直通与交叉流场质子交换膜燃料电池瞬态特性

林 林，王晓东，张欣欣

（北京科技大学 机械工程学院，北京 100083，linlin@ustb.edu.cn）

摘 要：研究了质子交换膜燃料电池三维、两相瞬态数学模型，分析了电压负载变化方式、流道与肋条宽度比对直通和交叉流场燃料电池瞬态特性的影响.结果表明，多孔电极氧气浓度偏离其稳态分布是导致电流上冲和下冲的原因；而响应时间由膜中水的含量达到稳态分布所需时间决定.交叉流场相对直通流场在多孔电极具有更高的局部氧气浓度，导致电流上冲峰值与下冲谷值均高于直通流场.随流道与肋条宽度比增加，两种流场响应时间均增长，直通流场电流上冲现象增强，下冲现象减弱，而交叉流场，电流上冲与下冲现象均增强.

关键词：质子交换膜燃料电池；瞬态响应特性；响应时间；电流上冲和下冲

中图分类号：TK 91 **文献标志码**：A **文章编号**：0367－6234(2010)03－0472－05

Numerical study on transient characteristics of PEM fuel cells with parallel and interdigitated flow fields

LIN Lin, WANG Xiao-dong, ZHANG Xin-xin

(School of Mechanical Engineering, University of Science & Technology Beijing, Bejing 100083, China, linlin@ustb.edu.cn)

Abstract: A three-dimensional, two-phase transient model was developed to analyze the transient characteristics of proton exchange membrane (PEM) fuel cells with parallel and interdigitated flow fields. The effects of voltage load changes and channel to rib width ratios on the transient response were examined for both flow fields. The predictions show that the current overshoot and undershoot are mainly resulted from deviations of the oxygen concentration on the cathode diffusion layer-catalyst layer interface from steady-state distributions. The time for the water content in the membrane to reach a steady-state distribution determines the transient response time. As the voltage decrease rate is reduced, the overshoot peak is weakened and the response time is shortened. Since the interdigitated flow field has higher oxygen concentrations on the cathode diffusion layer-catalyst layer interface due to forced convection, the overshoot peaks and the undershoot valleys are all higher than those in the parallel flow field. Larger channel to rib width ratio causes longer response time and more overshoot for both flow fields, with less undershoot for the parallel flow field and more undershoot for the interdigitated flow field.

Key words: PEM fuel cell; transient characteristics; response time; overshoot and undershoot

近年来，研究者发展了各种瞬态模型开展质子交换膜(PEM)燃料电池启动、变工况响应和停止特性的研究[1－8]，早期的模型为一维或二维模型，仅能研究简单的直通流场，近期提出的三维模型大多为单相模型，无法准确预测电池的欧姆极化和浓差极化现象，导致预测电池性能与实际有较大偏差.此外，过去的研究多集中于探讨某个特定流场电池在电压阶跃式变化时的瞬态响应特性，很少讨论不同电压变化方式、不同流场类型及流场设计参数对燃料电池瞬态响应特性的影响.

本文在作者此前提出的稳态数学模型基础上[9]，发展了三维、两相、瞬态模型，利用该模型研究了直通流场和交叉流场 PEM 燃料电池瞬态

收稿日期：2009－11－11.
基金项目：国家自然科学基金资助项目(50876009)；
北京科技大学冶金研究基金资助项目.
作者简介：林 林(1968—)，男，博士，副教授；
张欣欣(1958—)，男，教授，博士生导师.

特性的差异，讨论各种电压变化方式和流道与肋条宽度比的影响，详细了分析了电流上冲、下冲产生的原因及影响响应时间的关键因素.

1　流场设计和操作条件

本文研究直通和交叉流场 PEM 燃料电池的瞬态响应特性. 考虑到电池对称性，选择对称单元进行分析以减少计算时间. 建立的燃料电池三维模型包括阳极流道、阳极扩散层、阳极催化层、质子交换膜、阴极催化层、阴极扩散层. 直通流场对称单元包括半个流道和半个肋条；交叉流场对称单元包括半个入口流道，半个出口流道和整个肋条. 电池尺寸如下：流道和肋条长 100 mm，高度 1 mm，扩散层厚 0.3 mm，催化层厚 0.005 mm，质子交换膜厚 0.035 mm. 为研究流道和肋条宽度比 Λ 对于燃料电池瞬态特性的影响，选择 3 组不同取值，分别为：流道宽度 0.667 mm，肋条宽度 1.333 mm；流道和肋条宽度均为 1 mm；流道宽度 1.333 mm，肋条宽度 0.667 mm，相应 Λ 分别为 0.5、1.0 和 2.0. 电池操作温度 323 K，阳极燃料为相对湿度 100% 的氢气，阴极燃料为相对湿度 100% 的空气，阴阳极入口压力均为 101.325 kPa，所有电池入口流量相同，阴极为 29.16 cm^3/min，阳极为 10.8 cm^3/min.

2　数值模型

本文瞬态模型是在作者此前提出的三维、两相、稳态模型[9]基础上发展而来. 主要控制方程如下：

1）气相的连续性方程：

$$\frac{\partial(\varepsilon_{\text{eff}}\rho_{\text{g}})}{\partial t} + \nabla\cdot(\varepsilon\rho_{\text{g}}\boldsymbol{u}_{\text{g}}) = -S_{\text{L}}. \tag{1}$$

2）气相的动量方程：

$$\frac{\varepsilon}{(1-s)}\frac{\partial(\rho_{\text{g}}\boldsymbol{u}_{\text{g}})}{\partial t} + \frac{\varepsilon}{(1-s)^2}\nabla\cdot(\rho_{\text{g}}\boldsymbol{u}_{\text{g}}\boldsymbol{u}_{\text{g}}) = -\varepsilon\nabla p_{\text{g}} + \frac{\varepsilon}{(1-s)}\nabla\cdot(\mu_{\text{g}}\nabla\boldsymbol{u}_{\text{g}}) + S_u. \tag{2}$$

3）气相的组分方程：

$$\frac{\partial(\varepsilon_{\text{eff}}\rho_{\text{g}}C_k)}{\partial t} + \nabla\cdot(\varepsilon\rho_g\boldsymbol{u}_{\text{g}}C_k) = \nabla\cdot(\rho_{\text{g}}D_{k,\text{eff}}\nabla C_k) + S_{\text{c}} - S_{\text{L}}. \tag{3}$$

4）液态水在流道、多孔扩散层和催化层中的传递方程：

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho_{\text{l}}s)}{\partial t} + \nabla\cdot\left(\frac{\rho_{\text{l}}k_{\text{p}}k_{\text{rl}}}{\mu_{\text{l}}}\frac{\partial p_c}{\partial s}\nabla s\right) - \nabla\cdot\left(\frac{\rho_{\text{l}}k_{\text{p}}k_{\text{rl}}}{\mu_{\text{l}}}\nabla p_{\text{g}}\right) + \nabla\cdot\left(\frac{n_{\text{d}}M_{\text{H}_2\text{O}}}{F}\boldsymbol{i}_{\text{m}}\right) = S_{\text{L}}. \tag{4}$$

5）水在质子交换膜中的传递方程：

$$\frac{\partial\left(\frac{\rho_{\text{dry}}M_{\text{H}_2\text{O}}\lambda}{M_{\text{m}}}\right)}{\partial t} + \nabla\cdot\left(\left(\frac{\alpha_{\text{d}}M_{\text{H}_2\text{O}}}{F}\boldsymbol{i}_{\text{m}}\right)\lambda - \left(\frac{M_{\text{H}_2\text{O}}\rho_{\text{dry}}}{M_{\text{m}}}\right)D_\lambda\nabla\lambda\right) = 0. \tag{5}$$

6）质子和电子的传导方程：

$$\nabla\cdot(\sigma_{\text{m}}\nabla\Phi_{\text{m}}) = S_j, \tag{6}$$

$$\nabla\cdot(\sigma_{\text{s}}\nabla\Phi_{\text{s}}) = -S_j. \tag{7}$$

方程(1～7)中各符号和源项的物理含义参见文献[9]. 采用商业软件 Fluent(version 6.4，Ansys，USA)求解上述耦合方程，方程中的源项及物性参数采用用户自定义函数加入. 模型采用非均匀的结构化网格，模拟前进行了严格的网格及时间步长独立性检验. 最终采用的网格在 x、y 和 z 方向分别包括为 151 × 13 × 33 个格点，时间步长为 Δt = 0.005 s，收敛准则设为 10^{-6}. 本文稳态模型与实验数据的比较见文献[9]，二者吻合良好，表明本文模型的可靠性.

3　分析与讨论

3.1　不同电压负载变化的影响

选择流道与肋条宽度比为 Λ = 1.0 的直通流场，采用 4 种不同的操作电压变化速率研究电压变化方式对电池瞬态特性的影响. 所有变化方式中，电压均从 0.7 V 降低到 0.5 V. 方式 1：阶跃式下降，0.05 s 时电压从 0.7 V 突降到 0.5 V；方式 2～4：电压分别以 1，0.5，0.2 $V\cdot s^{-1}$ 的速率，线性下降到 0.5 V.

图 1 给出了不同电压下降速率对电池瞬态特性的影响. 电压阶跃式降低时，0.06 s 发生电流上冲现象，平均电流密度突增到 14 580 $A\cdot m^{-2}$，随后电流密度逐渐降低，在 0.29 s 后重新达到 0.5 V 的稳态值，响应时间为 0.24 s. 电压以 1 $V\cdot s^{-1}$ 下降时，在 0.195 s 时电流密度超过 0.5 V 的稳态值，出现上冲现象，在 0.26 s 时达到最大值 10 688 $A\cdot m^{-2}$，然后逐渐下降，在 0.4 s 时下降到 0.5 V 的稳态值，响应时间为 0.14 s. 电压以 0.5 $V\cdot s^{-1}$ 下降时，在 0.46 s 时发生电流上冲现象，最大电流密度为 10 093 $A\cdot m^{-2}$，然后逐渐降低，至 0.59 s 时稳定，响应时间为 0.13 s. 电压以 0.2 $V\cdot s^{-1}$ 下降时，在 1.06 s 时发生电流上冲现象，最大电流密度为 9 744 $A\cdot m^{-2}$，然后逐渐降低，至 1.15 s 时稳定，响应时间为 0.09 s. 显然，随电压下降速率降低，电流密度上冲现象减弱，响应时间缩短.

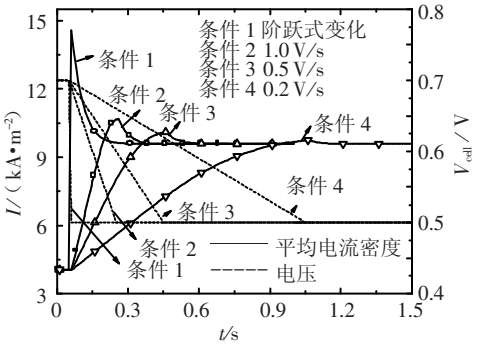


图 1 不同电压下降速率对瞬态响应的影响

图 2 给出了电压阶跃式降低时,流道和肋条中心线下方质子交换膜的局部电流密度分布. t = 0.01 s,电池处于 0.7 V 的稳态,此时电池内部电化学反应弱,局部电流密度低. 0.06 s 时,电压突降至 0.5 V,电化学反应增强,局部电流密度迅速增大,流道和肋条下方局部电流密度最大值均出现在电池入口处,从电池入口到出口逐渐降低,但入口到出口电流密度值相差较小,表明此时电流密度分布相对均匀. 0.10 s 时的流道和肋条下方局部电流密度均低于 0.06 s 时的,且肋条下方局部电流密度降低更多,导致流道和肋条下方局部电流密度差异增大,同时,从入口到出口,流道和肋条下方的局部电流密度斜率也均增大,意味着局部电流密度分布较 0.06 s 时不均匀. 0.24 s 时,流道和肋条下方局部电流密度进一步降低,分布更不均匀. 直到 0.29 s,局部电流密度才接近稳态分布,相应的响应时间为 0.24 s.

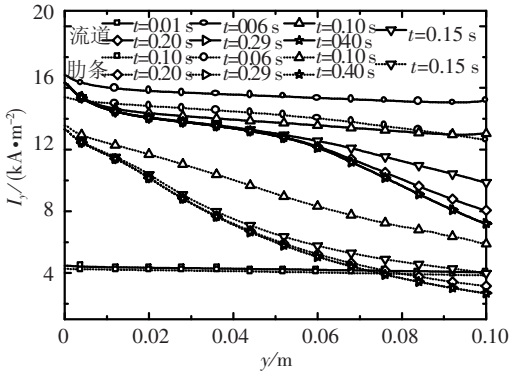


图 2 电压阶跃下降时流道和肋条中心线下方质子交换膜的局部电流密度分布

图 3 给出了电压阶跃式降低时,流道和肋条中心线下方阴极扩散层与催化层交界面的氧气浓度分布. t = 0.01 s,电池处于高操作电压 0.7 V 的稳态,电化学反应弱,氧气消耗量少,流道和肋条下方扩散层与催化层界面氧气浓度较高,分布也较为均匀. 0.06 s 时,电压突降至 0.5 V,电化学反应速率迅速增加,由于此时流道和肋条下方较高的氧气浓度可满足电化学反应消耗,局部电流密度迅速增大,导致电流上冲现象发生. 由于电化学反应的氧气消耗速率高于流道向多孔电极的供给速率,局部氧气浓度随时间逐渐降低,使局部电流密度逐渐下降. 直通流场中燃料传递主要依靠自然扩散,肋条下方氧气浓度下降更快,所以,图 2 中肋条下方局部电流密度低于流道下方. 随后,流道和肋条下方氧气浓度继续降低,在 0.20 s 时氧气浓度接近稳态分布,比电流密度 0.29 s 时达到稳态要快. 因此,初始多孔电极中的氧气浓度远高于低电压稳态时的氧气浓度,是电流上冲现象产生的原因,但氧气浓度并非是决定电池响应时间的关键因素.

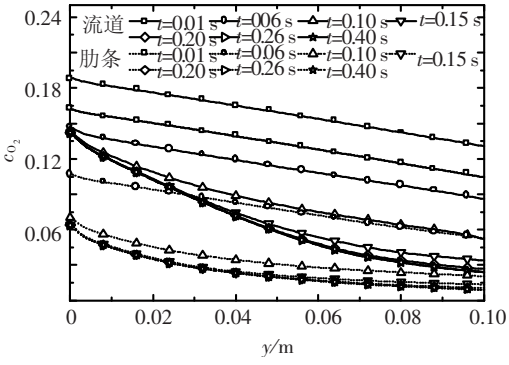


图 3 电压阶跃下降时流道和肋条中心线下方阴极扩散层与催化层交界面的氧气浓度分布

图 4 给出了电压阶跃式下降时, y = 0.095 m 处沿电池高度方向质子交换膜中水的含量. t = 0.01 s, 电池处于 0.7 V 的稳态,膜中水的含量分布相对均匀,而流道和肋条下方膜中水的含量分布规律也几乎相同,从阳极侧向阴极侧连续增加. 0.06 s 时,电流密度突然增加,电渗效应增强,阳极侧膜中水的含量降低,阴极侧膜中水的含量增加,由于此时流道和肋条下方局部电流密度分布几乎相同,因此流道和肋条下方膜中水的含量分布也几乎相同. 0.20 s 时,局部电流密度降低,电渗效应减弱,流道和肋条下方局部电流密度分布差异变大,导致流道和肋条下方的膜中水的

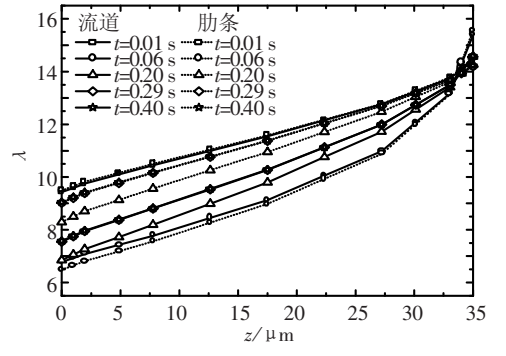


图 4 电压阶跃式下降时在 y = 0.095 m 处沿电池高度方向质子交换膜中水的含量

含量差异也增大. 最终，在 0.29 s 时，膜中水的含量不再变化. 显然膜中水的含量达到平衡所需要的时间等于电池响应时间，因此，膜中水的含量是决定燃料电池响应时间的关键因素.

3.2　直通流场和交叉流场瞬态响应比较

图 5 给出了直通流场和交叉流场在电压阶跃式变化时的平均电流密度变化. $t \leqslant 0.05$ s 时，两种流场均处于 0.7 V 的稳态，交叉流场电池性能稍优于直通流场. $t = 0.06$ s 时，电压突降至 0.5 V，平均电流密度突增至最大值，交叉流场电池平均电流密度上冲峰值为 15 299 A · m^{-2}，而直通流场平均电流密度上冲峰值为 14 580 A · m^{-2}，表明交叉流场具有更强的电流上冲现象. 随后，平均电流密度逐渐降低，直通流场在 0.29 s 时，平均电流密度降低到 0.5 V 时稳态值 9 587 A · m^{-2}，响应时间为 0.24 s；而交叉流场在 0.41 s，平均电流密度降低至 0.5 V 时的稳态值 11 187 A · m^{-2}，响应时间为 0.36 s. $t = 0.54$ s 时，两种流场均处于 0.5 V 的稳态. 0.55 s 时，电压突增至 0.7 V，电化学反应速率下降，导致平均电流密度迅速下降，其值均小于 0.7 V 的稳态值，产生电流下冲现象，直通流场电流下冲谷值低于交叉流场，即直通流场具有更强的电流下冲现象. 随后，两种流场的平均电流密度逐渐上升，直通流场在 0.78 s 时达到 0.5 V 的稳态，而交叉流场在 0.73 s 达到 0.5 V 的稳态，表明电压阶跃式增加时，直通流场响应时间更长.

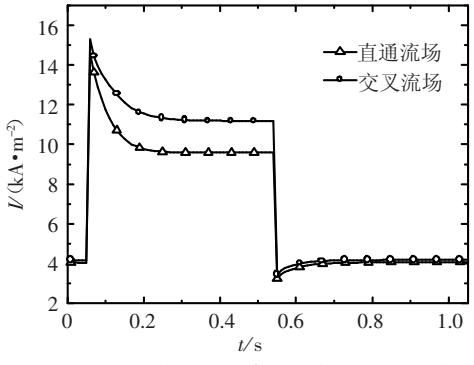


图 5　电压阶跃式变化时直通流场和交叉流场的瞬态响应特性比较

图 6 给出了电压阶跃式降低时，直通流场和交叉流场阴极扩散层和催化层交界面上 $y = 0.05$ m 处沿电池宽度方向的局部氧气浓度分布. $t = 0.01$ s，两种流场的局部氧气浓度均很高，且交叉流场氧气浓度更高，这是因为两种流场均处于 0.7 V 的稳态，平均电流密度基本相同，即电化学反应消耗氧气速率基本相同，但交叉流场的强制对流效应可传递更多的氧气至扩散层和催化层. $t = 0.06$ s 时，电压突降至 0.5 V，阴极扩散层和催化层交界面上氧气浓度仍然较高，可充分满足电化学反应的需求，导致电流上冲现象发生. 交叉流场的氧气浓度更高，局部电流密度更大，电流上冲现象更为强烈. $t = 0.15$ s，直通流场的局部氧气浓度已接近 0.5 V 的稳态，而交叉流场出口流道下方的氧气浓度仍略高于稳态分布，因此交叉流场氧气浓度达到稳态分布需要更长时间，这也导致其比直通流场响应时间更长.

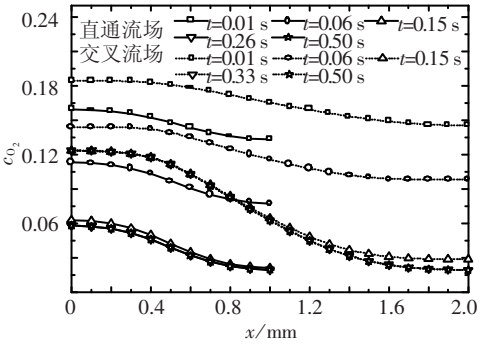


图 6　电压阶跃式降低时直通流场和交叉流场沿电池宽度方向的局部氧气浓度分布

3.3　流道与肋条宽度比的影响

本文作者在此前的研究中[10]发现，直通流场下随 Λ 增大，电池稳态性能显著提高，因为直通流场燃料主要是通过自然扩散进入多孔电极，增大 Λ 可使更多反应物扩散到多孔电极中. 交叉流场在流道中加入挡板产生强制对流效应，强化了燃料向多孔电极的传递速率，消弱了 Λ 的作用. 可以预计，Λ 也将影响燃料电池的瞬态性能. 图 7 给出了不同 Λ 下直通流场在电压阶跃式变化时的瞬态响应特性. 直通流场，$\Lambda = 2.0$ 稳态性能最好，$\Lambda = 0.5$ 稳态性能最差. $t = 0.06$ s，电压从 0.7 V 突降至 0.5 V，$\Lambda = 2.0$ 的电池产生电流上冲现象最强，平均电流密度最大值为 14 943 A · m^{-2}，0.33 s 时达到稳态，相应的响应时间为 0.28 s. $\Lambda = 1.0$ 的电池，平均电流密度最大值为 14 580 A · m^{-2}，0.29 s 时达到稳态，响应时间为 0.24 s. $\Lambda = 0.5$ 的电池，平均电流密度最大值为 13 640 A · m^{-2}，0.24 s 时达到稳态，响应时间为 0.19 s. $t = 0.55$ s 时，电压从 0.5 V 突增至 0.7 V，$\Lambda = 2.0$ 的电池，电流下冲现象最弱，0.86 s时达到稳态，响应时间为 0.31 s. $\Lambda = 1.0$ 的电池，电流下冲现象稍强，0.83 s 时达到稳态，响应时间为 0.28 s. $\Lambda = 0.5$ 的电池，电流下冲现象最强，0.80 s 时达到稳态，响应时间为 0.25 s. 因此对于直通流场，随 Λ 增大，电流上冲现象增强，电流下冲现象减弱，响应时间变长.

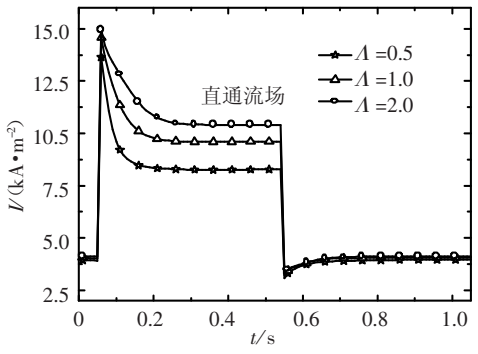


图7　不同流道与肋条宽度比下直通流场在电压阶跃变化时的瞬态响应特性

图8给出了不同 Λ 下交叉流场在电压阶跃式变化时的瞬态响应特性. 对于交叉流场, Λ 对电池稳态性能影响很小. Λ = 0.5 的电池稳态性能最好, 平均电流密度在 0.06 s 达到最大值 15 236 A·m^{-2}, 0.56 s 时达到最小值 3 451 A·m^{-2}. Λ = 1.0 的电池, 平均电流密度在 0.06 s 时达到最大值 15 299 A·m^{-2}, 0.56 s 达到最小值时 3 419 A·m^{-2}. Λ = 2.0 的电池稳态性能最差, 平均电流密度在 0.06 s 时达到最大值 15 312 A·m^{-2}, 0.56 s 时达到最小值 3 381 A·m^{-2}. 因此对于交叉流场, 随 Λ 增大, 电流密度上冲和下冲现象均增强, 响应时间变长.

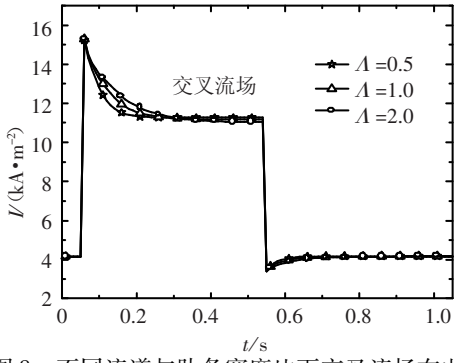


图8　不同流道与肋条宽度比下交叉流场在电压阶跃变化时的瞬态响应特性

4　结　论

1)操作电压变化方式显著影响电池瞬态特性, 随电压降低速率增加, 电流上冲现象增强, 电池响应时间增长.

2)电流上冲和下冲现象主要是由于多孔电极局部氧气浓度的分布偏离平衡分布所致. 电池响应时间取决于质子交换膜中水的含量达到稳态所需时间.

3)交叉流场产生的强制对流效应使其多孔电极中氧气浓度明显高于直通流场, 导致电流上冲显著增强, 而电流下冲现象减弱.

4)随流道与肋条宽度比增加, 两种流场响应时间均变长, 直通流场电流上冲现象增强, 下冲现象减弱, 而交叉流场上冲和下冲现象均增强.

参考文献:

[1] SHAN Y, CHOE S. A high dynamic PEM fuel cell model with temperature effects [J]. Journal of Power Sources, 2005, 145 (1): 30 – 39.

[2] PATHAPATI P R, XUE X, TANG J. A new dynamic model for predicting transient phenomena in a PEM fuel cell system [J]. Renewable Energy, 2005, 30 (1): 1 – 22.

[3] YAN W M, SOONG C Y, CHEN F, *et al.* Transient analysis of reactant gas transport and performance of PEM fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2005, 143 (1 – 2): 48 – 56.

[4.] YAN W M, CHU H S, CHEN J Y, *et al.* Transient analysis of water transport in PEM fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2006, 162 (2): 1147 – 1156.

[5.] KUMAR A, REDDY R G. Effect of gas flow – field design in the bipolar/end plates on the steady and transient state performance of polymer electrolyte membrane fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2006, 155 (2): 264 – 271.

[6.] WANG Y, WANG CY. Dynamics of polymer electrolyte fuel cells undergoing load changes [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51 (19): 3924 – 3933.

[7.] SONG D, WANG Q, LIU Z S, *et al.* Transient analysis for the cathode gas diffusion layer of PEM fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2006, 159 (2): 928 – 942.

[8.] SHIMPALEE S, LEE W K, VAN ZEE J W, *et al.* Predicting the transient response of a serpentine flow – field PEMFC I. Excess to normal fuel and air [J]. Journal of Power Sources, 2006, 156 (2): 355 – 368.

[9.] WANG X D, ZHANG X X, YAN W M, *et al.* Determination of the optimal active area for proton exchange membrane fuel cells with parallel, interdigitated or serpentine designs [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34 (9): 3823 – 3832.

[10.] WANG X D, DUAN Y Y, YAN W M. Numerical study of cell performance and local transport phenomena in PEM fuel cells with various flow channel area ratios [J]. Journal of Power Sources, 2007, 172 (1): 265 – 277.

(编辑　杨　波)