

扩散层与催化层对直接甲醇燃料电池 性能影响的数值研究

苗政^{1,2}, 何雅玲^{1,2}, 李相霖^{1,2}, 李小跃^{1,2}

(1. 西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 710049, 西安;

2. 西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安)

摘要: 为了考察直接液体甲醇燃料电池(DMFC)中扩散层和催化层的结构参数对电池性能的影响,建立了二维、单相、全电池模型。模型中综合考虑了电化学动力学、水动力学、化学反应和各种组分传递的耦合过程以及甲醇窜流在阴极形成的寄生电流。对阳极催化层和阴极催化层传质过程引入了团聚块模型进行修正。利用此模型,通过自主开发的计算程序,计算了扩散层、催化层的厚度和孔隙率对电池输出性能及甲醇窜流的影响。计算结果表明:相对于催化层而言,电池性能在更大程度上依赖于扩散层的参数。在不同的电池输出电流密度下,扩散层厚度对电池输出性能有不同的影响趋势,应在考虑其他参数的基础上选择合适的扩散层厚度,以获得较优的电池输出性能。大的孔隙率可减小传质阻力,但在提高电池输出性能的同时会加重甲醇窜流。

关键词: 燃料电池;孔隙率;甲醇窜流

中图分类号: TM911.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2008)07-0925-06

Modeling Investigation into Effects of Diffusion and Catalyst Layers on Performance of Direct Methanol Fuel Cell

MIAO Zheng^{1,2}, HE Yaling^{1,2}, LI Xianglin^{1,2}, LI Xiaoyue^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: A two-dimensional single phase full cell model for a direct methanol fuel cell (DMFC) is developed to investigate the effects of structure parameters, such as the porosity of diffusion layer (DL) and catalyst layer (CL), and the width of DL and CL, on cell performance and methanol crossover rate. In this model, the electrochemical kinetics, hydrodynamics, fluid flow and methanol crossover are considered. The agglomerate models are utilized for both anode catalyst layer and cathode catalyst layer to modify the methanol oxidation reaction kinetics and the oxygen reduction reaction kinetics. A program based on the finite volume method is coded to solve the equations, and the results show that the cell performance depends strongly on the parameters of DLs rather than CLs. The trend in the effects of DL width is reversed for different cell current density. Although a higher porosity of DL and CL leads to a better cell performance, the methanol crossover becomes heavier.

Keywords: fuel cell; porosity; methanol crossover

直接甲醇燃料电池(DMFC)是目前燃料电池研究的热点之一^[1],由于它具有能量密度高、结构简

单、燃料易于存储和运输等诸多优点,因而成为分布式电源和便携式电源的理想选择.但是,目前直接甲醇燃料电池技术的发展存在着两大障碍:一是催化剂活性较低;二是阳极未完全反应的甲醇会穿过质子交换膜(PEM)窜流到阴极并在阴极直接氧化,造成燃料的浪费和阴极催化层的高过电势.

近20年来,国内外学者对DMFC进行了广泛的研究,数值模拟研究是其中的一个重要方面.在一维模型方面:Verbrugge^[2]利用稀溶液理论建立了甲醇透过PEM传递的简单扩散模型;Scott等^[3]基于传质守恒方程建立了气态进料DMFC的数学模型,并分析了甲醇窜流对阴极过电势的影响;Baxter等^[4]将阳极催化层作为多孔电极处理,提出了描述反应组分在孔道内传递的半电池数学模型,模型中忽略了甲醇窜流的影响.在多维模型方面:Kulikovsky等^[5]对DMFC建立了比较完整的垂直流道方向的二维数学模型,但是忽略了甲醇窜流在阴极产生的寄生电位;王朝阳等^[6]建立了DMFC沿流道方向的二维两相混合流模型,分析了电池内的气液两相流动情况,催化层过电势按均匀分布处理;杨卫卫等^[7]考虑了阴、阳极流道中不同的流动形态,建立了沿流道方向的二维两相模型,并对阴极催化层引入了团聚块模型;叶强等^[8]通过三维数学模型研究了蜿蜒流道燃料电池中流率对质量传递的影响,提出肋条下部的对流传质对电池内反应组分分布的均匀性具有重要作用.

本文建立了DMFC中垂直流道方向的二维单相全电池模型,考虑了甲醇窜流,并通过计算在阴极产生的寄生电流的方法对甲醇窜流量进行表征,对阴、阳极催化层传质过程引入了团聚块模型进行修正,分析了电池扩散层、催化层厚度和孔隙率对电池输出性能及甲醇窜流的影响.

1 数学模型

DMFC的结构如图1所示,选取电池的1个典型单元进行模拟,图中虚线框内为计算区域,从左到右分别为阳极扩散层(ADL)、阳极催化层(ACL)、质子交换膜(MEM)、阴极催化层(CCL)和阴极扩散层(CDL).

对计算模型做以下假设:阳极和阴极流道中压力恒定;忽略流道中反应物浓度的变化;阳极进料中甲醇浓度很低,作为稀溶液处理;在催化层和扩散层存在气体孔道和液体孔道,气体和液体分别在对应的孔道中传递,互不影响;电池的工作温度恒定.对

电池中的耦合过程进行分析,可得各典型过程的控制方程.

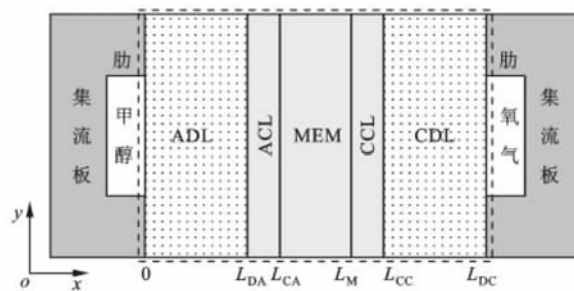


图1 电池结构示意图

1.1 电化学反应速率方程

对DMFC中的阳极甲醇氧化速率 i_a 、阴极氧气还原速率 i_c 以及甲醇窜流到阴极发生的直接氧化反应速率 i_c^* ,均采用Tafel方程的形式来描述

$$i_a = i_{a,ref}^0 \left(\frac{c_M}{c_{M,ref}} \right)^{r_a} \exp \left(\frac{\alpha_a F \eta_a}{RT} \right) \xi_M \quad (1)$$

$$i_c = i_{c,ref}^0 \left(\frac{c_{O_2}}{c_{O_2,ref}} \right) \exp \left(\frac{\alpha_c F \eta_c}{RT} \right) \xi_{O_2} \quad (2)$$

$$i_c^* = i_{a,ref}^0 \left(\frac{c_M}{c_{M,ref}} \right)^{r_a} \exp \left(\frac{\alpha_a F \eta_c}{RT} \right) \xi_M \quad (3)$$

显然 $i_a = i_c - i_c^*$.式中: c 为浓度; r 为化学反应级数;角标M表示甲醇,a表示阳极,c表示阴极,ref表示参考; α 为传递系数; F 为法拉第常数; R 为气体常数; ξ 为反应速率修正系数; η 为过电势

$$\eta_a = \phi_a - \phi_m \quad (4)$$

$$\eta_c = \phi_m - \phi_c \quad (5)$$

其中 ϕ 为电极电势, ϕ_m 为膜相电势.反应速率方程中的甲醇浓度 c_M 和氧气浓度 c_{O_2} 为催化层孔隙中的组分浓度,与催化剂活性点上的浓度不同,这是由于在电极制备过程中会在催化剂颗粒表面形成Nafion溶液的薄膜,增加组分的传质阻力.本文引入团聚块模型对传质过程进行修正.

1.1.1 甲醇氧化反应速率的修正 由于甲醇以稀溶液形式存在,故忽略甲醇水溶液和Nafion溶液界面上甲醇浓度的差别,甲醇氧化反应速率方程修正系数^[9]可表示为

$$\xi_M = \frac{\tanh(L_{ct}(k/D_M^N)^{1/2})}{L_{ct}(k/D_M^N)^{1/2}} \quad (6)$$

$$k = \frac{i_i}{nF(c_M)^r} \quad (7)$$

$$i_i = \begin{cases} i_a & L_{DA} < x < L_{CA} \\ i_c^* & L_M < x < L_{CC} \end{cases} \quad (8)$$

式中: D 为扩散系数; k 为化学反应速率常数; L_{ct} 为团聚块的特征尺寸; n 为反应转移电子数.

1.1.2 氧气还原反应速率的修正 在阴极,空气中的氧气要先溶解在团聚块外覆盖的一层水膜中,这一过程可用亨利定律来描述

$$c_{O_2,1} = c_{O_2}/k_H \quad (9)$$

式中: k_H 为亨利系数;下标 1 表示水相. 溶解在水中的氧气再从水膜扩散到 Nafion 溶液中,继而到达催化剂活性点参与反应. 氧气还原反应速率方程的修正系数^[6]可表示为

$$\xi_{O_2} = \xi_1 \xi_2 \quad (10)$$

$$\xi_1 = \left\{ 1 + \frac{\delta_1}{\delta_1 + R_{agg}} \frac{D_{O_2,agg}^{eff}}{D_{O_2,1}} [M_T \coth(M_T) - 1] \right\}^{-1} \quad (11)$$

$$\xi_2 = \frac{3}{M_T^2} [M_T \coth(M_T) - 1] \quad (12)$$

$$\delta_1 = 0.025 R_{agg} \quad (13)$$

$$M_T = \left[\frac{i_{c,ref}^0}{n F D_{O_2,agg}^{eff} c_{O_2}^{ref} (1 - \epsilon)} \right]^{1/2} \cdot \exp\left(\frac{\alpha_c F}{2RT} (\phi_m - \phi_s)\right) R_{agg} \quad (14)$$

$$D_{O_2,agg}^{eff} = D_{O_2,N} \left(\frac{\epsilon_N}{1 - \epsilon} \right)^{1.5} \quad (15)$$

式中: δ 为团聚块外水膜的厚度; M_T 为席勒模数; ϵ 为孔隙率;角标 agg 表示团聚块,s 表示固相,N 表示 Nafion 相.

1.2 电势方程

电子在固相的流动和质子在膜相的传递都是依靠电势梯度推动的. 根据电流守恒方程 $\nabla j = i_i$ 和欧姆定律 $j = \pm \sigma \nabla \phi$, 可得固相电位和膜相电位控制方程

$$\nabla \cdot (\sigma_m \nabla \phi_m) = \begin{cases} -i_a & L_{DA} < x < L_{CA} \\ i_c - i^* & L_M < x < L_{CC} \end{cases} \quad (16)$$

$$\nabla \cdot (\sigma_a \nabla \phi_a) = i_a \quad L_{DA} < x < L_{CA} \quad (17)$$

$$\nabla \cdot (\sigma_c \nabla \phi_c) = i_c^* - i_c \quad L_M < x < L_{CC} \quad (18)$$

式中: σ 为电导率.

1.3 液相速度和压力方程

在扩散层,液相速度 $\mathbf{v}$ 只由压力驱动产生,而在催化层和 PEM 中,由于存在电场作用下氢离子对周围水分子的拖曳作用,故须考虑电渗电力和压力的共同作用. 液相速度采用 Schlögl 形式的流体力学方程表示^[5]

$$\mathbf{v} = -\frac{K_\phi}{\mu} c_{H^+} F \nabla \phi_m - \frac{K_p}{\mu} \nabla p \quad (19)$$

式中: c_{H^+} 为膜相的氢离子浓度; K_ϕ 为电力渗透系数; K_p 为水力渗透系数; μ 为黏度; p 为压力.

液相质量守恒方程为

$$\rho \nabla \cdot \mathbf{v} = R_{mass} \quad (20)$$

式中: ρ 为密度. 将式(19)代入式(20)可得压力方程

$$\nabla \cdot (K_p \nabla p) = -c_{H^+} F \nabla \cdot (K_\phi \nabla \phi_m) - \frac{\mu}{\rho} R_{mass} \quad (21)$$

其中质量源项的表达式为

$$R_{mass} = \begin{cases} -\frac{i_a}{6F} M_{CO_2} & L_{DA} < x < L_{CA} \\ \frac{i_c - i_c^*}{4F} M_{O_2} - \frac{i_c^*}{6F} M_{CO_2} & L_M < x < L_{CC} \end{cases} \quad (22)$$

式中: M 为相对分子质量.

1.4 组分守恒方程

甲醇传质守恒方程为

$$\nabla \cdot (-D_{M,K}^{eff} \nabla c_M) + \mathbf{v} \cdot \nabla c_M = \begin{cases} -\frac{i_a}{6F} & L_{DA} < x < L_{CA} \\ -\frac{i_c^*}{6F} & L_M < x < L_{CC} \end{cases} \quad (23)$$

氧气传质守恒方程为

$$\nabla \cdot (-D_{O_2,K}^{eff} \nabla c_{O_2}) = -\frac{i_c}{4F} \quad L_M < x < L_{CC} \quad (24)$$

式中: $D_{i,K}^{eff}$ 为 i 组分在 K 区域的有效扩散系数

$$D_{i,K}^{eff} = D_{i,K} \epsilon^{1.5} \quad (25)$$

1.5 电流平衡与电池电压

电池输出电流

$$I_{cell} = \iint_{S_{ACL}} i_a dx dy / h_y \quad (26)$$

式中: h_y 为电池在 y 方向的高度. 输出电压

$$V_{cell} = V_0 - \phi_a + \phi_c \quad (27)$$

1.6 边界条件

由于计算区域是电池中的一个重复单元,所以对上下边界上的物理量采用周期性边界. 在流道与扩散层界面上,压力和组分浓度为给定值,电势为绝热边界;在集流板肋条与扩散层界面上,电势为给定值,压力和组分浓度为绝热边界. 在扩散层和催化层界面上质子不穿透,故对膜相电势为绝热边界;在阴极催化层和阴极扩散层界面上,假设窜流过来的甲醇在阴极全部氧化,故在此界面上甲醇浓度为 0. 由于 PEM 不允许气体穿透,故其与催化层的界面对所有气体为绝热边界. 因为在 PEM 与催化层的界面上电子不穿透,故其对固相电势为绝热边界.

2 计算结果与分析

本文采用基于有限容积法的自主开发计算程序将方程离散并迭代求解. 先求解电势方程, 利用得到的膜相电势求解压力的泊松方程, 继而得到液相速度, 最后可求得反应组分的浓度分布.

2.1 网格独立性校核

用输出电流密度来进行网格独立性的校核, 如图2所示, 可见计算结果主要受催化层节点数的影响. 因此, 采用 50×62 网格进行各个工况的计算, 其中催化层在 x 方向的节点数为8.

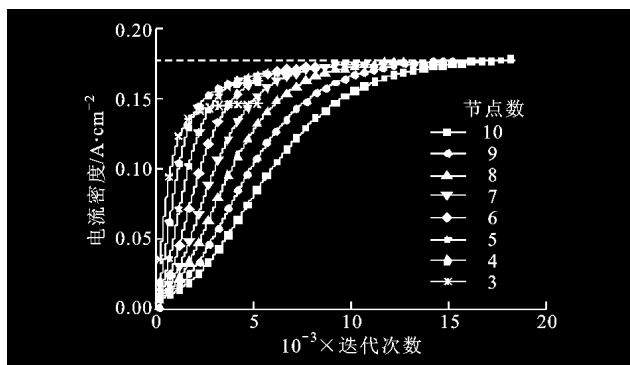


图2 计算结果随催化层节点数的变化

计算中用到的参数列于表1中, 电池结构尺寸可参考文献[7].

2.2 模型验证

图3所示为电池的输出电压-电流极化曲线, 可以看到模拟结果与实验值^[10]吻合良好.

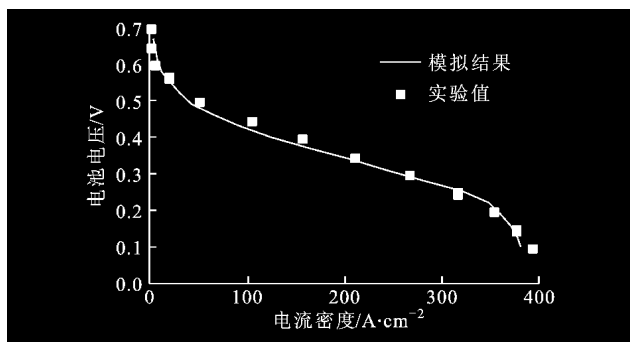


图3 电池输出极化曲线

2.3 扩散层和催化层厚度的影响

图4是扩散层厚度对电池输出性能的影响, 可以看到在欧姆极化区和浓差极化区, 即电池的大部分工作区间, 扩散层的厚度对电池输出性能有着明显的影响. 在欧姆极化区, 扩散层厚度越小则在相同电压下的输出电流也越小, 这是由于电流密度不太大时, 浓差极化的作用很微弱, 甲醇氧化反应表现为零级反应, 输出电流主要受到过电势的影响, 因此即

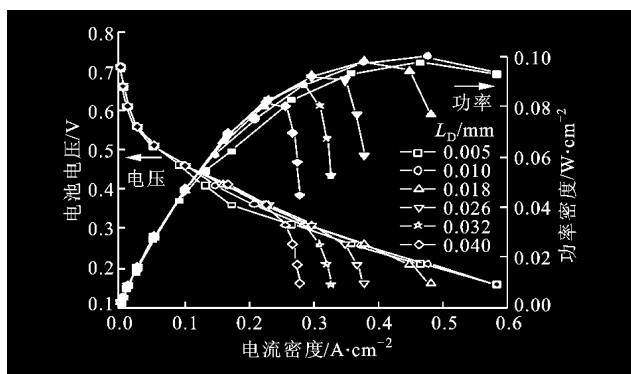
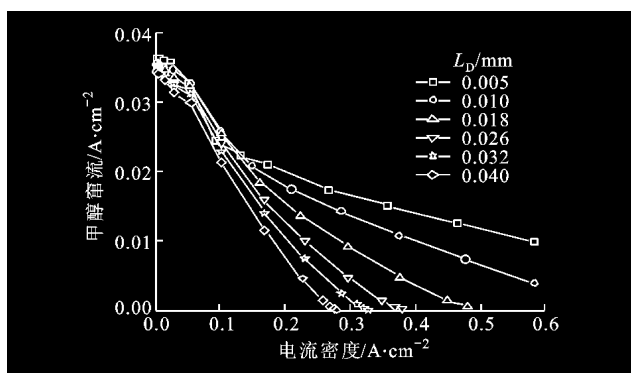
表1 模型中的主要参数

参数	数值
T/K	348.15
p_a/Pa	101 325
p_c/Pa	101 325
$c_M/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	1
$y(\text{H}_2\text{O})$	0
$y(\text{O}_2)$	0.21
F	96 485
ϵ_m	0.3
α_a	0.5
α_c	1.0
$\sigma_s/(\Omega \cdot \text{m})^{-1}$	1.2×10^4
$\mu/\text{kg} \cdot (\text{m} \cdot \text{s})^{-1}$	3.565×10^{-5}
$D_{M,N}/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	6.08×10^{-10}
$D_{M,l}/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	4.679×10^{-9}
$D_{O_2,l}/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	2.69×10^{-5}
$D_{O_2,N}/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	1.844×10^{-10}
$\sigma_m/(\Omega \cdot \text{m})^{-1}$	0.128
k_H	66.78
$c_{O_2}^{\text{ref}}/\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	0.52
$c_M^{\text{ref}}/\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	100
K_ϕ^m/cm^2	7.18×10^{-16}
K_ϕ^c/cm^2	3.59×10^{-16}
K_p^D/cm^2	3.03×10^{-12}
K_p^c/cm^2	1.50×10^{-12}
K_p^m/cm^2	1.58×10^{-14}
$i_{c,\text{ref}}^0/\text{A} \cdot \text{m}^{-3}$	1.14×10^3
$i_{a,\text{ref}}^0/\text{A} \cdot \text{m}^{-3}$	1.0×10^5

注: $y(\text{O}_2)$ 为进口的氧气摩尔分数; $y(\text{H}_2\text{O})$ 为进口的水蒸气摩尔分数.

使扩散层厚度和传质阻力减小而使催化层的甲醇浓度提高, 也不会使电流密度明显升高, 同时过量的甲醇会窜流到阴极, 在阴极直接氧化形成寄生电位, 使得电池电极反应的有效驱动力下降, 从而使电池整体性能下降, 这在图5表明的扩散层厚度对甲醇窜流的影响中可以得到很好的印证. 在浓差极化区, 输出电流较大, 甲醇供给不足, 在催化层的部分面积内, 甲醇反应表现为一级反应, 定义其为浓度控制区域. 扩散层厚度越小, 传质阻力就越小, 相应的浓度控制区域也越小, 因此极限电流密度越大.

图6所示为催化层厚度对电池性能的影响. 在催

图4 扩散层厚度 L_D 对电池输出性能的影响图5 扩散层厚度 L_D 对甲醇窜流的影响

化剂铂载量不变的情况下,增加催化层厚度相当于增加了催化剂的用量,从图6可以看到,这对电池输出性能提高的效果并不明显,如果从单位质量催化剂的效果看有可能更不经济。

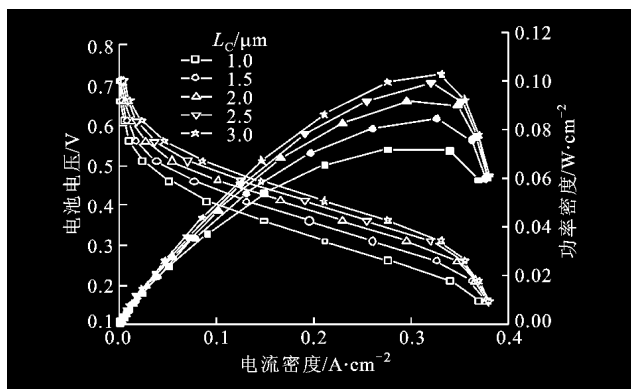
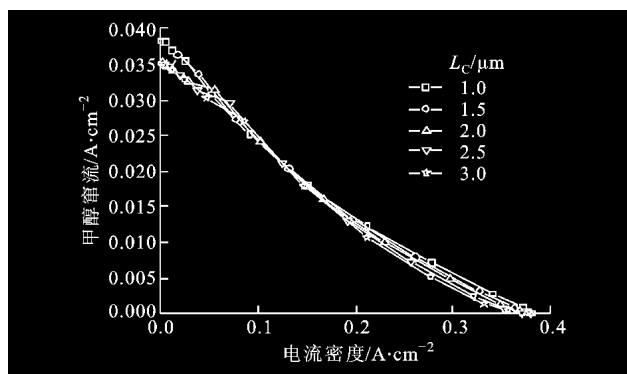
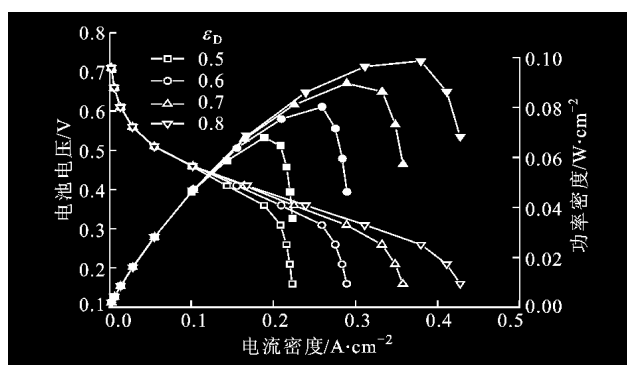
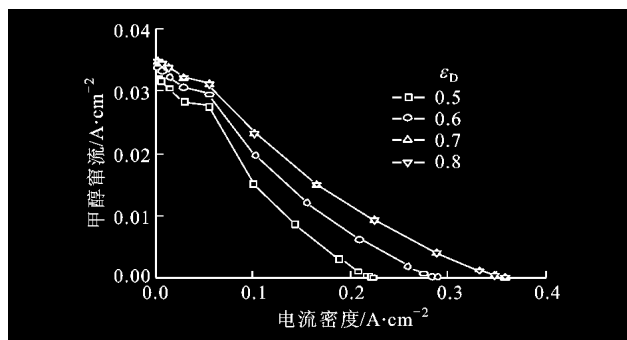
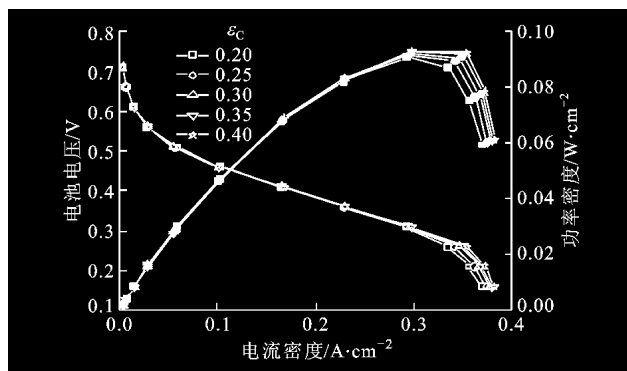
图6 催化层厚度 L_C 对电池输出性能的影响

图7是催化层厚度对甲醇窜流的影响,可以看到催化层厚度对甲醇窜流影响很微弱,这主要是因为催化层本身厚度很小,传质阻力主要集中在扩散层,所以催化层厚度的变化不会明显改变传质阻力。

2.4 扩散层和催化层孔隙率的影响

图8~图11所示为扩散层和催化层的孔隙率对电池输出性能及甲醇窜流的影响。从各图的对比可以看到,由于传质阻力主要集中在扩散层,因此催化层孔隙率的变化对电池输出性能和甲醇窜流的影响很小。

从图8中可以看到,扩散层孔隙率主要影响电池

图7 催化层厚度 L_C 对甲醇窜流的影响图8 扩散层孔隙率 ε_D 对电池输出性能的影响图9 扩散层孔隙率 ε_D 对甲醇窜流的影响图10 催化层孔隙率 ε_C 对电池输出性能的影响

的极限电流密度。孔隙率越大,组分传质的阻力就越小,因此在大电流密度下反应组分的供给越充分,表现为浓差极化区的极限电流密度越大。由图9可以看出:在小电流密度下,由于电池主要工作在活化极化区域,反应组分供给很充分,因此甲醇窜流变化不大;进入欧姆极化区后,电池的电流密度开始迅速增加,

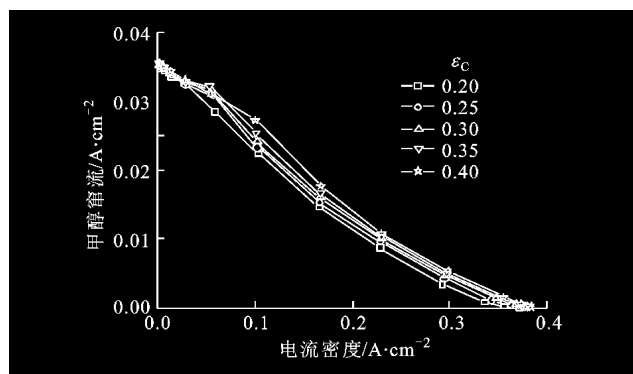


图11 催化层孔隙率 ε_c 对甲醇窜流的影响

大量的甲醇在催化层直接消耗,因此窜流到阴极的甲醇量明显减少,表现为甲醇在阴极产生的寄生电流迅速减小。

3 结 论

本文建立了直接液体甲醇燃料电池二维单相模型,并自主开发了计算程序,研究了电极的主要结构参数——扩散层和催化层厚度及孔隙率对电池输出性能、甲醇窜流的影响,数值模拟的主要结论如下。

(1)由于催化层厚度很小,反应组分的传质阻力主要集中在扩散层,所以相对而言,电池性能在更大程度上依赖于扩散层的参数。催化层厚度和孔隙率的变化不会明显影响电池的输出性能和甲醇的窜流,在催化层铂载量一定的情况下,增加催化层厚度反而可能会降低催化剂的利用效率。

(2)扩散层厚度对电池输出性能的影响较为复杂:在欧姆极化区,厚度越大则一定电压下的电池输出电流密度也越大;在浓差极化区,厚度越大则电池的极限电流密度越小。这种情况可以从不同工作区域内浓度和甲醇窜流对电池的影响程度不同而得到合理的解释。

(3)扩散层孔隙率的主要影响区域在浓差极化区,增大孔隙率会明显提高电池的极限电流密度。在

电池工作电流密度较小时,甲醇窜流比较严重,大的孔隙率会加重甲醇窜流。因此,具有高孔隙率扩散层结构的电池适合于在大电流密度下工作。

参考文献:

- [1] 衣宝廉. 燃料电池:原理·技术·应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2003:336-340.
- [2] VERBRUGGE M W. Methanol diffusion in perfluorinated ionexchange membranes [J]. J Electrochem Soc, 1989, 136(2): 417-423.
- [3] SCOTT K, TAMMA W, CRUICKSHANK J. Performance and modeling of a direct methanol fuel cell systems [J]. J Power Sources, 1997, 65(1/2): 159-171.
- [4] BAXTER S F, BATTAGLIA V S, WHITE R E. Methanol fuel cell model: anode [J]. J Electrochim Soc, 2000, 146(2): 437-447.
- [5] KULIKOVSKY A A. Two-dimensional numerical modeling of a direct methanol fuel cell [J]. J Appl Electrochem, 2000, 30(9): 1005-1014.
- [6] WANG Z H, WANG C Y. Mathematical modeling of a liquid-feed direct methanol fuel cells [J]. J Electrochem Soc, 2003, 150(4): A508-A519.
- [7] YANG W W, ZHAO T S. A two-dimensional, two-phase mass transport model for liquid-feed DMFCs [J]. Electrochim Acta, 2007, 52(20): 6125-6140.
- [8] YE Q, ZHAO T S, XU C. The role of under-rib convection in mass transport of methanol through the serpentine flow field and its neighboring porous layer in a DMFC [J]. Electrochim Acta, 2006, 51(25): 5420-5429.
- [9] LEVENSPIEL O. Chemical reaction engineering [M]. 3rd ed. New York, USA: John Wiley & Sons, 1999.
- [10] GE Jiabin, LIU Hongtan. Experimental studies of a direct methanol fuel cell [J]. J Power Sources, 2005, 142(1/2): 56-69.

(编辑 葛赵青 赵大良)