

基于介观分析的 HT-PEM 燃料电池 阴极扩散层传质研究

孙红,张添昱,李洁,李天一

(沈阳建筑大学机械工程学院,辽宁 沈阳 110168)

摘要 目的 研究高温质子交换膜燃料电池阴极扩散层中传质过程,解决扩散环境因素降低传质扩散效率的问题. 方法 基于 Martini 力场原理建立介观力学数学模型,采用 Materials Studio 软件中 Mesocite 模块构建气体与扩散层的粗粒化几何模型,通过介观动力学方法分析温度、扩散层孔隙曲折度、孔隙率和气体组分等因素对阴极扩散层中传质过程的影响,并根据均方位移研究不同因素对扩散系数的影响. 结果 随着温度升高,气体各组分在扩散层中的扩散系数增大;碳纳米管长度变大,氧气分子扩散系数下降,而水分子扩散系数上升;水分子质量分数增大,氧气分子的扩散系数下降,而水分子的扩散系数上升. 结论 在一定范围内增大扩散层的孔隙率以及降低反应时水分子的质量浓度会有利于反应气体的扩散,提高反应效率.

关键词 高温质子交换膜;燃料电池;介观模拟;扩散系数

中图分类号 U473.4;TM911

文献标志码 A

Study on Mass Transfer in Cathode Diffusion Layer of HT-PEM Fuel Cell at Meso-scale

SUN Hong, ZHANG Tianyu, LI Jie, LI Tianyi

(School of Mechanical Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

Abstract: The purpose of the paper is to study the mass transfer process in the cathode diffusion layer of high temperature proton exchange membrane fuel cell and solve the problem of the diffusion efficiency reduction of mass transfer caused by diffusion environment. Based on the Martini force field principle, the Mesocite module was used to construct the coarse-grained geometric model of the gas and diffusion layer. The mesodynamics method was used to analyze the temperature, the tortuosity, the porosity and the gas composition and other factors on the mass transfer process in the cathode diffusion layer, and the influence of different factors on the diffusion coefficient was studied according to the mean square displacement. With the increase of temperature, the diffusion coefficient of the components in the diffusion layer increases. The diffusion coefficient of the oxygen molecules decreases, while the diffusion coefficient of water molecules increased with

收稿日期:2018-04-26

基金项目:国家自然科学基金项目(51476107);辽宁省科技项目(2015020627, LZ2015062)

作者简介:孙红(1968—),男,教授,博士,主要从事新能源领域方面研究.

the increase of the length of the nanotubes. When the mass fraction of water molecules increased, the diffusion coefficient of oxygen molecules decreased, and the diffusion coefficient of water molecules increased. Increasing the porosity of the diffusion layer within a certain range and decreasing the concentration of the water molecules in the reaction will be beneficial to the diffusion of the reaction gas and improve the reaction efficiency.

Key words: high temperature proton exchange membrane; fuel cell; mesoscopic simulation; diffusion coefficient

质子交换膜(Proton Exchange Membrane, PEM)燃料电池作为能源转换装置在新能源领域中发展较为成熟,因其无污染、能源转化效率高、功率稳定等特点而广受青睐. 高温质子交换膜(HT-PEM)燃料电池属于PEM燃料电池的一个分支,与常温质子交换膜燃料电池相比具有以下优点:由于反应温度在 $100 \sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应生成的水以气态存在,所以HT-PEM燃料电池的水管理更简单^[1];HT-PEM燃料电池对于燃料中杂质(如CO等)的耐受性更强从而降低了对反应气体的纯度要求^[2].

HT-PEM燃料电池有较强的发展前景,很多学者对其实验特性进行了研究^[3-5]. HT-PEM燃料电池由流场板、电极、扩散层、催化剂层、质子交换膜组成. 气体扩散层(GDL)是其重要的组成部分之一,对电池性能的影响很大^[6-8],其具有支撑催化剂层,稳定电极结构以及为气体、电、热提供通道的作用. 研究者对扩散层传质的研究已经有了许多成果:孙红等^[9-10]通过建立三维两向模型对PEM燃料电池的扩散层及催化剂层以及膜中的传质进行了模拟分析,又通过建立二维稳态的数学模型对高温燃料电池阴极中的水和氧气进行分析,得出了气体传质的扩散规律;在解决孔隙的复杂度方面, G. Unsworth等^[11]通过建立洛施密特电池模型得到扩散层孔隙率对传质扩散系数的影响. 根据HT-PEM燃料电池的反应温度可以确定扩散层传质属于气相传质^[12]. 此外,大量学者对气体扩散层材料制备^[13]、气体扩散层寿命及老化因素^[14],以及扩散层中水等传质的

数值模拟分析^[15-17]等方面都有相应的研究.

上述文献从实验、宏观模拟、微观模拟等方面对质子交换膜燃料电池的扩散层进行研究与分析,但是在介观尺度上的分析还略有不足. 基于此,笔者以分子动力学为基础,在介观尺度上对HT-PEM燃料电池的阴极扩散层进行建模,通过计算阴极中水和氧气在碳纳米管中的扩散系数模拟了阴极扩散层内气体扩散传质过程,分析了适合于气体扩散传质的模型状态,为提高高温质子交换膜燃料电池的性能提供科学依据.

1 模型理论与搭建准备

本模型基于Materials Studio7.0软件搭建,采用其中的Mesocite模块通过动力学模拟的方法对质子交换膜燃料电池的阴极扩散层传质的扩散状态进行分析. 模型构建需要对粒子进行粗粒化处理生成珠子,并将珠子填充进介观盒子里,随后进行几何优化与动力学优化,使模型达到稳定状态,最后进行测量与分析.

1.1 力场和系宗

力场是一种矢量场,其中每一个相关的矢量都可以用一个力来表示. 本模型所采用的是Martini力场,该力场是一种基于热力学的粗粒化模拟力场,将分子粗粒化成珠子的形式,可用于分析介观尺度上珠子间的相互作用. 笔者采用Martini力场描述高温质子交换膜燃料电池扩散层中碳纳米管与气体间的作用,及气体各组分间的相互作用关系. 其中,碳纳米管与气体珠子间的作用力为范德华力,采用Leonard-Jones势($12-6$)表示,

如式(1)所示.

$$U_{ij}(r) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right]. \quad (1)$$

式中: r 为珠子 i 和珠子 j 之间的距离; ε_{ij} 为珠子的势阱深度; σ 为珠子的有效距离.

静电作用采用普适化库仑定律表示:

$$U_{el}(R) = \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r}. \quad (2)$$

式中: q_i 、 q_j 为珠子的带电量; ε_0 为真空介电常数; ε_r 为相对介电常数; r 为珠子间距离.

化学键的强度用键间的伸缩势能表示:

$$V_{\text{bond}}(R) = \frac{1}{2} K_{\text{bond}} (R - R_{\text{bond}})^2. \quad (3)$$

式中: K_{bond} 为键伸缩力常数; R_{bond} 为键的平衡距离.

分子空间结构由键角表示:

$$V_{\text{bond}}(\theta) = \frac{1}{2} K_{\text{angle}} [\cos(\theta) - \cos(\theta_0)]^2. \quad (4)$$

式中: K_{angle} 为键角弹性系数; θ_0 为平衡键角.

不同珠子间的相互作用根据 Lorentz - Berthelot 组合规则可以表示成

$$\sigma_{12} = \frac{1}{2} (\sigma_{11} + \sigma_{22}), \quad (5)$$

$$\varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_{11}\varepsilon_{22}}. \quad (6)$$

式中: σ_{11} 为同类珠子 1 间的有效距离; σ_{22} 为同类珠子 2 间的有效距离; σ_{12} 为珠子 1 与珠子 2 间的有效距离; ε_{11} 为同类珠子 1 间的势阱深度; ε_{22} 为珠子 2 的势阱深度; ε_{12} 为珠子 1 与珠子 2 间的势阱深度.

系综(ensemble)是用统计方法描述热力学系统统计规律性时引入的一个基本概念. 在 Mesocite 模块的动力学任务中有 4 种系综可供选择, 分别是微正则系综(NVE), 正则系综(NVT), 等温等压(NPT), 等压等焓(NPH). 本模型采用具有确定的珠子数(N)、体积(V)、温度(T)的正则系综进行运算.

1.2 扩散系数

在模拟各个珠子的扩散状态时, 扩散系数成为判断珠子扩散状态的一个重要指标.

在模型中, 当系统达到平衡状态时, 珠子按照定义的动力学方程运动往往会偏离原本的位置, 珠子原始位置与 t 时刻位置的向量差的平方为单个珠子的均方位移, 通过分析各珠子的均方位移 S_{MSD} 来得到珠子的扩散系数.

均方位移可表示为

$$S_{\text{MSD}} = \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle. \quad (7)$$

扩散系数可以通过均方位移的斜率得出, 具体关系根据爱因斯坦扩散定律表示如下:

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle. \quad (8)$$

式中: \mathbf{r}_i 为珠子的位置向量; D 为扩散系数, 尖括号为系统内所有向量的平均值.

1.3 粗粒化

粗粒化(CG)是指将模型体系中的多个分子, 或多分子化合物中的一部分划分成一个原子基团, 忽略基团内部的键长、键角、二面角等信息, 转而以这些基团作为模型中的基础单位进行模拟, 这种方法可以大幅缩减运算难度, 提高运算效率. 本模型通过对碳纳米管以及气体分子进行粗粒化操作, 并使用粗粒化后的珠子构建模型, 图 1(a)、(b) 分别为碳纳米管在粗粒化前、后的状态.

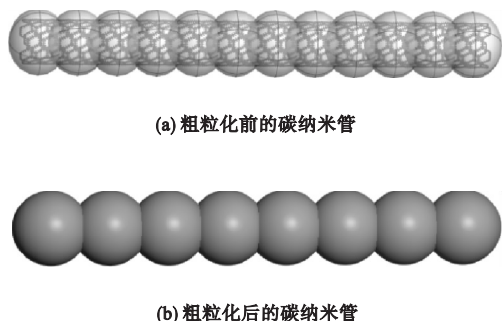


图 1 碳纳米管粗粒化前、后状态

Fig. 1 Carbon nanotubes before and after coarse-grained

2 模型搭建与运算

2.1 模型的搭建

首先对碳纳米管、氧气分子、氮气分子、

水分子进行粗粒化^[19]处理,生成模型需要的介观珠子,然后通过 Mesostructure Template 构建一个边长 1 000 Å 的盒子,运用 build mesostructure 构造介观无定型胞,将粗粒化后的碳纳米管、氧气珠子、氮气珠子和水珠子加入其中,通过调节各种珠子间的质量分数比以及无定型胞体的密度来调节珠子的质量分数与数量.图 2 为搭建完成的介观模型.

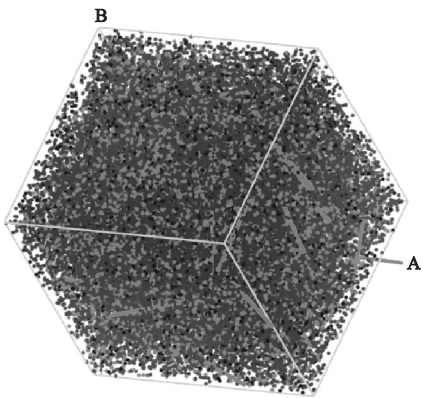


图 2 填充气体珠子与碳纳米管的模型
Fig. 2 Model filled with gas beads and carbon nanotubes

2.2 模型参数

模拟燃料电池阴极气体扩散层时,盒子中包括碳纳米管珠子、氧气珠子、氮气珠子和水珠子,其中氮气珠子,氧气珠子由单个分子粗粒化得到,水珠子由 4 个水分子粗粒化得到.碳纳米管珠子间存在化学键,需要设定键的伸缩势能与键角势能,气体珠子间存在范德华力,需要设定气体间的实际距离与势阱深度.动力学参数设置如表 1、表 2 所示.

2.3 介观动力学运算

在构建了碳纳米扩散层模型之后,需要对模型进行优化.首先,对模型进行几何优化,使相邻珠子之间的能量降到最低;然后,对扩散层模型进行动力学优化,赋予分子相应的运动状态.经过优化后,碳纳米管珠子会发生弯曲,更符合扩散层孔隙的实际状态.控温方法采用 Andersen 法^[18],压强设定为 1 atm(0.101 MPa),时间步长 16 fs,总运算时间 16 ns.在模型达到稳定状态后可以通过测量均方位移(MSD)来得到模型中

表 1 碳纳米管珠子参数

珠子类型	键长		键角		范德华力	
	$K_0/(kJ \cdot mol^{-1} \cdot nm^{-2})$	D_0/nm	$K_{\theta}/(kJ \cdot mol^{-1} \cdot rad^{-2})$	$\Theta_0/(^{\circ})$	$\varepsilon_0/(kJ \cdot mol^{-1})$	R_0/nm
碳纳米管	674 022.603 6	0.603	276 885.7	180	44.704 897 4	0.945

Table 1 Carbon nanotubes bead parameters

表 2 模型中气体珠子参数

珠子类型	范德华力	
	$\varepsilon_0/(kJ \cdot mol^{-1})$	R_0/nm
水	5.609 041 4	0.653
氮气	3.361 117 6	0.363
氧气	4.106 320 6	0.337

Table 2 The parameters of the gas bead in the model

各组分的扩散系数.图 3 表示模型的能量随着动力学运算的变化.由图 3 可知:模拟总步数为 1 000 000 步,运算到 500 000 步时基本达到平衡,即 8 ns 时达到平衡状态.

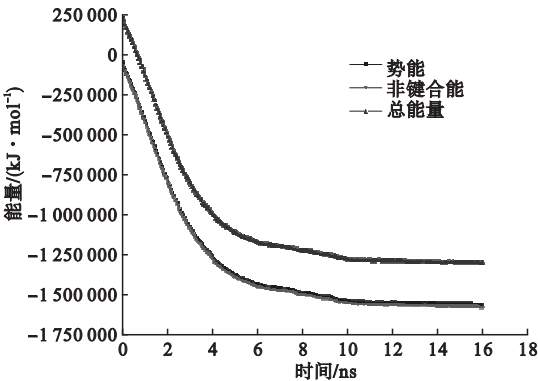


图 3 能量变化曲线图

Fig. 3 Energy curve

3 模拟结果分析

3.1 阴极扩散层温度对阴极气体扩散状态的影响

图4和图5为当碳纳米管长度为10 mm和氧气与水的比例为1:1时,氧气和水在不同温度下扩散系数的变化.由图可知:随着温度的升高,氧气和水分扩散系数增大.这是由于温度升高时,模型中各组分气体珠子的内能增大,气体珠子间的碰撞和震动更加剧烈,珠子运动速度加快.所以温度升高时,更利于氧气和水的扩散.

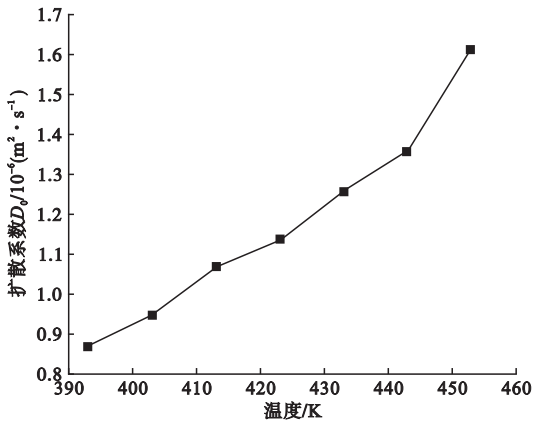


图4 模型中氧气在温度升高时扩散系数的变化
Fig. 4 The change of diffusion coefficient of oxygen in the model when the temperature is increased

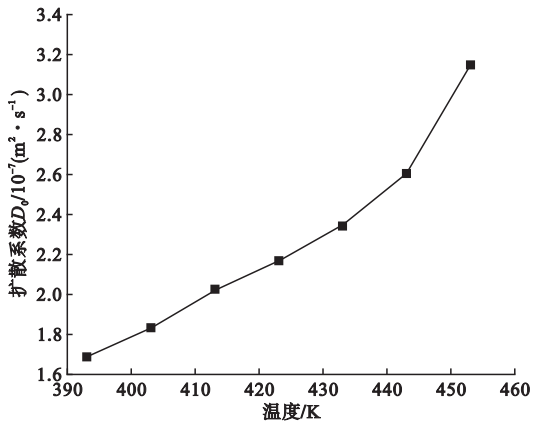


图5 模型中水在温度升高时扩散系数的变化
Fig. 5 The change of diffusion coefficient of water in the model when the temperature is increased

3.2 碳纳米管长度对阴极气体扩散行为的影响

图6和图7分别是氧气和水分扩散系数随碳纳米管长度变化曲线.图6显示:氧气扩散系数随着温度的升高而增大,但随着碳纳米管的加长而略有降低.这是因为随着碳纳米管长度的增加,碳纳米管的含量并没有改变,即模型的孔隙率没有变化,但在碳纳米管的长度变大时,经过动力学优化后碳纳米管的曲度会变得更大大.有效扩散系数和孔隙曲折度关系式为

$$D^{eff} = \frac{\varepsilon^{1.5} D}{\tau} \tag{9}$$

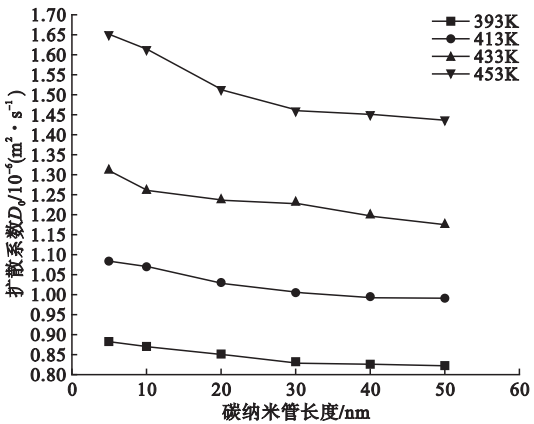


图6 模型中氧气在碳纳米管长度变化时扩散系数的变化

Fig. 6 Variation of oxygen diffusion coefficient as carbon nanotube length changes in the model

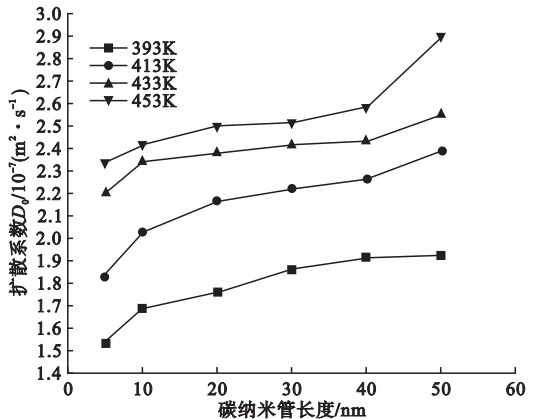


图7 模型中水扩散系数随碳纳米管长度变化
Fig. 7 Variation of water diffusion coefficient as carbon nanotube length changes in the model

式中: D^{eff} 为实际扩散系数; ε 为多孔介质的孔隙率; τ 为多孔介质中孔隙的曲折度.当碳纳米管曲度变大时,扩散系数降低.

图 7 显示水分的扩散系数随着温度升高和碳纳米管长度的加长而增大.碳纳米管长度增加时,由于水分子是极性分子,碳纳米管的微观结构是非极性的并且具有疏水性,所以碳纳米管长度增加,模型的复杂程度下降会更有利于水分子的扩散.

3.3 水分子含量对阴极扩散行为的影响

图 8 和图 9 为水分与氧气质量比对氧气和水分扩散系数的影响.其中碳纳米管长度为 20 nm.图 8 显示:随着水分与氧气质量比的提高,水分扩散系数增大.根据多组分气体的扩散系数关系式(10)^[20]:

$$D_{1,2,\dots,n} = \frac{1 - y_1}{\frac{y_2}{D_{1,2}} + \frac{y_3}{D_{1,3}} + \dots + \frac{y_n}{D_{1,n}}}. \quad (10)$$

式中: $D_{1,2,\dots,n}$ 为组分 1 在 n 组分混合物中的扩散系数; $D_{1,i}$ 为组分 1 在组分 i 中的扩散系数; y_i 在气体混合物中的摩尔质量百分率.根据上述关系式,当水分质量比升高时,整体的气体组分更利于水分子扩散.

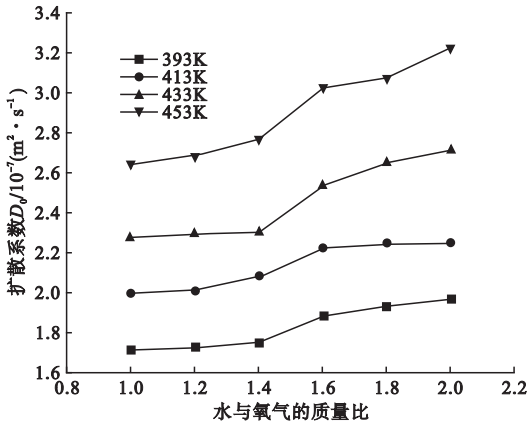


图 8 模型中水在水占比变化时扩散系数的变化

Fig. 8 The change of diffusion coefficient of water in the model when the concentration of water changed

图 9 显示:增大水分与氧气质量比,氧气扩散系数降低.根据关系式(10),当水分子的质量比增加时,氧气的扩散系数会有所下

降.同时,由于水分子是极性分子,其质量增加会阻碍氧气分子的运动,降低氧气扩散系数.

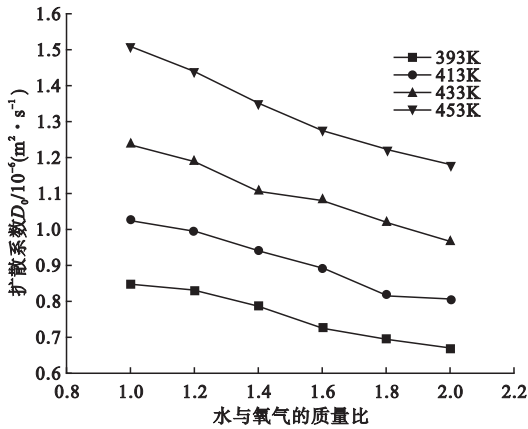


图 9 模型中氧气在水占比变化时扩散系数的变化

Fig. 9 The change of diffusion coefficient of oxygen in the model when the concentration of water changed

4 结 论

- (1)在温度升高时,分子间运动和震动更剧烈,系统中气体各组分的扩散系数增大.
- (2)在碳纳米管变长时,孔隙曲折度变大会阻碍氧气的扩散;但由于系统内孔隙的复杂度降低,更有利于水分子的扩散.
- (3)水的质量增加时,会对氧气的扩散造成阻碍,使其扩散系数下降,但是对水分子自身来说浓度增大更有利于水分子在整个体系中的扩散.

参考文献

[1] 屈树国,李建隆. 高温质子交换膜燃料电池用离子液体聚合物电解质的研究进展[J]. 化工进展,2012,31(12):2660-2665.
(QU Shuguo,LI Jianlong. Research progress of ionic liquid polymer electrolyte used for high temperature proton exchange membrane fuel cells [J]. Chemical industry and engineering progress,2012,31(12):2660-2665.)
[2] DE B C, BARENDSE P S, PILLAY P, et al. Online diagnostics of HTPEM fuel cells using small amplitude transient analysis for CO poi-

- soning[J]. IEEE transactions on industrial electronics, 2015, 62(8): 5175-5186.
- [3] 孙红,王瑞宙,于东旭,等. HT-PEM 燃料电池性能实验分析[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2016(1): 156-161.
(SUN Hong, WANG Ruizhou, YU Dongxu, et al. Experimental analysis on performance of HT-PEM fuel cells [J]. Journal of Shenyang jianzhu university (natural science), 2016(1): 156-161.)
- [4] LIU Y, LEHNERT W, JANSEN H, et al. A review of high-temperature polymer electrolyte membrane fuel-cell (HT-PEMFC)-based auxiliary power units for diesel-powered road vehicles[J]. Journal of power sources, 2016, 311: 91-102.
- [5] RASHEED R K A, EHTESHAMI S M M, CHAN S H. Analytical modelling of boiling phase change phenomenon in high-temperature proton exchange membrane fuel cells during warm-up process [J]. International journal of hydrogen energy, 2014, 39(5): 2246-2260.
- [6] ÜBEDA D, PINAR F J, CAÑIZARES P, et al. An easy parameter estimation procedure for modeling a HT-PEMFC [J]. International journal of hydrogen energy, 2012, 37(15): 11308.
- [7] CINDRELLA L, KANNAN A M, LIN J F, et al. Gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells: a review [J]. Journal of power sources, 2009, 194(1): 146-160.
- [8] LI X, WANG X, ZHANG Y, et al. Effects of catalyst layer and gas diffusion layer thickness on the performance of activated carbon air-cathode for microbial fuel cells [J]. International journal of electrochemical science, 2015, 10(6): 5086-5100.
- [9] SUN H, LIU H, GUO L J. PEM fuel cell performance and its two-phase mass transport [J]. Journal of power sources, 2005, 143(1/2): 125-135.
- [10] 孙红,谢忱,王瑞宙. 扩散层对 ab-PBI 膜高温燃料电池阴极内传质的影响 [J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2015(4): 698-705.
(SUN Hong, XIE Chen, WANG Ruizhou. Effects of the diffusion layer on mass transfer in the cathode of ab-PBI fuel cell [J]. Journal of Shenyang jianzhu university (natural science), 2015(4): 698-705.)
- [11] UNSWORTH G, DONG L, LI X. Improved experimental method for measuring gas diffusivity through thin porous media [J]. AIChE journal, 2013, 59(4): 1409-1419.
- [12] SALOMOV U R, CHIAVAZZO E, ASINARI P. Pore-scale modeling of fluid flow through gas diffusion and catalyst layers for high temperature proton exchange membrane (HT-PEM) fuel cells [J]. Computers & mathematics with applications, 2014, 67(2): 393-411.
- [13] PARK S, LEE J W, POPOV B N. A review of gas diffusion layer in PEM fuel cells: materials and designs [J]. International journal of hydrogen energy, 2012, 37(7): 5850-5865.
- [14] PARK J, OH H, HA T, et al. A review of the gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells: durability and degradation [J]. Applied energy, 2015, 155: 866-880.
- [15] CHEN L, LUAN H B, HE Y L, et al. Numerical investigation of liquid water transport and distribution in porous gas diffusion layer of a proton exchange membrane fuel cell using lattice boltzmann method [J]. Russian journal of electrochemistry, 2012, 48(7): 712-726.
- [16] ROMERO-PASCUAL E, SOLER J. Modelling of an HTPeM-based micro-combined heat and power fuel cell system with methanol [J]. International journal of hydrogen energy, 2014, 39(8): 4053-4059.
- [17] SOUSA T, MAMLOUK M, SCOTT K, et al. Three dimensional model of a high temperature PEMFC: study of the flow field effect on performance [J]. Fuel cells, 2012, 12(4): 566-576.
- [18] ANDERSEN H C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature [J]. The journal of chemical physics, 1980, 72(4): 2384-2393.
- [19] TOURIÑO I L, NARANJO A C, NEGRI V, et al. Coarse-grained molecular dynamics simulation of water diffusion in the presence of carbon nanotubes [J]. Journal of molecular graphics and modelling, 2015, 62: 69-73.
- [20] GETZINGER R W, WILKE C R. An experimental study of nonequimolar diffusion in ternary gas mixtures [J]. AIChE journal, 2010, 13(3): 577-580.
(责任编辑:刘春光 英文审校:范丽婷)