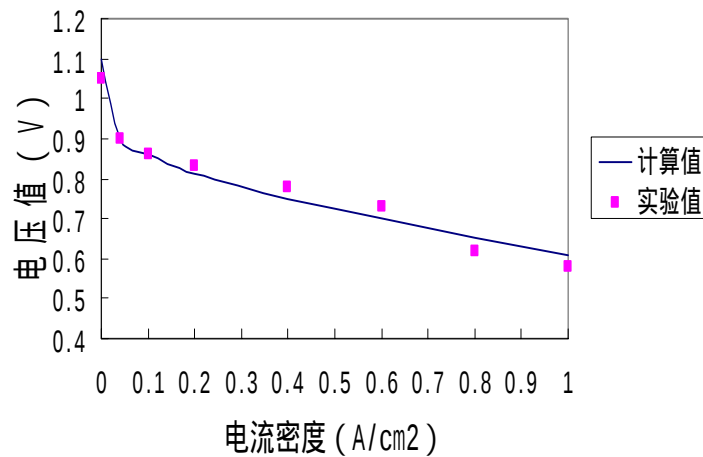


图 2—极化曲线的计算值与实验值的比较

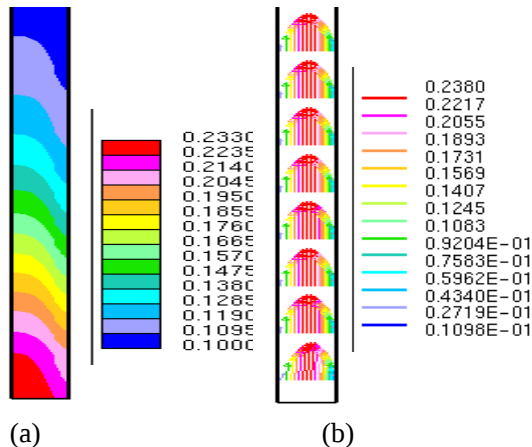


图 3 - $E_{\text{cell}} = 0.8 \text{ V}$, $\varepsilon = 0.4$ 时 (a) 阴极氧气质量分率 (b) 阴极反应物速度分布。

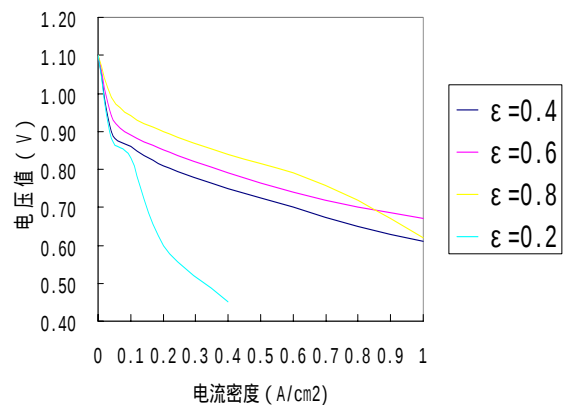


图 4 - 扩散层不同空隙率下电池的极化曲线

图 4 和图 5 分别表现了扩散层不同空隙率对电池平均电流密度和阴极催化层电流分布的影响,过小和过大的空隙率都会影响电池电流密度的分布;图 6 为 $Y = L/2$ 处氧气的质量分率分布,从图中我们可以看出,当氧气到达阴极催化层,其质量分率急剧下降,这是由于氧气的传质方式变为以溶解渗透为主,这于文献^[14]的结论是一致的。

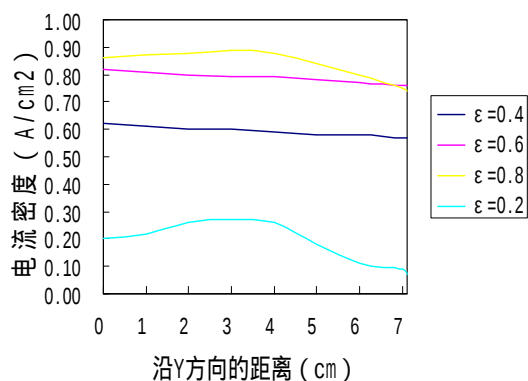


图 5 - 阴极催化层 Y 方向的电流密度分布
($E_{cell}=0.8V$)

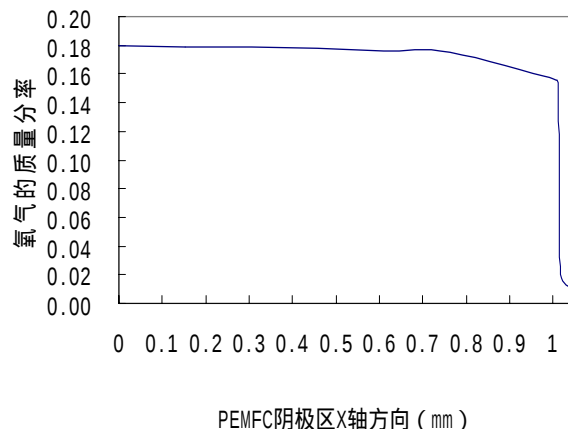


图 6 - $Y=L/2$ 处阴极氧气的质量分率分布
($E_{cell}=0.8V$, $\varepsilon=0.4$)

4 结论

本文通过建立二维数学模型, 分析了 PEMFC 内部的传热、传质现象, 主要研究了扩散层孔隙率对氧气传输以及电流密度分布的影响, 发现一定范围内孔隙率的增大可以提高电流密度, 本文的工作有助于涉及到两相流时孔隙率对电池性能影响的研究。

5 参考文献:

- [1] D. M. Bernardi, and M. W. Verbrugge, J. Electrochem. Soc., 139, 2477 (1992).
- [2] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, Polymer electrolyte fuel cell model, Journal of the Electrochemical Society 138 (8) (1991) 2334-2342.
- [3] Sukkee Um, C.-Y. Wang, and K. S. Chen, Computational Fluid Dynamics Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 147 (12) 4485-4493 (2000)
- [4] T.V. Nguyen, R.E. White, A water and heat management model for proton-exchange-membrane fuel cells, Journal of the Electrochemical Society 140 (8) (1993) 2178-2186.
- [5] C. Y. Wang, W. B. Gu, and B.Y. Liaw, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 3407 (1998).
- [6] C.Y. Wang, P. Cheng, A multiphase mixture model for multiphase, multi-component transport in capillary porous media I: model development, Int. J. Heat Mass Transfer 39 (1996) 3607-3618.
- [7] Wang Ying, Tae-Hyun Yang, Wong-Yong Lee, Three-dimensional analysis for effect of channel configuration on the performance of a small air-breathing proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), Journal of Power Sources, 145 (2005) 572-581
- [8] K. DANNENBERG, P. EKDUNGE2 and G. LINDBERGH, Mathematical model of the PEMFC, Journal of Applied Electrochemistry 30: 1377-1387, 2000.
- [9] E.A.Ticianelli, C.R.Derouin, and S.Srinivasan, J Electroanal.Chem, 51,275(1998)