考虑催化层中气液态水影响的 PEMFC 微观模型

陈秋香¹ 张洁婧^{1,2} 王宇新^{1,*}(¹天津大学化工学院, 化学工程联合国家重点实验室, 天津 300072; ²吉林农业大学生命科学院, 长春 130118)

摘要: 在考虑气、液两相水影响的条件下基于微观格点催化层模型对聚合物膜燃料电池(PEMFC)性能进行了模拟. 通过氧浓度分布和反应速率分布的比较, 说明了同时考虑催化层中气、液两相水影响的必要性. 模拟分析了液态水体积分数、氧气浓度及氧还原反应速率等在阴极催化层中的分布情况和影响因素. 考察了不同程度‘水淹’情况下的电池性能以及催化层孔隙率对水传递和电池性能的影响. 结果显示, 催化层中‘水淹’程度对电池性能有显著影响. 催化层中较大的孔隙率便于其中水的排出, 从而有利于提高电池性能.

关键词: 催化层; 质子交换膜燃料电池; 格点模型; 液态水传递; 液态水饱和度
中图分类号: O646

Micro-Modelling of PEMFC Taking Account of Gaseous and Liquid Water inside the Catalyst Layer

CHEN Qiu-Xiang¹ ZHANG Jie-Jing^{1,2} WANG Yu-Xin^{1,*}(¹State Key Laboratory of Chemical Engineering, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, P. R. China; ²School of Life Sciences, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, P. R. China)

Abstract: The performance of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) was simulated with a microstructure lattice model of the catalyst layer, including the effect of liquid and gaseous water. Comparisons of simulations where liquid water was and was not factored in were carried out, demonstrating the necessity of including liquid and gaseous water effects in the catalyst microstructure. The distribution of the degree of liquid water saturation, oxygen concentration, and rate of oxygen reduction with catalyst layer thickness were calculated, and factors affecting these distributions were investigated. Water ‘flooding’ in the catalyst layer had a significant influence on PEMFC performance. Higher catalyst layer porosity facilitated water drainage and was beneficial to PEMFC performance.

Key Words: Catalyst layer; Proton exchange membrane fuel cell; Lattice model; Liquid water transport; Liquid water saturation

1 引言

聚合物膜燃料电池(PEMFC)具有高效、清洁、模块化、启动快等优点, 可望作为动力电源、便携电源和固定分散电源在广泛的领域中得到应用. PEMFC的核心部件是膜电极(MEA), 由聚合物电解质膜和其两侧的电极催化层组成. 而电极催化层一般由随机分布的三相构成, 分别为电子导电的催化剂相、

离子导电的聚合物电解质相和传导反应物的孔相. PEMFC催化层中的电化学反应只能发生在同时具有电子导电、离子导电和反应物传输通道的催化剂位点上. 催化层结构和其中各成分的传输对电极反应有极大影响. 所以, 了解其中的构效关系对于提高 PEMFC 性能至关重要. 目前的实验分析表征方法对微观尺度催化层中的构效关系研究仍有很大

Received: October 31, 2012; Revised: January 8, 2013; Published on Web: January 8, 2013.

*Corresponding author. Email: yxwang@tju.edu.cn; Tel: +86-22-27890515.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20606025).

国家自然科学基金(20606025)资助项目

局限性,而数学模拟为此提供了重要手段.

由于PEMFC多在常压和80 °C工作,气、液两态的水都会存在于电池的阴极催化层中.水在阴极催化层中的存在和传输会影响氧气的浓度和传递,从而对整个PEMFC的性能造成影响.最极端的影响是,电池因阴极被‘水淹’而性能大幅下降.因此,在若干PEMFC的宏观模拟研究中已经考虑了气、液态水的因素,其中涉及的模型包括界面模型、^{1,2} 拟均相模型³⁻⁷以及团聚体模型等.⁸⁻¹³但是宏观模型不能够给出催化层结构中的局部信息.为了深入了解电极中结构、传递和电化学反应间的相互关系,需要对PEMFC催化层进行微观尺度上的模型化和模拟研究.

PEMFC的微观模拟一般是基于各种微观的催化层格点模型.¹⁴格点模型为不同空间位置的格点分配不同的属性.所以只要格点划分得足够细致,就能足够精确地模拟催化层的复杂结构以及其中的传质和反应.但由于格点模型本身的复杂性,到目前为止多数PEMFC的微观模拟中并没有考虑催化层中水的存在和影响,¹⁴⁻²¹只有少数模拟中考虑了气态水,²²⁻²⁴尚未见有考虑了气、液态水的微观模拟的报道.实际上,催化层中的气态水只会降低反应物浓度.而液态水则可能阻塞反应物的传递通道,从而可能对PEMFC性能有更大影响.

本文中我们以先前提出的阴极催化层“孔-固两相格点模型”¹⁷为基础,模拟研究了阴极催化层中气、液态水并存时的PEMFC性能.我们计算了液态水、氧气、电化学反应速率等在催化层中的分布情况,考察了催化层在不同程度‘水淹’情况下的电池性能,并将模拟得到的电池极化曲线与电池性能实验数据进行了比较.

2 数学模型

2.1 催化层格点模型

我们考虑的PEMFC催化层由随机分布的Pt/C催化剂颗粒、离子聚合物及孔组成.阴极催化层的“孔-固两相格点模型”由蒙特卡罗方法建立,即按孔相和固体相的体积比产生随机数的方式分配两相格点的空间位置.模型中的孔相表示催化层中的孔,固体相表示离子聚合物和Pt/C催化剂的混合体.我们选用格点阵列的元素数为15×15×60,即在催化层厚度方向排60个元素,在平面方向各排15个元素.每个元素的大小与Pt/C颗粒的平均尺寸相

当,为50 nm×50 nm×50 nm.详细的建模过程已经在文献¹⁷中描述.我们以前的研究²⁵已经表明,此规模的平行格点阵列足以产生可重复的模拟结果.

模型建立完成后,需要分别检查孔相和固体相的联通性以及各相元素的有效性.在催化层中,在贯通通道上的孔相元素为有效孔相元素.而孤立孔相元素和局部联通通道上的孔相元素属于无效孔相元素,因为反应物和产物不会从外界达到此元素位置,也不会从此位置输送到外界.类似地,能够同时传递电子和质子的固体相元素为有效的固相元素.孤立的固相元素或者局部导电通道上的固相元素均为无效的固相元素.无效的孔相和固相元素统称为无效元素.格点阵列中连通性的确定和各元素有效性的判断和标记具体方法也已经在文献¹⁷中说明.各种元素确立和标记后的催化层格点模型如图1所示.

2.2 控制方程和边界条件

本文限于考虑稳态、恒温工作的PEMFC,并且着重于阴极催化层中的液态水对电池性能的影响.为便于模拟计算,我们采取如下假定:

- (1) 由聚合物膜进入阴极的氢气和水可以忽略,阴极中氧气向膜的扩散也可以忽略;
- (2) 相对于在催化层气孔中的传递,气体在固相和液态水中的传递可以忽略;
- (3) 由于Pt/C催化剂的电子电导率远高于离子

图1 催化层孔-固两相格点模型

Fig.1 A pore-solid lattice model of catalyst layer
CL-GDL: the interface between catalyst layer and gas diffusion layer;
M-CL: the interface between membrane and catalyst layer

导体的电导率, 而催化层中催化剂和离子导体的体积分数相差不大, 故假设催化层中的电子电势梯度为零, 各处电势等于平衡电势;

(4) 假设催化剂活性位均匀分布在各固相元素的外表面上.

2.2.1 氧气在孔相通路的传递

氧气仅在 Pore 相通路中传递, 并且在通路内没有氧气的生成或消耗, 故氧气的质量守恒方程为

$$\nabla \cdot (-D_{\text{eff}}^{O_2} \nabla C_{O_2}) = 0 \quad (1)$$

其中, C_{O_2} 表示孔相中局部氧气浓度, $D_{\text{eff}}^{O_2}$ 表示氧气在孔相中的有效扩散系数. 考虑到由于电化学反应生成的液态水占据了部分孔空间, 使得实际气体传递的有效空间减少, 故依据 Bruggeman 修正将氧有效扩散系数与氧气在空气中的扩散系数 ($D_g^{O_2}$) 的关系表达为

$$D_{\text{eff}}^{O_2} = D_g^{O_2} [\phi(1 - s_L)]^{1.5} \quad (2)$$

此处 s_L 为液态水饱和度, 定义为液态水的体积与孔体积之比. ϕ 为催化层孔隙率.

2.2.2 水蒸气在孔相通路中的传递

水蒸气也在孔相通路中传递, 并可能在通路中存在水的汽化或冷凝, 故其质量守恒方程为

$$\nabla \cdot (-D_{\text{eff}}^V \nabla C_V) = R_w \quad (3)$$

其中, C_V 表示孔相中局部水蒸气浓度, D_{eff}^V 表示水蒸气在孔相中的有效扩散系数. 与氧气在孔相中的有效扩散系数类似, D_{eff}^V 与水蒸气在空气中的扩散系数 (D_g^V) 关系表达为

$$D_{\text{eff}}^V = D_g^V [\phi(1 - s_L)]^{1.5} \quad (4)$$

方程(3)中的 R_w 表示气液转化的摩尔通量, 其表达式为⁸

$$R_w = K_v \frac{\phi s_L \rho_L}{M_L} (p_v^{\text{sat}} - y_v p) q + K_{\text{con}} \frac{\phi(1 - s_L) y_v}{RT} (p_v^{\text{sat}} - y_v p) (1 - q) \quad (5)$$

其中, ρ_L 、 M_L 分别表示液态水的密度和摩尔质量, K_v 、 K_{con} 分别表示水的蒸发和冷凝速率常数, p 是气相总压力, p_v^{sat} 为电池操作温度下的饱和蒸气压, y_v 表示气相中水蒸气的摩尔分数, 参数 q 是转换函数, 定义为

$$q = \left[1 + \frac{|p_v^{\text{sat}} - y_v p|}{p_v^{\text{sat}} - y_v p} \right] \times \frac{1}{2} \quad (6)$$

2.2.3 液态水在孔相通路中的传递

阴极催化层中电化学反应生成水为液态, 此液

态水以及水蒸气冷凝产生的水均在孔相通路中传递, 通路中存在水的汽化或冷凝, 故质量守恒方程为

$$\nabla \cdot N_L = -R_w \quad (7)$$

其中, N_L 表示液态水的摩尔传递通量. 在多孔介质中, 液态水传递的主要推动力是毛细管压力, 于是可用 Darcy 定律来描述液态水的传递:

$$N_L = -\frac{\rho_L K_L}{M_L \mu_L} \nabla p_L \quad (8)$$

式中 μ_L 表示液态水粘度, K_L 表示液态水在催化层中的有效渗透率, 等于反映多孔介质结构特征的绝对渗透率 $K_{L,0}$ 和与液态水饱和度有关的相对渗透率 K_{rL} 之积:²⁶

$$K_L = K_{L,0} K_{rL} \quad (9)$$

$$K_{rL} = S^4 = \left(\frac{s_L - s_{\text{im}}}{1 - s_{\text{im}}} \right)^4 \quad (10)$$

上式中, s_{im} 表示液态水的束缚饱和度.²⁷ 其含义为, 即使在很高的毛细管压力作用下, 多孔介质中仍保留一定数量的水不被排除. S 称为液态水比饱和度.²⁷

在方程式(8)中 p_L 表示液态水的压力, 其与毛细管压力 p_c 和气相压力 p 有关:

$$p_c = p - p_L \quad (11)$$

将方程(11)带入方程(8)中, 并根据整个催化层中气相压力梯度为零, 可得:

$$N_L = -\frac{\rho_L K_L}{M_L \mu_L} \nabla (-p_c) \quad (12)$$

还可进一步将液态水通量表达为 S 的关系式:

$$N_L = -\frac{\rho_L K_L}{M_L \mu_L} \left(-\frac{dp_c}{dS} \right) \nabla S \quad (13)$$

多孔介质中毛细管压力与液态水饱和度的关系可由 Leverett J 函数给出,²⁸ 并可用 S 取代 Leverett J 函数中的 s_L ,¹¹ 于是有:

$$J(S) = \frac{p_c}{\sigma \cos \theta} \sqrt{\frac{K_{L,0}}{\phi}} \quad (14)$$

$$J(S) = 1.417(1 - S) - 2.120(1 - S)^2 + 1.263(1 - S)^3 \quad (15)$$

其中, σ 为气液界面张力, θ 为液体接触角.

2.2.4 质子在固相通路中的传递

质子在固相通路中传递时没有质子的消耗或生成, 故其电荷守恒方程为

$$\nabla \cdot (-K_{\text{eff}}^P \nabla \phi_P) = 0 \quad (16)$$

$$K_{\text{eff}}^P = K_P \lambda^{1.5} \quad (17)$$

其中, K_{eff}^p 表示固相中的有效质子电导率, φ_p 表示固相中局部质子电势, λ 为固相中离子聚合物的体积分数, K_p 为离子聚合物的质子电导率.

2.2.5 固/孔界面边界条件

由于假设催化剂活性位均匀分布在各固相元素的外表面, 则电化学反应发生在有效固相和有效孔相的界面上, 即活性固/孔界面(active S/P interfaces)上. 根据电化学动力学方程, 氧气的消耗速率 R_{O_2} 可表示为

$$R_{O_2} = \begin{cases} -\frac{\xi}{4F} i_0 (1-s_L) \frac{C_{O_2}}{C_{\text{ref}}} \exp\left(-\frac{aF}{RT} \eta_c\right) & \text{at active S/P interfaces} \\ 0 & \text{at inactive S/P interfaces} \end{cases} \quad (18)$$

其中, i_0 为交换电流密度, C_{ref} 为参考浓度, a 为电荷转换系数, η_c 为阴极过电位, F 、 R 和 T 分别为法拉第常数、普适气体常数和操作温度. 液态水的存在会覆盖一部分反应活性位, 使得反应速率减小, 故在式(18)引入了 $(1-s_L)$ 因子, 以反映液态水对反应速率的影响. 为关联模型中固相单元的面积 S_m 与催化层中实际催化剂的面积 S_r , 根据文献¹⁴ 引入二者的相关因子 ξ :

$$\xi = \frac{S_r}{S_m} = \left\{ \left[\frac{m_{\text{Pt}} A}{(4/3)\pi r_{\text{Pt}}^3 \rho_{\text{Pt}}} \right] 4\pi r_{\text{Pt}}^2 \right\} \times \frac{1}{S_m} \quad (19)$$

此处 ρ_{Pt} 表示金属 Pt 的密度, m_{Pt} 表示单位催化层面积上的 Pt 载量, A 表示与格点阵列对应的实际催化层面积, r_{Pt} 表示 Pt 颗粒的平均半径. 阴极过电位 η_c 与质子电势 φ_p 及电子电势 φ_e 及平衡电势差 $E_{\text{eq,c}}$ 有关, 表达式为

$$\eta_c = \varphi_e - \varphi_p - E_{\text{eq,c}} \quad (20)$$

根据阴极电化学反应及法拉第定律, 质子的消耗速率 R_p 及液态水的生成速率 R_L 与 R_{O_2} 的关系分别为

$$R_p = 4FR_{O_2} \quad (21)$$

$$R_L = -2R_{O_2} \quad (22)$$

2.2.6 膜与催化层(M-CL)界面边界条件

在 M-CL 界面没有电子传递, 并且已经假定由聚合物膜进入阴极的水和阴极中氧气向膜的扩散可以忽略, 所以此界面上电子电流、氧气及水蒸气的通量都为零. 另外, 在 M-CL 界面上质子尚未消耗, 故通过的质子电流密度等于总的电流密度 I . 同样由于我们假设由聚合物膜进入阴极的水可以忽略, 则在 M-CL 界面上液态水通量为零. 这样, 在 M-CL 界面上有:

$$D_{\text{eff}}^{O_2} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial \vec{n}} = 0, \quad D_{\text{eff}}^V \frac{\partial C_V}{\partial \vec{n}} = 0,$$

$$N_L = 0, \quad -K_{\text{eff}}^p \frac{\partial \varphi_p}{\partial \vec{n}} = I \quad (23)$$

2.2.7 催化层与扩散层(CL-GDL)界面边界条件

气体扩散层中仅有电子传递, 没有质子传递. 所以在 CL-GDL 界面质子电流为零. 水蒸气和氧气在 CL-GDL 界面的浓度设定为常数 C_{V0} 和 C_0 . 对液态水, 设定其在 CL-GDL 界面的饱和度为常数 s_0 . 这样, 在 CL-GDL 界面上有

$$C_{O_2} = C_0, \quad C_V = C_{V0}, \quad -K_{\text{eff}}^p \frac{\partial \varphi_p}{\partial \vec{n}} = 0, \quad S = \frac{s_0 - s_{\text{im}}}{1 - s_{\text{im}}} \quad (24)$$

若将水蒸气在 CL-GDL 界面的浓度近似为水蒸气在阴极入口处的浓度, 故可根据电池进料气中水蒸气的饱和蒸气压 p_{V1}^{sat} 求出其浓度:

$$C_{V0} = \frac{RH p_{V1}^{\text{sat}}}{RT} \quad (25)$$

对于氧气在此界面上的浓度, 假设入口氧气在扩散层中的浓度呈线性变化, 可由 Fick 定律得出:

$$C_0 = C_{\text{in}} - \frac{IL_{\text{GDL}}}{4FD_{\text{eff,GDL}}} \quad (26)$$

其中, L_{GDL} 为扩散层厚度. $D_{\text{eff,GDL}}$ 表示氧气在扩散层中的有效扩散系数, 其值与扩散层孔隙率 ϕ_{GDL} 和曲折度 τ_{GDL} 有关, 表达式为

$$D_{\text{eff,GDL}} = D_g^{O_2} \frac{\phi_{\text{GDL}}}{\tau_{\text{GDL}}} \quad (27)$$

C_{in} 是扩散层入口即进料的氧气浓度, 其值与进气压力及气体相对湿度有关

$$C_{\text{in}} = 0.21 \frac{p - RH p_{V1}^{\text{sat}}}{RT} \quad (28)$$

2.2.8 四周边界条件

除了 M-CL、CL-GDL 界面和固/孔界面外, 计算区域的其它周边为对称边界, 表达式为

$$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial \vec{n}} = 0, \quad \frac{\partial C_V}{\partial \vec{n}} = 0, \quad \frac{\partial \varphi_p}{\partial \vec{n}} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial \vec{n}} = 0 \quad (29)$$

2.3 数值计算方法

完成几何建模后, 采用有限元方法对模型中相应的控制方程和边界条件进行求解, 得到一定电流密度下催化层中气体浓度、液态水饱和度以及反应速率等的分布. 在此基础上我们可以得出反映 PEMFC 性能的极化曲线.

PEMFC 电压 E_{cell} 是平衡电位 E_{eq} 、阳极过电位 η_a 、阴极过电位 η_c 以及欧姆过电位 η_{ohm} 的代数和, 表示为

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{eq}} + \eta_a + \eta_c + \eta_{\text{ohm}} \quad (30)$$

由于 PEMFC 中氢气氧化过电位远低于氧气还原过电位, 所以可以忽略阳极过电位. 而欧姆过电

位等于膜电阻 R_m 乘以电流 I , 这样式(30)可以写成

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{eq}} + \eta_c + IR_m \quad (31)$$

计算极化曲线时, 先设定池电流, 然后根据阴极过电位和欧姆过电位与电流的关系计算阴极过电位和欧姆过电位. 再根据式(31)计算池电压. 在不同电流设定下重复上述过程, 可得到极化曲线上每一点的电压-电流关系, 具体的算法流程如图2所示. 模型计算中选用的基本参数归纳于表1中.

3 模拟结果与讨论

3.1 忽略催化层中液态水可能造成的误差

为了考察忽略催化层中液态水时可能造成的误差, 我们按照 Qi 和 Kaufman²⁹ 的 PEMFC 实验参数用本文模拟方法及只考虑气相水的同样方法进行了 PEMFC 模拟. 这两种模拟及 Qi 和 Kaufman²⁹ 的实验极化曲线一并示于图3中. 从图中可以看出, 就极化曲线而言, 考虑液态水与否的模拟结果之间非常接近, 并且也与实验结果很接近. 这似乎显示, 模拟中考虑液态水的影响并不重要.

但是如果比较催化层中的氧气浓度分布和反应速率分布, 情况则不然(图4). 当模拟中只考虑气相水, 反应生成的水均以气态存在, 其对催化层中电化学反应的影响只是降低氧浓度. 而当水蒸气和

图2 PEMFC性能模拟算法框图

Fig.2 Diagram of algorithm flowchart for PEMFC simulation

液态水同时存在时, 一方面氧因水蒸气而被稀释, 另一方面氧传递阻力因液态水占据了部分孔空间而增加. 这使得氧分布较忽略液态水时有更大的梯度, 尽管分布趋势是一致的(图4a). 而反应速率分布的趋势则发生了明显改变(图4b). 忽略液态水时, 最高反应速率发生在 M-CL 界面一端. 当气、液态水均被考虑时, 最高反应速率向 CL-GDL 一侧偏移, 而且出现了非单调的变化, 以便与更陡的氧浓度分布相

表1 模型计算中选用的基本参数

Table 1 Parameters used for fuel cell in the model

Parameter	Value	Remark
p/Pa	1.0×10^5	Ref. 29
T/K	333.15	Ref. 29
T_i/K	348.15	Ref. 29
$\text{RH}/\%$	100	Ref. 29
L_{GDL}/m	3×10^{-4}	Ref. 30
ϕ_{GDL}	0.7	Ref. 13
$m_{\text{Pt}}/(\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2})$	0.12	Ref. 29
s_0	0.3	assumed
$i_0/(\text{A} \cdot \text{m}^{-2})$	8.5×10^{-5}	assumed
$C_{\text{ref}}/(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$	3.0	assumed
a	2	Ref. 31
E_{eq}/V	1.0	assumed
$R_m/(\Omega \cdot \text{m}^{-2})$	0.14	Ref. 32
$D_{\text{O}_2}^{(g)}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	1.88×10^{-5}	Ref. 14
$D_{\text{O}_2}^{(l)}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	1.28×10^{-5}	Ref. 22
$\mu_{\text{H}_2\text{O}}/(\text{Pa} \cdot \text{s})$	4.688×10^{-4}	
$\sigma/(\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$	0.0662	
$\theta/^\circ$	0	Ref. 2
$K_{\text{cat}}/\text{s}^{-1}$	100	Ref. 8
$K_{\text{V}}/(\text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	1×10^{-3}	Ref. 8
$K_{\text{L,O}}/\text{m}^2$	3×10^{-15}	Ref. 8
r_{Pt}/m	1×10^{-9}	assumed
$K_{\text{B}}/(\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$	6.5	Ref. 33

图3 两种模拟与实验极化曲线²⁹比较

Fig.3 Comparison of experimental²⁹ and two modeled polarization curves

E_{cell} : cell voltage, P_{cell} : power density

图4 电流密度 $I=1.40 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时两种模拟得出催化层中的(a)氧气浓度和(b)反应速率分布

Fig.4 Simulation of (a) oxygen profile and (b) reaction rate profile in catalyst layer based on the two models at the current density of $1.40 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$

The color from top to bottom in the right side color bar means the numerical value from big to small. unit of concentration distribution of oxygen in $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, unit of reaction rate in $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$, the same below.

适应。

由以上结果可知, 忽略液态水存在的微观模拟可造成催化层中浓度和反应分布的很大误差, 尽管得到的极化曲线可能相近, 但是催化层微观模拟的主要目的之一就是要得到变量分布信息, 更好地了解微观尺度上发生的过程, 从而能够优化催化层结构以提高其性能。所以, 同时考虑气液态水的存在和影响对催化层的微观模拟是很有必要的。

3.2 氧气浓度、电化学反应速率、液态水生成速率及液态水饱和度的分布

PEMFC 工作时, 氧气是由扩散层向催化层传递, 然后在催化层中因发生电化学反应而消耗。因此 CL-GDL 界面氧气浓度总是高于催化层中氧气浓度, 并且氧气浓度随电流密度的增加而变低, 如图 5

所示。当电流密度增加, 显然氧气在催化层中的消耗速率便会增大(图 6)。但是可以注意到, 反应速率的分布并没有氧气浓度分布那样的规律性。最大反应速率发生的位置是随着电流密度的改变而变化。

在低电流密度时, 氧气消耗速率较小, 即使在 M-CL 界面仍有较高浓度的氧气(图 5(a, b))。于是最高反应速率出现在 M-CL 界面一端(图 6(a, b)), 这样就可以减少质子的传递距离。由于电子传递所带来的欧姆极化可忽略不计, 此时对电池反应速率影响占主导地位的是质子传递所产生的欧姆极化。在 M-CL 界面附近质子传递路径最短, 欧姆极化最小, 所以此界面处反应速率最大。而在高电流密度时, 氧气消耗速率随之加大, 氧气刚进入催化层就被大部分消耗掉, 以致于在 CL-GDL 界面之外的大部分

图5 不同电流密度时催化层中氧气浓度分布

Fig.5 Concentration distribution of oxygen in catalyst layer at different current densities

区域浓度趋于零(图5c). 这时浓度极化成为反应速度的主要制约因素, 于是最大反应速度出现在氧传递距离最短的CL-GDL界面处(图6c).

显然, 催化层中液态水生成速率与电化学反应速率分布趋势完全一致(图6, 7及图4b)), 因为二者

是同一事物的两个方面. 由于已假设穿过M-CL界面传递的液态水传递通量可以忽略, 所以液态水饱和度的分布(即液态水在孔相的分布)是由其生成速率的大小和分布所决定的. 由图8可见, 无论电流密度如何, 液态水饱和度总是在M-CL界面端高, 在

图6 不同电流密度时催化层中电化学反应速率分布

Fig.6 Distribution of the rate of electrochemical reaction in catalyst layer at different current densities

图7 不同电流密度时催化层中液态水的生成速率分布

Fig.7 Distribution of the rate of liquid water production in catalyst layer at different current densities

unit of the rate of liquid water production in $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

图8 不同电流密度时催化层中液态水饱和度分布

Fig.8 Liquid water saturation distribution in catalyst layer at different current densities

Liquid water saturation is dimensionless, the same below.

图9 CL-GDL边界液体水饱和度(s_0)对电池性能的影响比较
Fig.9 Comparison of cell performance affected by different CL-GDL interface saturation (s_0)

CL-GDL 界面端低. 这是因为液态水只能从催化层的 CL-GDL 侧排出. 在中、低电流密度下, 或因液态水主要生成在 M-CL 端, 或因液体水生成平均速率高, 在催化层中均分布有较高的液态水饱和度(图 8 (a, b, c)). 但在高电流密度下, 绝大部分液体水生成于 CL-GDL 界面端, 极利于排出. 所以此时催化层中反而有较低的液态水饱和度分布(图 8d).

3.3 不同程度‘水淹’对电池性能的影响

催化层中液态水在 M-CL 和 CL-GDL 界面间单调变化, 并且 CL-GDL 界面液态水饱和度最低, 所以 CL-GDL 界面上的液态水饱和度可以大致反映催化层中总体的‘水淹’程度. 因此可以通过改变 CL-GDL 界面上的液态水饱和度来考察‘水淹’程度对电池性能的影响.

从图 9 可以看出, 电池性能随着边界液态水饱和度的增加而下降. CL-GDL 界面液态水饱和度增加后, 催化层中液态水饱和度随之增加, 使得氧气在催化层中传递阻力增加. 其后果之一是氧气浓度

图11 催化层孔隙率(ϕ)对电池性能影响的模拟比较
Fig.11 Modelling cell performance affected by porosity (ϕ) of catalyst layer

在催化层中总体下降(图 10), 从而导致浓度极化增加. 另一方面, 液态水饱和度增加后, 更多的催化剂活性位被液态水覆盖, 因此导致活化极化增加. 这两方面的因素导致了 PEMFC 性能随边界液态水饱和度的变化. 当电流密度最大时, 氧气的浓度极化成为电池性能的主要制约因素. 所以这时不同边界液态水饱和度下的电池电压虽然都大幅降低, 却变得相互接近了.

3.4 催化层孔隙率的影响

改变催化层的孔隙率会影响催化层中气体和液体物质的传递, 进而影响电池性能. 当电流密度低时, 催化层孔隙率对电池性能几乎没有影响. 但高电流密度时, 高孔隙率对电池性能的益处开始显现, 表现为浓度极化控制段的延迟(如图 11 所示).

催化层孔隙率增大后, 有利于液态水从催化层中排出, 催化层中液态水饱和度随之降低(图 12), 进而给予气体传递的空间增大, 有利于氧气在催化层中的传递, 所以氧气浓度增加(图 13), 浓差极化减

图10 电流密度为 $1.40 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时模型中不同 CL-GDL 边界饱和度对催化层中氧气浓度分布的影响比较
Fig.10 Comparison of concentration distribution of oxygen in catalyst layer affected by different CL-GDL interface saturations at the current density of $1.40 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$

图12 电流密度为 $1.50 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时催化层孔隙率对其中液态水饱和度分布的影响比较

Fig.12 Comparison of liquid water saturation distribution in catalyst layer affected by different porosities of catalyst layer at the current density of $1.50 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$

图13 电流密度为 $1.50 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时催化层孔隙率对催化层中氧气浓度分布的影响比较

Fig.13 Comparison of concentration distribution of oxygen in catalyst layer affected by different porosities of catalyst layer at the current density of $1.50 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$

小. 高电流密度时, 浓差极化对电池性能的影响随着电流密度的增大逐渐起主导作用. 所以孔隙率越大, 相同电流密度下浓差极化越小.

4 结 论

在考虑气、液两相水影响的条件下基于微观格点催化层模型对 PEMFC 性能进行了模拟. 通过对氧气浓度分布、反应速率分布等的比较, 说明了 PEMFC 微观模拟中同时考虑气、液两相水的存在和影响的必要性.

液态水在催化层孔相的分布受其反应生成速率大小和分布的直接影响, 而后者与电池电流密度紧密相关. 在很低和很高的电流密度下, 催化层中液态水饱和度均较低. 前者因为液态水生成速率很低, 后者因为液态水排出很容易. 在中等电流密度下, 则由于液态水生成速率高和排出路径长而使催

化层中有较高的液态水饱和度和.

催化层中‘水淹’程度和催化层孔隙率均影响 PEMFC 性能. 催化层中‘水淹’程度高时, 大电流密度下对电池性能的负面影响明显, 而在更大电流时浓度极化的影响趋于超过‘水淹’程度的影响. 催化层孔隙率则主要对在一定电流密度下是否出现电池的浓度极化控制段有影响.

References

- (1) He, W. S.; Yi, J. S.; Nguyen, T. V. *AICHE J.* **2000**, *46*, 2053.
- (2) Wang, Z. H.; Wang, C. Y.; Chen, K. S. *J. Power Sources* **2001**, *94*, 40. doi: 10.1016/S0378-7753(00)00662-5
- (3) Bao, C.; Ouyang, M.; Yi, B. *Tsinghua Sci. Technol.* **2006**, *11*, 54. doi: 10.1016/S1007-0214(06)70155-9
- (4) Liu, X. L.; Lou, G. F.; Wen, Z. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 2764. doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.019
- (5) Min, C. H. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 1880. doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.10.035

- (6) Akhtar, N.; Kerkhof, P. J. A. M. *J. Fuel Cell Sci. Technol.* **2012**, 9, 021010. doi: 10.1115/1.4005617
- (7) Kim, Y. B. *Int. J. Energy Res.* **2012**, 36, 509. doi: 10.1002/er.v36.4
- (8) Lin, G. Y.; He, W. S.; Nguyen, T. V. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151, A1999.
- (9) Ye, Q.; Nguyen, T. V. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 154, B1242.
- (10) Wang, X. H.; Nguyen, T. V. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, 155, B1085.
- (11) Gerteisen, D.; Heilmann, T.; Ziegler, C. *J. Power Sources* **2009**, 187, 165. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.10.102
- (12) Obut, S.; Alper, E. *J. Power Sources* **2011**, 196, 1920. doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.10.030
- (13) Srinivasarao, M.; Bhattacharyya, D.; Rengaswamy, R.; Narasimhan, S. *Chem. Eng. Res. Des.* **2011**, 89, 10. doi: 10.1016/j.cherd.2010.04.020
- (14) Zhang, J. J.; Yang, W.; Xu, L.; Wang, Y. X. *Electrochim. Acta* **2011**, 56, 6912. doi: 10.1016/j.electacta.2011.06.026
- (15) Wang, G. Q.; Mukherjee, P. P.; Wang, C. Y. *Electrochim. Acta* **2006**, 51, 3151. doi: 10.1016/j.electacta.2005.09.003
- (16) Wei, Z. D.; Ran, H. B.; Liu, X. A.; Liu, Y.; Sun, C. X.; Chan, S. H.; Shen, P. K. *Electrochim. Acta* **2006**, 51, 3091. doi: 10.1016/j.electacta.2005.08.048
- (17) Wang, H. X.; Cao, P. Z.; Wang, Y. X. *Front. Chem. Eng. China* **2007**, 1, 146. doi: 10.1007/s11705-007-0027-3
- (18) Kim, S. H.; Pitsch, H. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, 156, B673.
- (19) Lange, K. J.; Sui, P. C.; Djilali, N. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157, B1434.
- (20) Siddique, N. A.; Liu, F. Q. *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 5357. doi: 10.1016/j.electacta.2010.04.059
- (21) Zhang, J. J.; Cao, P. Z.; Xu, L.; Wang, Y. X. *Front. Chem. Sci. Eng.* **2011**, 5, 297. doi: 10.1007/s11705-011-1201-1
- (22) Mukherjee, P. P.; Wang, C. Y. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, A840.
- (23) Wang, G. Q.; Mukherjee, P. P.; Wang, C. Y. *Electrochim. Acta* **2007**, 52, 6367. doi: 10.1016/j.electacta.2007.04.073
- (24) Hattori, T.; Suzuki, A.; Sahnoun, R.; Koyama, M.; Tsuboi, H.; Hatakeyama, N.; Endou, A.; Takaba, H.; Kubo, M.; Del Carpio, C. A.; Miyamoto, A. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, 254, 7929. doi: 10.1016/j.apsusc.2008.03.165
- (25) Zhang, J. J. Simulations of the PEMFC Electrode Microstructure. Ph.D Dissertation, Tianjin University, Tianjin, 2011. [张洁婧. PEMFC 电极微观结构模拟[D]. 天津: 天津大学, 2011.]
- (26) Wang, Y.; Basu, S.; Wang, C. Y. *J. Power Sources* **2008**, 179, 603. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.01.047
- (27) Nam, J. H.; Kaviany, M. *Int. J. Heat Mass Transf.* **2003**, 46, 4595. doi: 10.1016/S0017-9310(03)00305-3
- (28) Leverett, M. C. *Trans. AIME* **1940**, 152.
- (29) Qi, Z. G.; Kaufman, A. *J. Power Sources* **2003**, 113, 37. doi: 10.1016/S0378-7753(02)00477-9
- (30) Chen, F.; Chang, M.; Hsieh, P. *Int. J. Hydrog. Energy* **2008**, 33, 2525. doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.02.077
- (31) Kulikovskiy, A. A.; Divisek, J.; Kornyshev, A. A. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 3981. doi: 10.1149/1.1392580
- (32) Ju, H.; Wang, C. Y.; Cleghorn, S.; Beuscher, U. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, A249.
- (33) Gao, Q. J.; Wang, Y. X.; Xu, L.; Wei, G. Q.; Wang, Z. T. *Acta Polymerica Sinica* **2009**, No.1, 45. [高启君, 王宇新, 许莉, 卫国强, 王志涛. 高分子学报, **2009**, No.1, 45.]