

具有梯度结构扩散层的质子交换膜燃料电池性能研究

詹志刚¹, 张永生^{1,2}, 肖金生¹, 罗志平¹, 潘牧¹

(1. 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 430070, 武汉;

2. 武汉理工大学能源与动力工程学院, 430063, 武汉)

摘要: 为了考察质子交换膜燃料电池气体扩散层孔隙率的梯度变化对扩散层排水、导电、导气以及电池整体性能的影响,在综合考虑电化学反应、水的生成、相变及传输、氧气传输、膜中水传输等因素的基础上,研究了扩散层孔隙率沿厚度方向梯度变化时燃料电池内部的传输现象和电池性能。结果表明,梯度扩散层能够提高液态水和气体的通过能力,从而提高电池的性能,且孔隙率梯度越大排水性能越好。

关键词: 质子交换膜; 燃料电池; 梯度; 扩散层

中图分类号: TK91 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2008)06-0770-04

Research on Proton Exchange Membrane Fuel Cell with Gradient Gas Diffusion Layer

ZHAN Zhigang¹, ZHANG Yongsheng^{1,2}, XIAO Jinsheng¹, LUO Zhiping¹, PAN Mu¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. School of Energy and Power Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430063, China)

Abstract: In order to investigate the influence of gradient gas diffusion layer (GDL) in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) on discharging water, conducting electricity and diffusing gas in GDL and the total performance of the cell, the transport phenomena in the fuel cell and its performance that has GDLs with gradient porosity along the thickness are numerically investigated. The results show that the gradient GDL has larger water flux and better gas diffusion effects than the uniform GDL has, thus improves the performance of the cell. Moreover, bigger the porosity gradient is, more powerful the discharging ability of GDL is.

Keywords: proton exchange membrane; fuel cell; gradient; gas diffusion layer

质子交换膜燃料电池(PEMFC)的气体扩散层(GDL)起着分散气体、排水、导电、导热和支撑等作用,其中的排水性能尤为重要,它影响反应气体的扩散性能,进而影响电池性能,因此应尽力将多余的液态水排出,以保持气体扩散通道畅通。有关内容包括:从扩散层的材料成分、纤维或颗粒大小及形状、孔隙分布等来研究水的相变及传输^[1-3],且认为反应物质浓度沿流动方向存在梯度变化,需在操作参

数和电极结构上进行梯度优化,以达到反应面反应活性优化的目的^[4];从平均孔隙率的角度研究不同电流密度、不同孔隙率对极限电流密度的影响^[5];在双极板压力以及液态水堵塞情况下,研究扩散层孔隙率变化对气体扩散和电池性能的影响^[6]。上述研究均在厚度方向上进行梯度变化扩散层液态水传输的一维计算,但未考虑电化学反应、相变、氧气传输、膜中水传输等因素^[7]。

本文在综合上述因素的前提下,研究了扩散层孔隙率沿厚度方向梯度变化的规律及燃料电池内部的传输现象和电性能。

1 计算模型

PEMFC 主要包括质子交换膜、催化层、气体扩散层、流道和集流板等部件,其性能计算假设如下:

- (1)气体是理想气体;
- (2)流动是不可压的层流;
- (3)集流板、催化层和膜各向同性;
- (4)电池在 80 ℃下稳定工作。

1.1 传输方程

燃料电池内部的主要控制方程包括:质量守恒方程、能量守恒方程、动量守恒方程、组分守恒方程和电荷守恒方程,同时考虑电化学反应、水的相变和液态水的毛细传输,各方程表达式详见文献[8]。

1.2 扩散层物理模型

气体扩散层(包括微孔层)一般由碳纤维、Na-fion 溶液和聚四氟乙烯等材料制成,其固体骨架和孔隙的分布具有随机性^[1,9-10],可以由孔隙率 ϵ 、纤维(或颗粒)直径 d_f 、接触角 θ 等来表征结构特性。本文采用 L-J 函数 $J(s_{wp})=(p_c/\sigma)(K/\epsilon)^{1/2}/\cos\theta$ 描述扩散层中在毛细压力 P_c 驱动下的液态水流动^[1,10],其中绝对渗透率 $K=\epsilon^3d_f^2/(16k_k(1-\epsilon)^2)$, $(K/\epsilon)^{1/2}$ 为多孔介质中的平均当量孔径, σ 为水的表面张力。由此可见,如果孔隙率及纤维直径的变化对绝对渗透率的影响等同的话,那么它们对液态水传输的影响就基本相同^[7]。因此,本文的扩散层物理模型不考虑层中孔的具体结构,也不考虑孔径、纤维直径、颗粒直径的影响。依据该模型制备的梯度扩散层微观结构如图 1 所示,图中沿厚度方向(a)、(b)、(c)3 个不同位置切面的微观结构如图 2 所示。

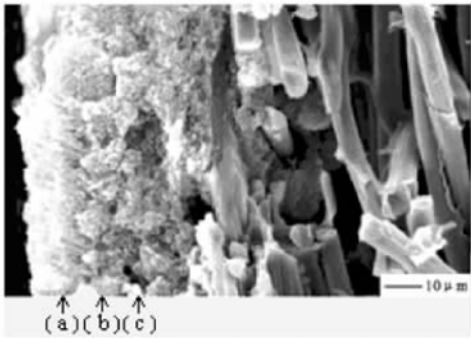


图 1 梯度扩散层的截面微观结构

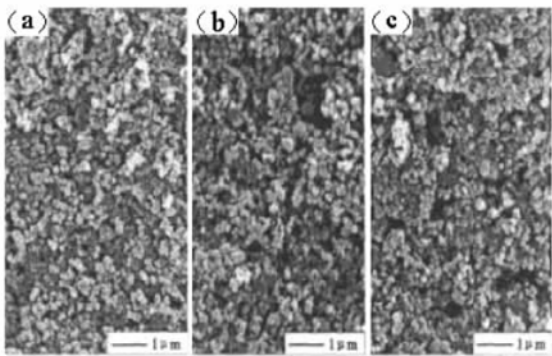


图 2 梯度扩散层不同位置切面的微观结构

$$\epsilon=-2y+0.285 \quad y\in[-0.1975,-0.0175]$$

(1)

式中: y 为阴极扩散层的厚度(阳极为单一、均匀的扩散层)。

考虑到孔隙率梯度对扩散层排水性能的影响,本文设计了 4 种梯度的数学模型(算例 1~算例 4),如表 1 所示。可以看到,孔隙率梯度是逐渐增加的,平均当量孔隙率(孔的体积占整个体积的比率)为 0.5, y 的取值满足式(1)要求。

表 1 不同梯度孔隙率的数学模型

名称	表达式	平均孔隙率
算例 1	$\epsilon=-y+0.395$	0.5
算例 2	$\epsilon=-2y+0.285$	0.5
算例 3	$\epsilon=-3y+0.180$	0.5
算例 4	$\epsilon=-4y+0.075$	0.5

1.3 电池几何模型及边界条件

PEMFC 单电池的几何模型如图 3 所示,结构尺寸和网格数如表 2 所示,同时利用计算流体力学软件 Fluent 提供的用户自定义函数,编程模拟了扩散层孔隙率沿厚度方向的梯度变化情况。基准状况

表 2 PEMFC 单电池的结构尺寸和网格数

几何结构	宽/(mm, 网格数)	高/(mm, 网格数)	长/(mm, 网格数)
膜	2,20	0.025,5	50,100
催化层	2,20	0.005,5	50,100
扩散层	2,20	0.180,6	50,100
流道	1,10	0.500,5	50,100
集流板	2,20	1.000,10	50,100

孔隙率沿厚度方向的变化是线性的^[8],即

表3 基准状况下的变量和操作参数

参数	数值
操作压力/ Pa	202 650
出口背压/ Pa	0
操作温度/℃	80
空气温度/℃	80
氢气温度/℃	80
阳极过量系数	1.5
阴极过量系数	1.5
阳极相对湿度/%	100
阴极相对湿度/%	100
阳极交换电流体密度/ $A \cdot m^{-3}$	2×10^9
阴极交换电流体密度/ $A \cdot m^{-3}$	7×10^4
阳极浓度指数	0.5
阴极浓度指数	1
开路电压/V	1.115
氢气扩散系数/ $m^2 \cdot s^{-1}$	1.1×10^{-4}
氧气扩散系数/ $m^2 \cdot s^{-1}$	3.5×10^{-5}
水蒸气扩散系数/ $m^2 \cdot s^{-1}$	7.5×10^{-5}
其他组分扩散系数/ $m^2 \cdot s^{-1}$	1.1×10^{-5}
孔隙中水的饱和指数	2
集流板有效电导率/ $S \cdot m^{-1}$	8.3×10^4
单一均匀扩散层的孔隙率	0.5
扩散层有效电导率/ $S \cdot m^{-1}$	5×10^3
催化层的孔隙率	0.2
催化层有效电导率/ $S \cdot m^{-1}$	1×10^3
膜的摩尔质量/ $g \cdot mol^{-1}$	1.1×10^3
接触电阻/ $\Omega \cdot m^2$	2×10^{-6}

下的变量和操作参数如表3所示,通过它可以考察不同过量系数、不同加湿状况下的梯度扩散层PEMFC的性能。

2 结果及分析

2.1 扩散层梯度的影响

不同电流面密度 I 下扩散层中液态水的相饱和度 S 如图4所示。可以看出,与单一均匀扩散层相比,梯度扩散层的液态水相饱和度明显下降,这说明扩散层的排水性能明显提高,在高电流密度下该性能尤为显著。在大电流密度条件下,由于PEMFC阴极水淹现象比较严重,因此采用梯度结构的扩散层

可以大大减少阴极水淹现象,从而提高电池的性能。由图4还可以看出,在平均当量孔隙率相同时,孔隙率沿厚度方向的梯度变化越大,阴极扩散层中液态水的相饱和度越小,这说明增加扩散层孔隙率的梯度可以提高扩散层的排水性能。

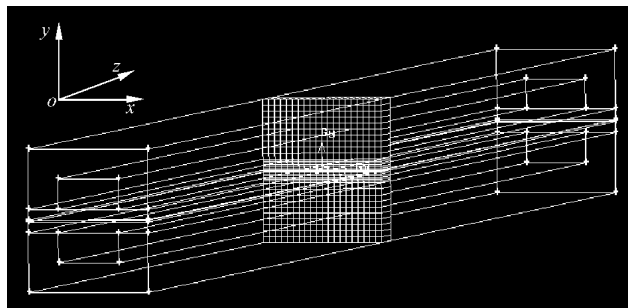


图3 单电池示意图

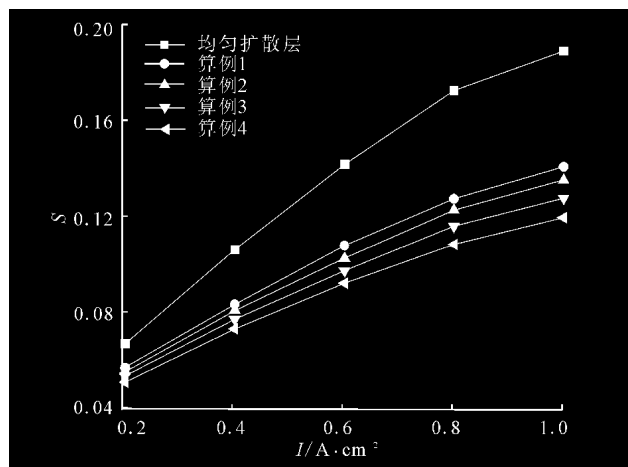
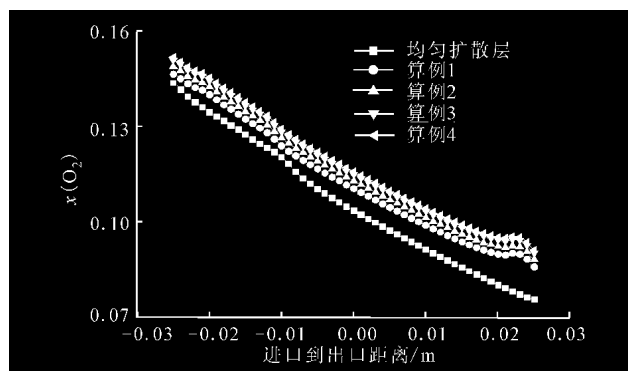


图4 不同电流面密度下阴极扩散层中液态水的相饱和度

当电流面密度为 $0.6 A/cm^2$ 时,不同结构的扩散层、催化层界面中线(沿着流道方向)上的氧气摩尔分数如图5所示。从中可以看出,梯度扩散层中氧气的摩尔分数明显高于单一均匀扩散层,其原因是梯度扩散层液态水易于排除,因此孔隙中被液态水占据的部分比较少,氧气易于扩散。扩散层梯度越大,液态水就更容易排出,扩散层与催化层界面处的

图5 $0.6 A/cm^2$ 下阴极扩散层、催化层界面中线上的氧气摩尔分数

氧气浓度越高。

不同结构扩散层下的电池电性能如图6所示。从中可以看出,扩散层孔隙率沿厚度方向梯度变化的电性能优于单一均匀扩散层的电性能,在大电流面密度下更为明显。这是因为,梯度扩散层的排水性优于单一均匀扩散层,因此梯度扩散层的电化学反应更为激烈,电池的整体性能则更好。该结论已得到了实验验证^[9, 11]。

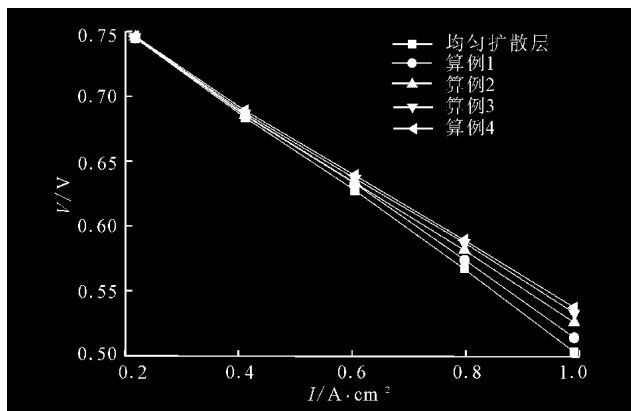


图6 电池电性能

2.2 空气过量系数的影响

空气过量系数 $s=2, 3$ 的条件下,且阴阳极加湿为 100% 时,均匀扩散层和梯度扩散层(算例4)的性能如图7所示。可以看出,这2种情况下的梯度扩散层的性能均优于均匀扩散层,在大电流密度下较为明显,因为在此情况下将产生更多的液态水,此时梯度扩散层的排水性更为明显。另外, $s=3$ 时的电性能优于 $s=2$ 时的情况。

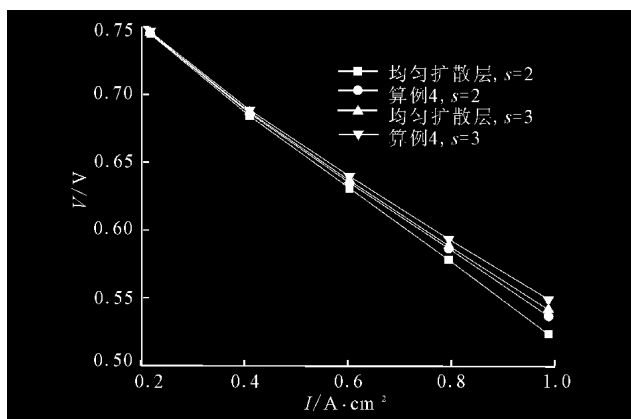


图7 不同空气过量系数 s 下2种结构扩散层的电性能

2.3 空气加湿的影响

在不同的空气加湿条件下, $s=1.5$ 、氢气过量系数 $s_{H_2}=2$ 的均匀扩散层和梯度扩散层(算例4)的性能曲线如图8所示。可以看出,阴阳极在 100% 加湿

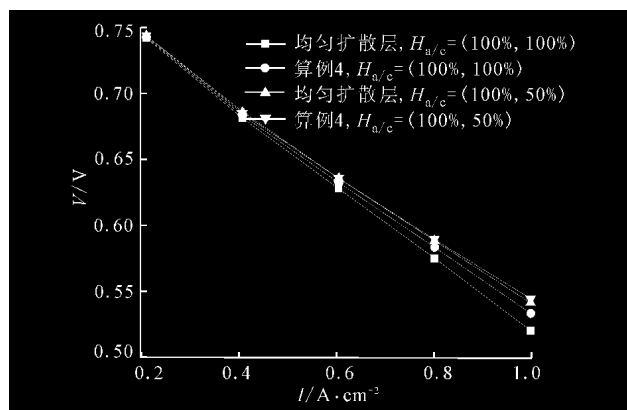


图8 不同空气加湿条件下2种结构扩散层的电性能

的状态下,梯度扩散层的电性能优于均匀扩散层的电性能,在大电流密度下效果更为明显。在弱加湿 ($H_{a/c}=(100\%, 50\%)$) 状态下,梯度扩散层的电性能提高得并不明显,因为此时液态水的生成量比较少,大电流密度下生成的水仅使膜充分湿润,却没有出现水淹现象。

3 结 论

在梯度扩散层中,降低液态水的残留量可以提高扩散层的排水性能,并且在大电流密度下扩散层的排水性能更为明显,由此大大降低了大电流密度下的阴极水淹现象。

在梯度扩散层中,孔隙率的梯度越大,扩散层的排水性越好。

对反应气体进行强加湿,具有梯度结构扩散层的电性能优于单一均匀的扩散层,这是因为梯度扩散层的排水性能更好,氧气更易扩散,电化学反应更加强烈所致。

参考文献:

- [1] NAM J H, KAVIANY M. Effective diffusivity and water saturation distribution in single and two-layer PEMFC diffusion medium [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2003, 46(24):4595-4611.
- [2] QI Zhigang, KAUFMAN A. Improvement of water management by a microporous sublayer for PEM fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2002, 109(1):38-46.
- [3] KONG C S, KIM D Y, LEE H K, et al. Influence of pore-size distribution of diffusion layer on mass-transport problems of proton exchange membrane fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2002, 108(1/2):185-191.

- [4] WILKINSON P D, ST-PIERRE J. In-plane gradients in fuel cell structure and conditions for higher performance [J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 113(1): 101-108.
- [5] CHUA H S, YEHA C, CHENB F L. Effects of porosity change of gas diffuser on performance of proton exchange membrane fuel cell [J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 123(1):1-9.
- [6] ROSHANDEL R, FARHANIEHA B, SAEI VAR-IRANIZAD E. The effects of porosity distribution variation on PEM fuel cell performance [J]. *Renewable Energy*, 2005, 30(10):1557-1572.
- [7] ZHAN Zhigang, XIAO Jinsheng, LI Dayong, et al. Effects of porosity distribution variation on liquid water flux through gas diffusion layers of PEM fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 160(2):1041-1048.
- [8] 詹志刚. 质子交换膜燃料电池中水传输机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学能源与动力工程学院, 2006.
- [9] 汪圣龙. 质子交换膜燃料电池梯度扩散层研究[D]. 武汉: 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 2005.
- [10] BEAR J. 多孔介质流体动力学[M]. 李竞生, 陈崇希, 译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1983.
- [11] TANG Haolin, WANG Shenlong, PAN Mu, et al. Porosity-graded micro-porous layers for polymer electrolyte membrane fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 166(1):41-46.

(编辑 苗凌 赵大良)