

质子交换膜燃料电池及其数学模型简述*

邹青松, 李志文, 李德芳
(中山大学数学与计算科学学院, 广东 广州 510275)

摘要: 以氢氧质子交换膜燃料电池为例, 阐述了燃料电池的工作以及计算燃料电池动力学的基础数学模型。这个模型包括五个基本的控制方程: 质量、动量、组分传递、电荷和能量方程以及各物理化学属性之间的关系。

关键词: 燃料电池; 氢氧质子交换膜燃料电池; 计算燃料电池动力学

中图分类号: O241.21; O646.54 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579(2010)05-0011-04

A Brief Review on Proton Exchange Membrane Fuel Cells and their Mathematical Model

ZOU Qingsong, LI Zhiwen, LI Defang
(School of Mathematics and Computational Science,
Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The mathematical model of computational fuel cell dynamics (CFCD) is presented by choosing the hydrogen-oxygen proton exchange membrane fuel cell as an example. Our model includes five basic equations: mass, momentum, transmission components, charge and energy equations, and the relationships among all the physical and chemical quantities as well.

Key words: fuel cells; hydrogen-oxygen proton exchange membrane fuel cells; computational fuel cell dynamics

燃料电池 (Fuel Cell) 是一种电化学能源转化装置, 它将燃料和氧化剂的化学能通过电化学反应直接转换成电能和热能。因其能源转化率高、低污染或零污染、低噪声等优点, 燃料电池成为 21 世纪能源技术开发的热点^[1-3]。作为最早获得实际商业应用的燃料电池, 质子交换膜燃料电池 (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC) 是人们公认的电动交通工具、小规模区域性电站和便携式设备以及航天器等的首选理想能源。经过几十年的发展, 特别是近十多年来的包括膜电极组件 (Membrane Electrode Assembly, MEA) 和低密度铂金催化装载等技术的突破, PEMFC 在技术上已经趋于成熟^[4]。然而, PEMFC 的真正商业化仍面临着提高电池性能、延长电池寿命、降低成本等方面的挑

战, 这就迫切要求通过建立精确的数学模型来对不同规模的燃料电池进行工作细节的精确描述、预测和模拟, 使其内部各组分传输以及电化学反应过程可视化, 加深对其工作过程和性能的了解并优化电池的工业设计。更多有关 PEMFC 的内容可参考^[5-11]。

1 工作机理

本节以氢氧质子交换膜燃料电池为例阐述燃料电池的工作机理。氢氧质子交换膜燃料电池是利用电解水的逆反应来发电的, 电池内部结构如图 1 所示^[12]。在阳极和阴极间包括集流板、流场板、气体扩散层、催化剂层和质子交换膜几个组成部分。

1) 质子交换膜 (PEM) 是一种电解质, 兼有隔膜和电解质的作用。主要作用是把混合极易爆炸

* 收稿日期: 2009-09-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (10601070)

作者简介: 邹青松 (1973 年生), 男, 副教授, 博士; 通讯作者: 李志文; E-mail: lzhsysu@126.com

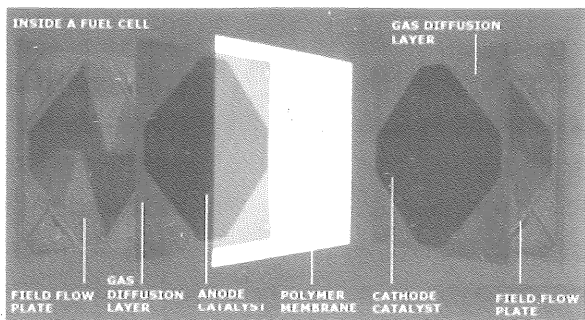


图 1 燃料电池内部结构图
Fig. 1 The internal structure of fuel cells

的氢气氧气隔离开并且使电离的质子从一极传送到另一极,同时使电子受阻。质子交换膜材料多为全氟磺酸型固体聚合物,酸分子固定在聚合物上,不能自由移动,酸分子上的质子却可以自由迁移,其典型厚度为 0.05 ~ 0.18 mm。

2) 催化剂层包括阴极催化剂层和阳极催化剂层,是进行化学发应的区域,其内部粗糙多孔,因此有足够的比表面积来促使氢气和氧气的电化学反应。

3) 气体扩散层 (GDL) 包括阴极和阳极两个气体扩散层。它是导电材料制成的多孔合成物,燃料气体通过它到达催化剂层,它对气体的均匀性起到很重要作用。

4) 流场板 (FFP) 也就是气体流层,是燃料和氧化剂的通道,可以分为条形流场、蛇形流场、交指形流场、点状流场等。

5) 集流板用来收集电子,是电极与外电路之间的电流通道。

PEMFC 工作原理简述 (见图 2) 如下:

1) 氢气通过管道或者导气板到达阳极,一般

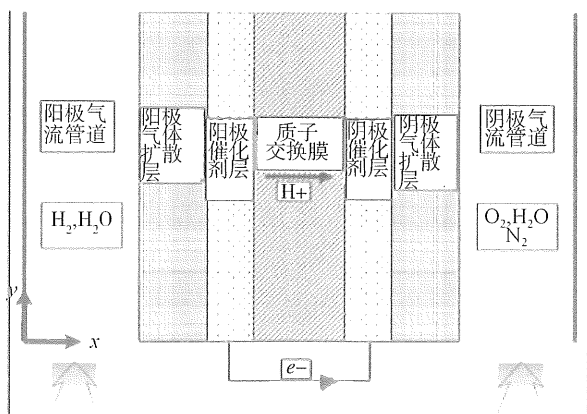
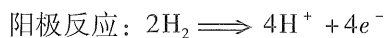
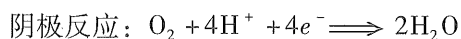


图 2 燃料电池工作原理图
Fig. 2 The working principle of fuel cells

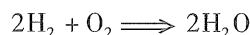
为防止膜阳极面过干,采用氢气和水蒸汽一同输入的方法。阳极气体通过扩散层到达阳极催化剂层,氢气在催化剂的作用下,一个氢气分子分解成两个电离的氢离子 (也就是氢质子) 和两个电子。氢离子通过电解质 (交换膜) 到达阴极,电子通过外电路,形成直流电。反应的方程式可表示为:



2) 在电池阴极面,氧气或者空气通过管道或者导气板到达阴极扩散层。在阴极催化剂层,氧分子与氢离子和电子结合发生反应,产生水和热量。生成的热量和部分生成的水随着气流被带出燃料电池的内部,另一部分水在电渗力等作用力的作用下通过膜向阳极方向移动。反应的方程式如下:



综合 1) 和 2) 的总反应方程式为:



2 计算燃料电池动力学

质子交换膜燃料电池的机理虽然很简单,但是在其发生电化学反应之前和之后,却要进行许多复杂的电化学传输现象。这些过程能否顺利地进行,对于质子交换膜燃料电池能否正常工作有很大的影响^[13-15]。计算燃料电池动力学主要研究电化学运动中组分的多维传输现象和电荷 (电子和离子) 传输,为研究燃料电池动力学提供数学支撑。

燃料电池单相模型包括 5 个守恒方程: 质量、动量、组分、电荷和能量守恒方程。这些传输方程通过在不同区域源项的不同表达来描述反应的动态和聚合物电解质中的电渗力。这种对流 - 扩散方程可以笼统地表示成:

$$\frac{\partial (\rho\phi)}{\partial t} + \nabla(\rho v\phi) = \nabla(\Gamma\nabla\phi) + S$$

其中: ϕ 表示具有守恒型的通用变量,可以代表求解变量; ρ 表示密度, v 表示速度矢量, Γ 表示扩散系数, S 表示源项。源项的产生是因为电池的电化学反应主要发生在电极的 3 个相位: 电子、电解液和气体。

1) 连续性方程。

在假设流体为连续介质和低速流条件下,连续方程为

$$\frac{\partial (\varepsilon\rho)}{\partial t} + \nabla(\varepsilon\rho u) = S_m$$

左边第一项为非稳态项,左边第二项为对流项,右边项为质量源项。 ε 表示孔隙率,其他符号与上面定义相同。对于流场、扩散层以及膜, S_m 均为 0;

而对于催化层, 有

$$S_m = \sum_i M_i S_i + M_{H_2O} \nabla \cdot (D_w^m \nabla c_{H_2O})$$

其中: D_w^m 为水在膜中的扩散系数; M_i 代表组分的摩尔质量; c_i 表示组分的摩尔浓度, 单位为 mol/m^3 。而在实际操作中, 有一种有效地简化方法是忽略质量源项 S_m 并且假设气体密度是个常量^[12], 这样, 连续性方程可简化为

$$\nabla \cdot (\varepsilon \rho \mathbf{u}) = 0$$

假设气体为理想气体, 混合气体密度可以由下式得到

$$\rho = \sum M_i c_i \quad (1)$$

2) 动量方程。

对于牛顿流体, 考虑了切应力和正应力, 应用斯托克斯黏性定律推出动量方程的形式为

$$\frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{\partial (\rho \mathbf{u})}{\partial t} + \frac{1}{\varepsilon} \nabla (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) \right] = -\nabla p + \nabla (\mu \nabla \mathbf{u}) + S_u$$

左边第一项为非稳态项, 左边第二项为对流项; 右边第一项和第二项为扩散项, 右边第三项为动量源项。 p 和 μ 分别表示压力和黏度, 其他符号定义同上。动量源项是基于 Darcy 法则加入的, 代表了额外的拉力, 在扩散层和催化剂层表示为: $S_u = -\frac{\mu}{K} \mathbf{u}$, K 为多孔介质的渗透性。

假设气体密度的恒定性, 可得到简化的动量方程

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

上式所示的动量方程, 根据 Darcy 定理的描述即可以退化为^[4]

$$\mathbf{u} = -\frac{K}{\mu} \nabla p \quad (2)$$

3) 组分方程。

我们有如下组分方程

$$\frac{\partial (\varepsilon c_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{u} c_i) = \nabla \cdot (D_i^{\text{eff}} \nabla c_i) + S_i$$

其中: 左边第一项为非稳态项, 左边第二项为对流项; 右边第一项为扩散项, 右边第二项为扩散源项。 D_i^{eff} 表示组分有效扩散系数, 组分源项在流道和扩散层中为 0, 在催化剂层, $S_i = -\frac{M_i s_i j}{nF}$, 对于氢气和氧气分别是 $S_{H_2} = -\frac{M_{H_2} j}{2F}$ 和 $S_{O_2} = \frac{M_{O_2} j}{4F}$; 对于膜中的水有, $S_i = -\nabla \cdot \left(\frac{n_d}{F} i_e \right) - \frac{s_i j}{nF}$ 。 F 为法拉第常数 (96487 C/mol), n_d 为电渗系数。

假设气体为稳态时, 组分方程简化为

$$\nabla \cdot (\mathbf{u} c_i) = \nabla \cdot (D_i^{\text{eff}} \nabla c_i) + S_i \quad (3)$$

4) 电荷方程。

电荷方程如下^[10]

$$\nabla \cdot (\kappa^{\text{eff}} \nabla \phi) + S_\phi = 0 \quad (4)$$

其中, κ^{eff} 为有效的电导率, ϕ 为相位电势, 在催化剂层, 源项 S_ϕ 的值等于 j , 即交换电流密度。

5) 能量方程。

对于可以忽略黏性耗散作用的稳态的低速流, 能量方程可以表示为

$$\frac{\partial [(\rho c_p)_m T]}{\partial t} + \nabla (\rho c_p \mathbf{u} T) = \nabla (k^{\text{eff}} \nabla T) + S_T$$

左边第一项为非稳态项, 左边第二项为对流项; 右边第一项为扩散项, 右边第二项为能量源项。其中, c_p 、 k^{eff} 、 S_T 分别表示定压比热、有效导热系数、温度。 S_T 为能量源项, 在催化剂层和膜中分别表示为^[11]

$$S_T = j \left[\eta + T \left(\frac{dU_{oc}}{dT} \right) \right] + (i_e^2 / \kappa^{\text{eff}})$$

$$S_T = i_e^2 / \kappa^{\text{eff}}$$

6) 物理化学属性及其相互关系。

各属性的相互关系的描述和表达式归纳如下。

交换电流密度 / ($\text{A} \cdot \text{m}^{-3}$)	阳极面: $j = a_{j_0,a}^{\text{ref}} \left(\frac{c_{H_2}}{c_{H_2,\text{ref}}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\alpha_a + \alpha_c}{RT} \cdot F \cdot \eta_a \right)$
	阴极面: $j = -a_{j_0,c}^{\text{ref}} \left(\frac{c_{O_2}}{c_{O_2,\text{ref}}} \right) \exp \left(-\frac{\alpha_c}{RT} \cdot F \cdot \eta_c \right)$
过电势/V	阳极面: $\eta_a = -\phi_e$
	阴极面: $\eta_c = V_{\text{cell}} - \phi_e - U_{oc}$
开路电压/V	$U_{oc} = 1.23 - 0.9 \times 10^{-3} (T - 298) + \frac{RT}{2F} \left(\ln p_{H_2} + \frac{1}{2} \ln p_{O_2} \right)$
电渗系数	$n_d = 2.5\lambda/22$
膜中水摩尔浓度 / ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)	$c_w^m = \rho_{\text{dry}} \lambda / EW$

水分子活跃性	$a = c_w RT/p^{\text{sat}}$
水饱和压力/ 1.01×10^5 Pa	$\log_{10} p^{\text{sat}} = -2.1794 + 0.02953(T - 273.15) - 9.1837 \times 10^{-5} \cdot (T - 273.15)^2 + 1.4454 \times 10^{-7}(T - 273.15)^3$
水含量	$\lambda = \begin{cases} 0.043 + 17.18a - 39.85a^2 + 36.0a^3, & 0 < a \leq 1 \\ 14 + 1.4(a - 1), & 1 < a \leq 3 \\ 16.8, & a > 3 \end{cases}$
膜中水的扩散系数/ $(\text{m}^2 \cdot \text{S}^{-1})$	$D_w^m = \begin{cases} 3.1 \times 10^{-7} \lambda (e^{0.28\lambda} - 1) e^{[-2.346/T]}, & 0 < \lambda \leq 3 \\ 4.17 \times 10^{-8} \lambda (1 + 161e^{-\lambda}) e^{[-2.346/T]}, & \text{otherwise} \end{cases}$
质子电导率/ $(\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$	$\kappa = (0.5139\lambda - 0.326) \exp\left[1.268\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right]$
有效的扩散率和电导率/ $(\text{m}^2 \cdot \text{S}^{-1})$	$D_i^{\text{eff}} = D_i e^{1.5}, \quad \kappa^{\text{eff}} = \kappa_i e^{1.5}$

利用上述数学模型, 通过计算流体力学软件 Fluent, 或者 Star-CD 的专用燃料电池模块, 可以对 PEMFC 进行大规模模拟。Meng 等^[10] 利用该模型对蛇型五流道 PEMFC 在注入完全加湿气体和低湿度气体的两种情况下进行研究, 通过并行计算第一次实现了百万数量级栅格点的模拟, 实现了较好的拟合度。

参考文献:

- [1] HOOGERS G. Fuel cell technology handbook [M]. London: CRC Press, 2003.
- [2] COOK B. An introduction to fuel cells and hydrogen technology [R]. 2001.
- [3] CHANG P. Computational fuel cell dynamics - III [R]. 2005.
- [4] 温小飞. 质子交换膜燃料电池的热模拟及软件开发 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2005.
- [5] 律翠萍, 叶芳, 郭航, 等. 质子交换膜燃料电池的水热管理 [J]. 节能, 2005, 25(8): 6 - 10.
- [6] GURAU V, LIU H T, KAKAC S. Two-dimensional model for proton exchange membrane fuel cells [J]. Aiche Journal, 1998, 44(11): 2410 - 2422.
- [7] 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: 40 - 50.
- [8] PASAOGULLARI U, WANG C Y. Liquid water transport in gas diffusion layer of polymer electrolyte fuel cells [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(3): A399 - A406.
- [9] BERNARDI D M, VERBRUGGE M W. Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte [J]. Aiche Journal, 1991, 37(8): 1151 - 1163.
- [10] MENG H, WANG C Y. Large-scale simulation of polymer electrolyte fuel cells by parallel computing [J]. Chemical Engineer Science, 2004, 59(16): 3331 - 3343.
- [11] SPRIGER T E, ZAWODZINSKI T A, GOTTESFELD S. Polymer electrolyte fuel cell model [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1991, 138(8): 2334 - 2341.
- [12] WANG C Y. Fundamental models for fuel cell engineering [J]. Chem Rev, 2004, 104: 4727 - 4766.
- [13] MOTUPALLY S, BECKER A J, WEIDNER J W. Diffusion of water in n115 membranes [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147(9): 3171 - 3177.
- [14] PASAOGULLARI U, WANG C Y. Two-phase modeling and flooding prediction of polymer electrolyte fuel cells [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(2): A380 - A390.
- [15] UM S, WANG C Y, CHEN K S. Computational fluid dynamics modeling of proton exchange membrane fuel cells [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147(12): 4485 - 4493.