

入口流速对质子交换膜氢燃料电池性能影响的仿真研究

文/孟 轩¹ 梁 谷² 费 腾³ 孙传禹¹ 葛明明⁴ 宋 凯¹

1. 哈尔滨工业大学电气工程及自动化学院；2. 上海机电工程研究所；3. 哈尔滨工业大学建筑设计研究院；4. 西湖大学工学院

摘要：质子交换膜氢燃料电池是一种新型高效的电化学储能技术。其在低电压、高电流密度工况下，阴极产水速率较高。如果液态水不能及时排出，在气体扩散层积聚导致水淹，将大幅降低燃料电池性能，甚至无法工作。本文基于Ansys Fluent软件对质子交换膜燃料电池进行建模仿真，研究不同入口流速对电池性能以及内部状态的影响规律。结果表明，保持阴阳极入口质量流率比恒定，当流速提高时，电池中的液态水饱和度不断增大；当阳极入口质量流率超过 $8 \times 10^{-6} \text{kg/s}$ 时，出现水淹现象，导致电池性能下降。本文的研究结果可以为燃料电池在高流速工况时的水管理提供有意义的参考。

关键词：质子交换膜氢燃料电池；流速；水管理；极化曲线；压力降

质子交换膜燃料电池可以将氢燃料的化学能转换为电能，与其他燃料电池相比，具有操作温度低、启动速度快、能量密度高和环境友好等优点，为人类社会解决环境污染、能源紧缺等问题提供了可行方法。

质子交换膜燃料电池工作时，其核心部件质子交换膜的质子传导率与水含量成正比。当内部水含量过低时，导致质子传导率下降，影响电池的正常运行。同时，膜电阻的增加会增大电池运行过程中的产热，严重时导致局部过热而灼烧质子交换膜^[1]。由于阴极反应产物是水，当水不能及时随着流道气体排出时，液态水会在催化层、气体扩散层中积聚甚至回流扩散至阳极，阻碍反应气体的传输，发生水淹现象，严重危害电池的运行稳定性和耐久性。

文献[2]使用流体体积（Volume of Fluid，VOF）方法建立了三维多相流模型，对质子交换膜

燃料电池进行仿真，发现在相同的操作条件下，阴极流道的液态水相较于阳极流道更易去除。如果极板是亲水材料，那么液态水的去除会更加困难；如果极板材料是非亲水的材料，那么液态水以分散的小水滴形式存在，更加容易去除，同时使得气体扩散层不易堵塞。文献[3]利用仿真手段对质子交换膜燃料电池液态水的产生和传输进行研究，根据仿真结果得出电池内部液态水的三种可能的产生机理：

①水蒸气直接在流道或者极板上冷凝成液态水；②水蒸气先在极板和气体扩散层交界面上冷凝成液态水扩散至流道中；③在多孔介质层中以液态水的形式扩散至流道。文献[4]在考虑了燃料电池微孔层的基础上，基于MATLAB/Simulink软件建立了燃料电池水迁移过程的非等温一维两相流模型，对燃料电池内部的水行为和输出性能进行了较好的模拟与预测，基于该模型可以研究燃料电池最佳工作工况。文献[5]通过核标记磁共振成像技术研究了质子

基金项目：中央高校基本科研业务费专项资金资助（2022FRFK060001）

交换膜氢燃料电池中不同来源的水对质子交换膜的影响。研究发现,微孔层的疏水性使得电池阴极侧质子交换膜的水含量上升,同时,阴极催化层生成的液态水使得质子交换膜的水含量上升,但是微孔层的存在会干扰阳极的膜增湿。文献[6]设计了一种用于改善质子交换膜氢燃料电池水管管理的非线性模型,在不同工况下对该模型进行检验,发现利用该模型可以有效地进行水管管理,避免燃料电池出现水淹和膜干现象。

质子交换膜燃料电池入口进气流速直接决定燃料供应量以及到达催化层的反应气体浓度,进而影响电化学反应速率。同时不同气体流速会导致生成液态水的排除速率不同,因此研究气体流速对于电池的性能以及水管管理的影响具有重要意义。但是质子交换膜燃料电池的内部物理参数复杂,难以实时精确测量且实验成本较高,因此本文通过Ansys Fluent仿真软件建立三维非等温多相流模型,对采用蛇形流道的质子交换膜燃料电池进行仿真研究。质子交换膜燃料电池在低电压、高电流密度工况更容易发生水淹,文中的模型选择在0.4 V低电压工况下不断调整进气速率,研究燃料电池的电流密度、气体扩散层中的液态水饱和度、阳极压力降等物理参数的变化规律,为实施灵活精确的水管理策略提供指导。

建模与仿真

1. 建模

质子交换膜燃料电池由阳极极板、阳极流道、阳极气体扩散层、阳极微孔层、阳极催化层、质子交换膜、阴极催化层、阳极微孔层、阳极气体扩散层、阳极流道和阳极极板组成。质子交换膜燃料的三维模型及网格划分如图1所示,几何参数见表1。

表1 质子交换膜燃料电池几何参数(单位:mm)

参数	值
极板边长	63
极板厚度	2
流道厚度	1
气体扩散层厚度	0.15
微孔层厚度	0.045
催化层厚度	0.012
质子交换膜厚度	0.05

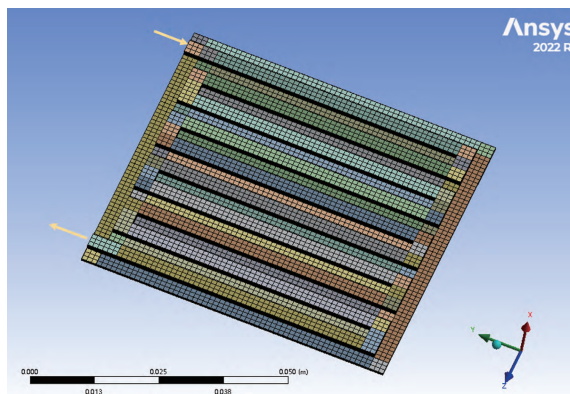


图1 质子交换膜燃料电池模型

2. 控制方程

本模型基于Ansys Fluent 燃料电池模块,模型假设:系统存在稳态;流动为层流,且气体为理想气体,不可压缩;质子交换膜中没有流动;阴极催化层生成的水均为溶解态。

质子交换膜驱动质子的电动势设为 ϕ_{mem} ,电极、多孔介质中驱动电子的电动势设为 ϕ_{sol} 。两个电动势满足的控制方程为

$$\nabla \cdot (\sigma_{mem} \nabla \phi_{mem}) + R_{mem} = 0 \quad (1)$$

$$\nabla \cdot (\sigma_{sol} \nabla \phi_{sol}) + R_{sol} = 0 \quad (2)$$

式中, σ 为电导率; R 为体交换电流密度或源项,由B-V方程给出

$$R_{an} = \zeta_{an} j_{an} (T) \left(\frac{[A]}{[A]_{ref}} \right)^{\gamma_{an}} (e^{\alpha_{an}^{cat} F \eta_{an} / RT} - e^{-\alpha_{an}^{an} F \eta_{an} / RT}) \quad (3)$$

$$R_{cat} = \zeta_{cat} j_{cat} (T) \left(\frac{[C]}{[C]_{ref}} \right)^{\gamma_{cat}} (-e^{\alpha_{cat}^{cat} F \eta_{cat} / RT} + e^{-\alpha_{cat}^{an} F \eta_{cat} / RT}) \quad (4)$$

式中, ζ 为比活性面积; j 为参考交换电流密度; γ 为浓度指数; $[A]$ 、 $[C]$ 为反应组分浓度; $[A]_{ref}$ 、 $[C]_{ref}$ 为参考浓度; α 为转移系数; η 为表面过电动势,由下式给出

$$\eta_{an} = \phi_{sol} - \phi_{mem} \quad (5)$$

$$\eta_{cat} = \phi_{sol} - \phi_{mem} - V_{oc} \quad (6)$$

式中, V_{oc} 为开路电压。

各个组分的反应速率为

$$S_{H_2} = -\frac{M_{H_2}}{2F} R_{an} \quad (7)$$

$$S_{O_2} = -\frac{M_{O_2}}{4F} R_{cat} \quad (8)$$

$$S_{H_2O} = \frac{M_{H_2O}}{2F} R_{cat} \quad (9)$$

实验过程与结果

1. 模型验证

工作边界条件见表2, 工作电压从0.25 V逐渐提升, 测得质子交换膜燃料电池的极化曲线如图2所示, 并与文献中的数据作对比。比较发现, 仿真结果与文献[9]趋势接近, 反映了质子交换膜燃料电池工作时, 输出电压对应的活化极化、欧姆极化和传质极化三个阶段, 故仿真模型比较可靠。

表2 边界条件

参数	值
阳极入口质量流率/(kg/s)	4×10^{-5}
阴极入口质量流率/(kg/s)	8×10^{-5}
氢气质量分数	0.5
氧气质量分数	0.2
阳极水蒸气质量分数	0.5
阴极水蒸气质量分数	0.2
进出口温度/K	333

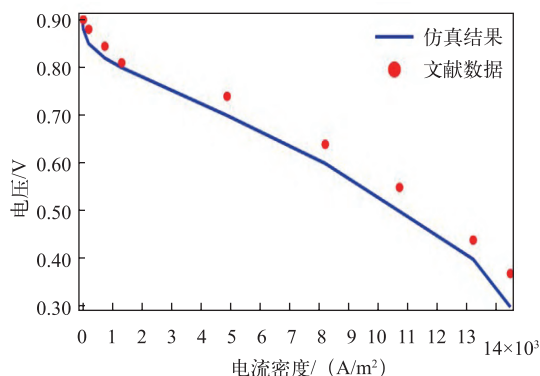


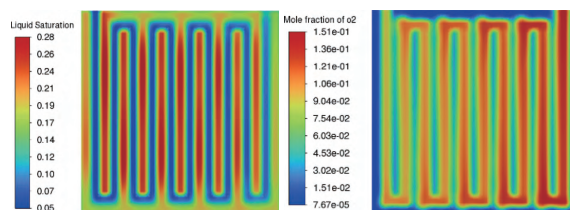
图2 极化曲线对比

2. 变进气速率研究

将阳极入口流速与阴极入口质量流率控制为1:2, 逐渐提升入口流速。在0.4 V、阳极入口质量流率为 4×10^{-5} kg/s时, 阴极催化层与微孔层交界面中液态水饱和度和氧气摩尔浓度分布如图3所示。由于阴极侧氧气从流道通过时, 沿气体扩散层向催化层扩散, 参与还原反应并逐渐被消耗, 故贴近流道处氧气浓度更高, 并沿着流道方向逐渐下降。由于阴极膜电极界面处产生的水通过气体扩散层向流道扩散, 被氧气流吹扫排出, 故贴近流道位置处液态水饱和度更低。由于氧气浓度越高, 生成水速率越高, 因此沿着流道方向液态水饱和度逐渐降低。

当气体入口流速升高时, 电流密度与阳极入口质量流率的关系如图4所示。当质量流率较低时,

电流密度与质量流率成正比例, 说明反应物的浓度与供给速度是影响电流密度的主要因素。当质量流率增到 8×10^{-6} kg/s时, 曲线发生转折, 增速大幅放缓。同时气体扩散层中的液态水饱和度达到极值, 阳极排水速率急剧增加, 并迅速达到饱和, 如图5所示。综上所述, 当入口质量流率不断增大时, 电流密度不断增大, 产水速率和净排水速率也同步增加, 从而保证了反应气体的正常扩散以及催化剂的充分接触。在拐点之前, 排水速率增速超过了产水速率增速, 导致了气体扩散层中液态水饱和度的短暂降低。当质量流率超过 8×10^{-6} kg/s时, 净排水速率达到饱和, 液态水在多孔介质中积聚, 发生水淹并阻碍反应气体扩散, 从而导致电流密度的增速降低, 影响了电池性能。



(a) 液态水饱和度分布 (b) 氧气浓度分布

图3 阴极催化层与微孔层交界面

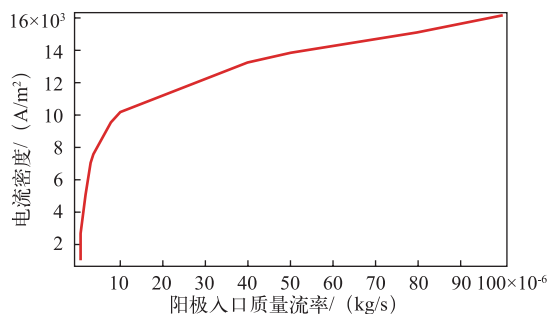


图4 电流密度-阳极入口质量流率关系图

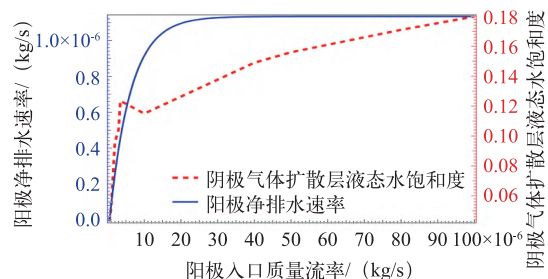


图5 阳极净排水速率-阳极入口质量流率关系图和阴极气体扩散层液态水饱和度-阳极入口质量流率关系图

同时, 实验测得了各个工况对应的氢气压力

降。根据裴普成等人提出的关于诊断水淹的方法，氢气正常压力降与对应工况状态有关系为

$$\Delta P_H = a_1 T^2 (P - P_{\text{sat}})^{-1} (26.455 Q_H - I) + a_2 \quad (10)$$

式中， P 为氢气进气压力； Q_H 为燃料电池堆进口氢气流量； a_1 、 a_2 为需要通过实验测定的调整参数。

当实际氢气压力降超过氢气正常压力降的10%时，认为发生水淹现象。图6展示了实际氢气压力降、正常氢气压力降以及氢气压力降上限随工况变化的曲线。可以看出，本文仿真结果中实际压力降曲线前部分线性较好，与式(10)相符。通过这部分数据进行拟合，得出了正常氢气压力降函数中参数的值。图6中，当实际压力降超过2 000 Pa，对应阳极质量流率为 8×10^{-6} kg/s时，实际氢气压力降超过了氢气压力降上限，所以发生了水淹现象。此结论与上面的判断相符，进一步说明了模型的可靠性。

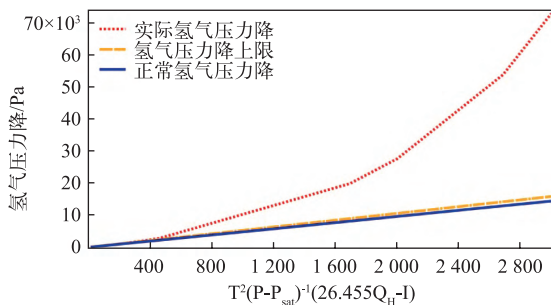


图6 氢气压力降-工况关系图

结束语

本文基于Ansys Fluent软件为蛇形流道质子交换膜燃料电池建立了三维非等温多相流模型。在低电压工况下，通过改变阴阳极入口质量流率，对质子交换膜燃料电池工作状态进行研究，具体量化了流量对电池各层水分布及水淹现象的影响。研究发现，当阳极入口质量流率较低（小于 8×10^{-6} kg/s）时，电流密度与阳极入口质量流率成正比例。此时阳极生成液态水较少，反应气体可以顺利与膜电极界面处催化剂接触并充分反应。由于此时大电流工况反应气体进气速率已经最大，因此 8×10^{-6} kg/s可以作为燃料电池进气速率的阈值。

当阳极入口质量流率达到临界值（大于 8×10^{-6} kg/s）时，阳极净排水速率达到了饱和，而产水速率继续提升。液态水在气体扩散层、催化层中积聚，阻碍了反应气体在多孔介质中的传输以及和

催化剂的接触，导致了水淹的发生，因而燃料电池的性能降低，电流密度随入口流速增加的增速放缓。同时，本文采用了阳极压力降的判据方法，进一步验证了水淹在低电压高流速（大于 8×10^{-6} kg/s）条件下的发生，也验证了该专利方法的可行性。

文章提出的仿真模型可以准确地判断燃料电池内部液态水饱和度、电流密度和压力等物理量的变化，准确得到流速的影响。仿真结果对于指导质子交换膜燃料电池水管理、避免水淹和提升燃料电池的性能具有重要意义。

参考文献

- [1] 宋满存. 质子交换膜燃料电池水淹过程研究及故障诊断系统设计[D]. 北京: 清华大学, 2013.
- [2] HOU Yüze, ZHANG Guobin, QIN Yanzhou, et al. Numerical simulation of gas liquid two-phase flow in anode channel of low-temperature fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017: 3250-3258.
- [3] JIANG Fangming, WANG Chao yang, Numerical modeling of liquid water motion in a polymer electrolyte fuel cell[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014: 942-950.
- [4] Vanaja Raghunath K, REDDY B K, MULIANKEEZHIL S, et al. Non-isothermal one-dimensional two-phase model of water transport in proton exchange membrane fuel cells with micro-porous layer[J]. Arab J Sci Eng (2022). <https://doi.org/10.1007/s13369-022-07108-6>
- [5] Fujii, Yoshinobu, Shohji Tsushima et al. Effect of Micro Porous Layer on Membrane Hydration Path under Low Humidity Operation of PEMFC. " (2009).
- [6] Cédric Damour, Michel Benne, Brigitte Grondin-Perez, et al. A novel non-linear model-based control strategy to improve PEMFC water management – The flatness-based approach, International Journal of Hydrogen Energy[J]. 2015: 2371-2376.