

PEMFC 气体扩散层内 PTFE 含量及分布对气液两相流影响的 LBM 研究

陈旺 蒋方明

(中国科学院可再生能源重点实验室, 广州能源研究所先进能源系统实验室, 广州 510640)

摘要 基于数值重建的碳纸气体扩散层 (GDL) 三维微结构, 采用格子玻尔兹曼方法 (LBM) 模拟了质子交换膜燃料电池 (PEMFC) GDL 内的气液两相流, 详细研究了聚四氟乙烯 (PTFE) 含量及分布对 GDL 内两相运输的影响。计算结果发现: PTFE 非均匀分布 (靠近气流通道侧含量更多) 时 GDL 内更容易积水; PTFE 含量较多时 GDL 内积累的液态水含量较少。基于计算结果推导了气液两相相对渗透率, 分析发现: PTFE 含量及分布对气相相对渗透率影响较小; 液相饱和度小于 0.8 时, PTFE 含量较低时液相相对渗透率较高, 而当液相饱和度大于 0.8 时, PTFE 含量较高时液相相对渗透率较高; 与 PTFE 非均匀分布时相比, PTFE 均匀分布时液相相对渗透率较高。

关键词 质子交换膜燃料电池; 气体扩散层; 格子玻尔兹曼方法; 聚四氟乙烯; 两相流

中图分类号: TM911; TK121 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-231X(2016)07-1475-09

Impact of PTFE Content and Distribution on Liquid-Gas Flow in PEMFC Gas Distribution Layer: 3D Lattice Boltzmann Simulations

CHEN Wang JIANG Fang-Ming

(CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Laboratory of Advanced Energy Systems, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences (CAS), Guangzhou 510640, China)

Abstract The lattice Boltzmann method is employed to simulate the liquid-gas flow in the gas diffusion layer (GDL) in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). Based on the computer generated 3 dimensional GDL, the impact of polytetrafluoroethylene (PTFE) content and distribution on liquid-gas flow in GDL is studied in detail. The results show liquid water is easier to be stuck and to accumulate inside the GDL when PTFE is non-uniformly distributed in the GDL (i.e., with more PTFE neighboring to the GC); the liquid saturation diminishes with the increase of PTFE content in GDL when PTFE is uniformly distributed. Based on the results of simulated two-phase flow, the relative permeability (K_r) of each phase is derived at different phase saturations. The gas relative permeability (K_{rg}) is less influenced by the PTFE content and distribution comparing to the liquid relative permeability (K_{rl}); the K_{rl} is larger in the GDL of lower PTFE content when the liquid saturation is lower than 0.8, but when the liquid saturation is higher than 0.8, it is smaller compared with that in the GDL with higher PTFE content; in addition, the K_{rl} is larger in the GDL with PTFE uniformly distributed.

Key words proton exchange membrane fuel cell; gas diffusion layer; LB method; PTFE; Two-phase flow

0 前 言

燃料电池直接将燃料化学能转化为电能, 能量转化效率高。氢气/空气质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 运行温度低 (通常低于 100°C)、启动速度快, 而且运行过程零排放, 可用作新能源汽车的动力引擎。PEMFC 汽车研发已有超过 20 年的历

史, 然而迄今未能实现商业化, 这其中的主要挑战包括: PEMFC 成本需要降低、能量密度需要提高。研究 PEMFC 内水的输运过程, 对于提高催化层内 Pt 的利用率、提升电池运行性能具有重要意义。

气体扩散层 (GDL) 位于催化层 (CL) 和气流通

收稿日期: 2016-03-03; 修订日期: 2016-06-21

基金项目: 广东省自然科学基金重大基础培育项目 (No.2015A030308019); 广州市科技计划项目 (No.2014J4100217)

作者简介: 陈旺 (1986-), 男, 博士研究生, 主要从事多相流数值计算研究。通信作者: 蒋方明, 研究员, E-mail: jiangfm@ms.giec.ac.cn

道之间,与质子交换膜和催化层一起被称为膜电极组(MEA)。GDL一般为具有一定孔隙率的碳布或碳纸,其作用包括:物理支撑膜与催化层,其多孔骨架为电子负荷提供传输通道,而孔隙空间为反应气体和产物水提供传输通道。PEMFC运行时往往不可避免会出现液态水。液态水有可能堵塞GDL与CL的孔隙通道,阻碍反应物传输,过量的液体水会导致“水淹(Flooding)”,造成电池运行过程中出现极限电流的现象。为了利于排水,GDL通常用PTFE处理以增强其疏水性。另一方面,膜必须水化(Hydration)充分以保证其好的质子传导性。GDL内气液两相动力学行为吸引了众多研究者目光。

迄今,有多类多相流模型可被用于模拟GDL内两相运输,例如:多相混合模型^[1-3]、两流体模型^[4-6]及流体体积(VOF)模型^[7]。多相混合模型定义气液相饱和度,求解混合物(类似单流体)流动方程,各相流体速度及相间相互作用通过后处理得到。两流体模型则是分别求解各相流体的流动方程,近似处理两相间的相互作用。VOF模型的最大特点是能够追踪两相界面,但其要求计算时间步非常小,且难于解析复杂多孔结构中固体边界对两相流的约束作用,因而目前仅限于研究流道^[8,9]或者结构简化后的GDL内^[10,11]的两相流动。以上模型均为宏观模型,近几年,以介观动理学为基础的格子玻尔兹曼方法(LBM)开始用于模拟PEMFC流道及多孔的GDL内多相流动^[12-15]。

在GDL中添加聚四氟乙烯(PTFE),可以调节介质润湿特性^[16,17]、改善GDL排水能力。尽管已有较多研究报道,但关于GDL中PTFE的最佳含量(以下含量均为质量分数)至今仍无定论。Paganin等^[18]认为15%为最佳,Lim等^[19]则报道称10%为最佳。实际应用中PTFE质量分数约为5%~40%。还有研究^[20]发现PTFE含量在电池使用中会逐渐减少,特别在阴极这种现象更明显。文献^[20]、^[21]描述了关于PTFE损失的主要机理,包括气流及液态水冲洗、热压以及机械损坏都可能导致GDL损坏及PTFE的流失。从PTFE强化GDL疏水性机理来看,其含量和分布均会影响气液两相的流动。在实际生产过程中,PTFE分布会受到GDL制备工艺影响,如传统的工艺中对碳纸进行PTFE浸渍处理时,因无法完全渗透而造成PTFE在GDL表面附近聚集,有必要研究这种PTFE非均匀分布对GDL内两相运输的影响。然而,有关PTFE分布形态对GDL排水的影响,迄今还少有文献报道。Maleimanesh^[22]建立二维LB模型研究了PTFE分布对GDL排水的影响。

相对渗透率表征多孔介质内两相共存时,一相对另一相流动的阻碍作用。在PEMFC运行时,气液两相在GDL内共存的情况往往不可避免,气液相相对渗透率反映了GDL排水与气体扩散能力的大小。尽管场尺度测量^[23,24]、实验测量^[25-27]以及数学模型^[28,29]都能用来确定多孔介质的相对渗透率,但难于获得准确数值,数值模拟应当是确定相对渗透率的有效手段。Gostick^[30]用孔网模型研究GDL内的两相流并预测了气液两相的相对渗透率。Niu等^[31]用LB自由能模型计算了气液两相在GDL内相对渗透率,发现结果与Genuchten函数^[32]比较近似。Hao等^[33]也做了类似的研究,并发现两相相对渗透率与饱和度的指数函数依赖关系。Koido等^[34]结合LB多组分多相流模型与单相流模型用于估计两相相对渗透率并用实验验证了模拟结果。上述的LB模拟研究揭示了液态水流动规律,有助于对GDL内液态水运输机理的理解。这些研究只将GDL当成单一的润湿结构,没有考虑PTFE的润湿作用,然而PTFE会改变GDL局部润湿,影响液态水流动,有必要研究PTFE含量及分布对气液相相对渗透率的影响。

本文首先数值重建GDL的三维微结构,再通过LB方法模拟研究不同PTFE含量及分布对气液运输的影响,包括数值模拟不同PTFE含量及分布的GDL排水过程;模拟气液相在GDL内的流动并推导各相相对渗透。

1 模型理论与方法

通过LB模拟PEMFC内气液两相运输的做法已经比较流行,至今有三种常用的LB多相流模型:颜色模型^[35]、伪势模型(S-C模型)^[36,37]与自由能模型^[38,39]。GDL中液态水流动受不同作用力的影响,如:惯性力、黏性力、重力、表面张力。表征不同作用力之间的准则数有:毛细数(Capillary number,定义为 $u\mu/\sigma$,代表黏性力与表面张力之比),雷诺数(Reynold number,定义为 ul/v ,代表惯性力与黏性力之比)和邦德数(Bond number,定义为 $g|\rho_l - \rho_g|D^2/\sigma$,代表重力与表面张力之比)。PEMFC实际运行工况,毛细数小于 10^{-5} ,雷诺数和邦德数均小于 10^{-4} ,由此可知重力、惯性力、黏性力对GDL内两相流动作用很小、可以忽略,毛细力对流动起着主导作用。比较前述的几种LB多相流模型,自由能模型更能降低伪速度,模拟多孔介质内两相流动有优势^[40]。本文将采用Zheng^[41]的自由能模型对GDL内气液两相流动进行模拟。

不同密度的两相流体的动力学行为可通过界面

捕捉方程 (Cahn-Hilliard equation) 与纳维斯托克斯方程 (N-S equation) 控制来描述:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \nabla \cdot \varphi \mathbf{u} = \theta_M \nabla^2 \mu_\varphi \quad (1)$$

其中, φ 为相指示函数, μ_φ 为化学势, \mathbf{u} 为流体的宏观速度矢量, 扩散系数定义为 $\theta_M = q(\tau_\varphi q - 0.5)\Delta t \Gamma$, 其中 Γ 是用来控制扩散系数的, τ_φ 是无量纲的单松驰时间, 系数 q 定义为 $q = 1/(\tau_\varphi + 0.5)$, t 为时间.

$$\frac{\partial \rho \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{u} \mathbf{u} = -\nabla P + \eta \nabla^2 \mathbf{u} + \mathbf{F}_b \quad (2)$$

其中 ρ 代表密度, P 为压力, η 为流体动力黏度, \mathbf{F}_b 为体积力.

式 (1) 的 LB 方程形式为:

$$g_i(\mathbf{x} + \mathbf{e}_i \Delta t, t + \Delta t) = g_i(\mathbf{x}, t) + (1 - q)[g_i(\mathbf{x} + \mathbf{e}_i \Delta t, t) - g_i(\mathbf{x}, t)] + \Omega_i \quad (3)$$

其中, g_i 为分布函数, \mathbf{x} 为空间位置, \mathbf{e}_i 为在 i 方向上的粒子速度, Δt 为时间步, 方程右边碰撞算子的 BGK 近似形式为:

$$\Omega_i = \frac{g_i^{\text{eq}}(\mathbf{x}, t) - g_i(\mathbf{x}, t)}{\tau_\varphi} \quad (4)$$

平衡态分布函数采用 D3Q7 离散速度模型, 其形式为:

$$g_i^{\text{eq}} = A_i + B_i \varphi + C_i \varphi \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{u} \quad (5)$$

式中各系数分别为:

$$A_0 = -3\Gamma\mu_\varphi, A_i = \Gamma\mu_\varphi/2 (i \neq 0), B_0 = 1, B_i = 0 (i \neq 0), C_i = 1t/2q \quad (6)$$

相指示函数 φ 的定义为:

$$\varphi = \sum_{i=0}^6 g_i = \sum_{i=0}^6 g_i^{\text{eq}} \quad (7)$$

D3Q7 速度模型中分布函数 g_i 各个方向上的速度为:

$$\mathbf{e}_0 = (0 \ 0 \ 0)^T, \mathbf{e}_{1,2} = (\pm 1 \ 0 \ 0)^T, \mathbf{e}_{3,4} = (0 \ \pm 1 \ 0)^T, \mathbf{e}_{5,6} = (0 \ 0 \ \pm 1)^T \quad (8)$$

式 (2) 的 LB 方程形式为:

$$f_i(\mathbf{x} + \mathbf{e}_i \Delta t, t + \Delta t) = f_i(\mathbf{x}, t) + \Omega_i \quad (9)$$

其中方程右边的碰撞算子为:

$$\Omega_i = \frac{f_i^{\text{eq}}(\mathbf{x}, t) - f_i(\mathbf{x}, t)}{\tau_\rho} + \left(1 - \frac{1}{2\tau_\rho}\right) \frac{\omega_i}{c_s^2} \left[(\mathbf{e}_i - \mathbf{u}) + \frac{(\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{u})}{c_s^2} \mathbf{e}_i \right] (\mu_\varphi \nabla \varphi + \mathbf{F}_b) \Delta t \quad (10)$$

采用 D3Q19 离散速度模型, 平衡态分布函数的形式为:

$$f_i^{\text{eq}}(\mathbf{x}, t) = \omega_i D_i + \omega_i \rho \left[3\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{u} - \frac{3}{2} \mathbf{u} \cdot \mathbf{u} + \frac{9}{2} (\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{u})^2 \right] \quad (11)$$

其中权系数分别为

$$\omega_i = \begin{cases} \frac{1}{3}, i = 0 \\ \frac{1}{18}, i = 1 - 6 \\ \frac{1}{36}, i = 7 - 18 \end{cases} \quad (12)$$

系数 D_i 分别为:

$$D_i = \begin{cases} 3\rho - 6 \left(\varphi \mu_\varphi + \frac{1}{3} \rho \right), i = 0 \\ 3 \left(\varphi \mu_\varphi + \frac{1}{3} \rho \right), i \neq 0 \end{cases} \quad (13)$$

平衡态分布函数满足守恒定律, 从而宏观量满足:

$$\rho = \sum_{i=0}^{18} f_i \quad (14)$$

$$\rho \mathbf{u} = \sum_{i=0}^{18} f_i \mathbf{e}_i + \frac{1}{2} (\mu_\varphi \nabla \varphi + \mathbf{F}_b) \quad (15)$$

分布函数 f_i 在 D3Q19 速度模型中各个方向上的速度为

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_0 &= (0 \ 0 \ 0)^T, \mathbf{e}_{1,2} = (\pm 1 \ 0 \ 0)^T, \\ \mathbf{e}_{3,4} &= (0 \ \pm 1 \ 0)^T, \mathbf{e}_{5,6} = (0 \ 0 \ \pm 1)^T, \\ \mathbf{e}_{7,8,9,10} &= (\pm 1 \ \pm 1 \ 0)^T, \\ \mathbf{e}_{11,12,13,14} &= (\pm 1 \ 0 \ \pm 1)^T, \\ \mathbf{e}_{15,16,17,18} &= (0 \ \pm 1 \ \pm 1)^T \end{aligned} \quad (16)$$

分布函数 $\{f_i\}$ 和 $\{g_i\}$ 在固相边界处用标准反弹格式来模拟无滑移边界条件, 固壁面润湿条件采用 Niu 等^[31]的方法处理, 一阶与二阶的差分计算采用文献^[42]所述方法.

2 模型及验证

静止悬浮于液相中的气泡在不受外力作用时, 气泡内外压力差遵循 Young-Laplace 定律, 即

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R} \quad (17)$$

为了验证本文模型处理表面张力的准确性,考虑置于液相中不受外力作用的气泡,在两相达到平衡后,采用数值方法检验气泡半径与气泡内外压差之间是否符合 Young-Laplace 定律。计算域大小为 $61 \times 61 \times 61$ 格子,各个侧面均采用周期性边界条件。气液两相密度比为 2,表面张力 $\sigma=0.2$ 格子单位 (lattice unit(lu))。图 1 示出了计算达到稳态后气泡内外压差与半径倒数的关系。压差与半径倒数成线性关系,数值解与理论解吻合很好。

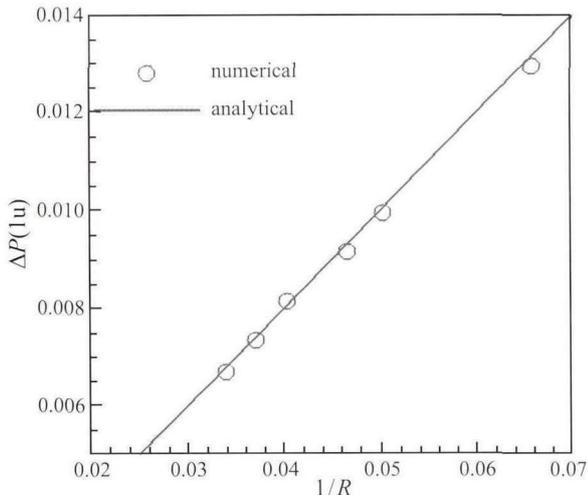


图 1 自由悬浮液相中的气泡内外压差与半径的关系
Fig. 1 Pressure difference across liquid/gas interface versus bubble radius

GDL 润湿特性可由接触角量化,接触角大小反映气液固三相之间的作用力大小。当液滴静止附着在固体壁面,表面张力与材料润湿特性不变的情况下,液滴会与壁面之间形成一个静态接触角,固相与流体之间的作用可以通过润湿势能来表示,理论上液滴的静态接触角与润湿势能之间满足函数关系^[31]:

$$\cos \theta = (1/2) \left[\left(\sqrt{1 + \tilde{\gamma}} \right)^3 - \left(\sqrt{1 - \tilde{\gamma}} \right)^3 \right] \quad (18)$$

其中 θ 为静态接触角, $\tilde{\gamma}$ 为无量纲参数 ($\tilde{\gamma} = \gamma / \sqrt{2ka}$)。 γ 为润湿势能, k 与 a 为表面张力相关的系数。为了验证模型模拟材料润湿特性的能力,考虑不同的材料润湿参数,检验是否能模拟得到正确的液滴接触角。图 2 展示了在 $61 \times 61 \times 61$ 格子的计算区域内液滴与固壁之间不同接触角形态以及润湿势能与接触角关系,可以发现数值解与理论分析吻合较好。

3 三维 GDL 的重建

Toray TGP-H-060 是一款经典 GDL 碳纸,其孔隙率在 0.78 左右,碳纤维直径为 $7 \mu\text{m}$ 左右,图 3

展示了 TGP-H-060 的 SEM 图像,可以看到 GDL 在 through-plane 与 in-plane 两个方向上的形态各向异性。通过数值方法重建 GDL 已经被不少研究者使用, Schulz 等^[43] 采用非交织纤维随机生成技术重建 Toray090 碳纸微结构, Wu 和 Jiang^[44] 采用该方法对 TGP-H-060 碳纸进行了重建。本文沿用 Wu 和 Jiang^[44] 的方法,参照 Toray TGP-H-060 实际参数重建 GDL 结构。实际中,PTFE 含量一般在 5%~40% 内波动 (体积分数大约为 0.82%~5.2%),假设 PTFE 以薄膜的形式附着在 GDL 表面以及 PTFE 厚度为 0.035 格子尺寸,可以推算出一定含量 PTFE 在 GDL 上的覆盖面积,由于厚度远小于一个格子单位,将 PTFE 处理成零厚度,其区别于 GDL 纤维仅在于接触角不同。图 4(a) 展示了 PTFE 重量百分比为 10.0% 且均匀分布的 GDL (黑色为碳纤维,灰色为 PTFE),图 4(b) 展示了 PTFE 非均匀分布的 GDL (PTFE 在 GDL 靠近气流通道表面聚集)。重建区域包含 $70 \times 80 \times 80$ 格子,其中 1 格子长度对应实际物理长度 $1.5 \mu\text{m}$ 。

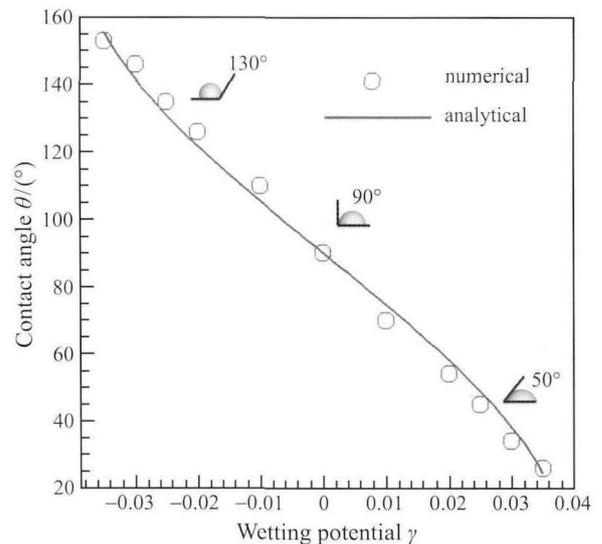


图 2 液滴静态接触角与润湿势能的关系
Fig. 2 Static contact angle as a function of wetting potential

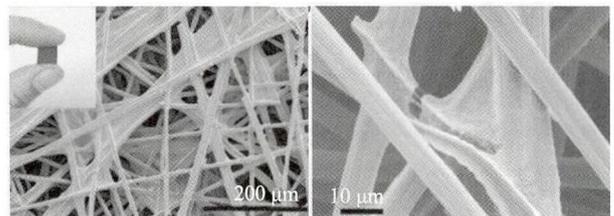


图 3 TGP-H-060 GDL 的 SEM 图像 (纤维直径为 $7 \mu\text{m}$, 孔隙率为 78%)^[45]
Fig. 3 SEM images of Toray TGP-H-060 carbon paper GDL (fiber diameter: $7 \mu\text{m}$, porosity: 78%)^[45]

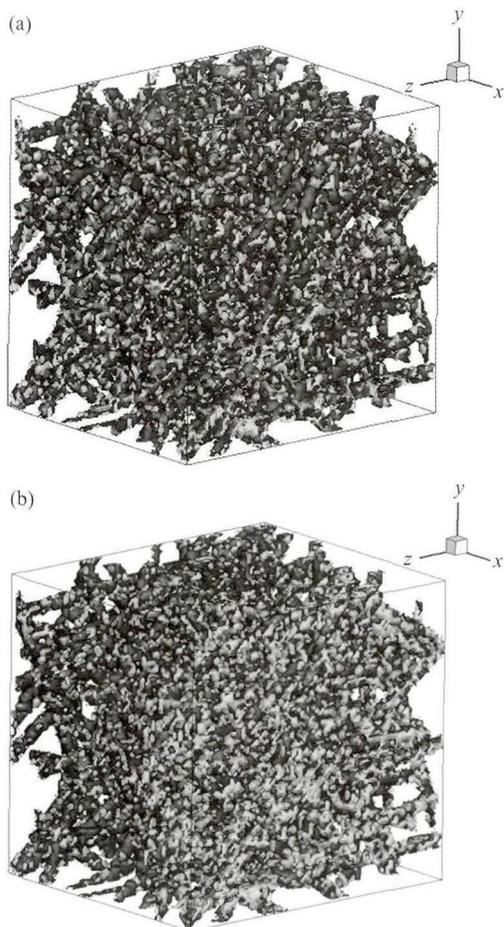


图 4 数值重建的三维 GDL 多孔结构 (黑色: 碳纤维, 灰色: PTFE) (a) PTFE 均匀分布; (b) PTFE 非均匀分布
Fig. 4 The computer-generated Toray TGP-H-060 carbon paper GDLs, (black: carbon fibs, gray: PTFE) (a) uniformly distributed PTFE; (b) non-uniformly distributed PTFE

4 结果与讨论

4.1 PTFE 含量及分布对 GDL 排水的影响

在质子交换膜燃料电池内, 电化学反应及 EOD(electroosmotic drag) 是阴极水的主要来源, 阴极向阳极回扩散 (back diffusion) 是阳极水的主要来源。电池运行时, 如果水蒸气局部分压高于当地饱和分压, 就会出现液态水。液态水在多孔电极内过量聚集会严重阻碍反应物传输, 影响电池的性能。GDL 孔隙为液态水排出提供通道, 快速排水能缓解液态水的积累, 有利于反应物的输运, 对电池性能有重要影响。通过模拟液态水从 CL 流经 GDL 排出的过程, 可以考察不同 PTFE 含量及分布对 GDL 排水的影响。在 $x=0$ (CL/GDL 界面) 处液态水以 $u=2.0 \times 10^{-4}$ lu 大小的速度沿厚度 (x) 方向流入, 出口为定压力边界, 垂直于 y 以及 z 方向的 GDL 侧面均为对称边界, 纤维表面采用无滑移的润湿边界条件, 由第二节中对 GDL 内两相流动毛细数分析可知密度比

的影响可以忽略, 为了数值计算的稳定性, 液气密度比设为 1.5:1, 两相动力黏度均为 0.033 lu , 基于液态水的物理参数, 推算出毛细数为 1.25×10^{-5} [46], 流动位于毛细流区域。

图 5 示出了液态水在 GDL 内的演化过程。可以发现两相界面沿液态水流入方向不断向前推进, 某些区域液态水流动较快且率先突破至 GDL 表面。由 Young-Laplace 定律 ($\Delta P = 2\sigma \cos \theta / R$) 可知, 毛细压力受到 GDL 形态结构与润湿特性影响, 在孔径较大、疏水性较弱的区域毛细压力较小, 液态水流动阻力较小、流动较快, 反之则阻力较大, 流动较慢或被完全阻止。

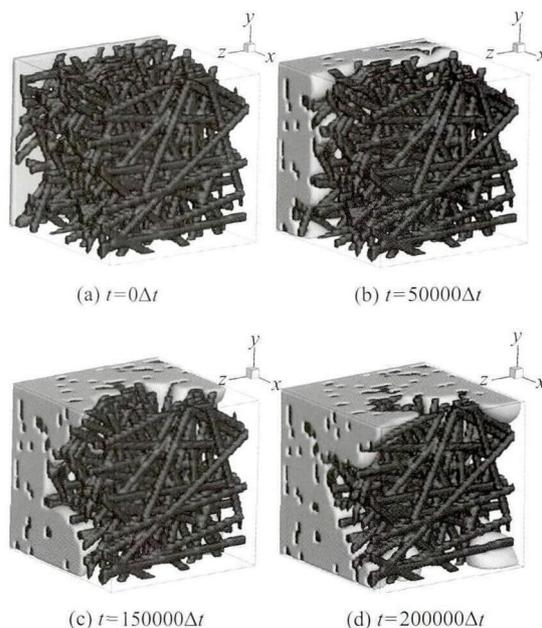


图 5 液态水流入 GDL 内的动态演化过程 (灰色: 液态水, 黑色: 碳纤维)

Fig. 5 Illustration of the invasion process of liquid water entering into GDL. Gray: liquid water, black: carbon fibers

图 6 示出了 $t=200000\Delta t$ (时间步 1μ)(液态水突破至 GDL 表面) 时 x - 截面平均液体饱和度沿 GDL 厚度方向的分布。图中虚线将 GDL 分为靠近催化层的区域 (Left) 以及靠近流道的区域 (Right) 两部分。PTFE 非均匀分布时, 其质量分数在 Left 区为 6.5%, Right 区为 21.8%, 而均匀分布时, 两侧 PTFE 质量分数均为 10.0%; 均匀或非均匀分布, PTFE 的总量一样。由图 6 发现, PTFE 非均匀与 PTFE 均匀分布时液态水分布不同。在 Left 区前者液态水含量更高, 在某些截面位置处前者较后者高出 8% 左右; 在 Right 区, 后者液态水含量更高。

一方面, PTFE 非均匀分布时, Left 区 PTFE

含量较 PTFE 均匀分布时少,材料的整体疏水性较弱,液态水流动阻力更小,孔隙内气体更容易被排走而被液态水占据;另一方面,PTFE 非均匀分布时,Right 区因 PTFE 含量增加会加大液态水从 Left 区进入 Right 区所需要克服的毛细阻力,Right 区起到了阻止 Left 区内液态水向外排出的作用,这种 PTFE 集中在 GDL/GC 界面的效果类似于 MPL 作为一个“毛细障碍”(“capillary barrier”)[47,48] 阻止 CL 内的液态水进入 GDL。综上,PTFE 的这种非均匀分布弱化了 GDL 内部 (Left 区) 的疏水性且导致 PTFE 在 GDL 表面 (Right 区) 聚集,阻碍液态水的排出,两者共同作用导致 GDL 内部更多孔隙被液态水占据并使排水更加困难,因而会加大 GDL“水淹”的风险。文献 [49] 的实验结果与我们的模拟结果定性一致。

相一致。

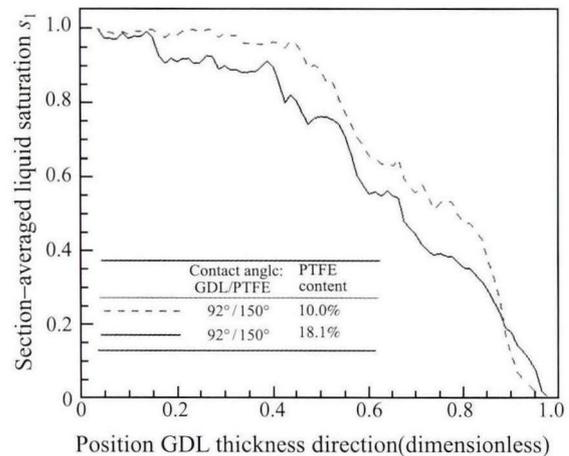


图 7 不同 PTFE 含量 GDL 内时液态水饱和度沿厚度方向的分布

Fig. 7 Liquid saturation profile along the GDL thickness direction: effect of PTFE content

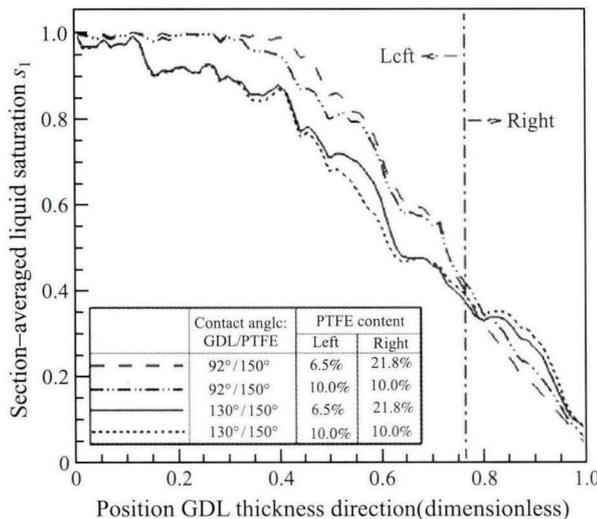


图 6 PTFE 不同分布形态时液态水饱和度沿 GDL 厚度方向的分布

Fig. 6 Liquid saturation profile along the GDL thickness direction: effect of PTFE distribution

尽管已有较多有关 PTFE 含量对电池运行性能影响的研究,然而 PTFE 最佳含量并无定论,另外 PTFE 含量在电池运行过程中可能会由于机械损坏、热压而损失,因此长久使用的 GDL 润湿特性也会有所改变,影响两相流动。为了说明 PTFE 含量对 GDL 排水的影响,考虑 10.0%, 18.1%含量的 PTFE 均匀分布于偏中性的 GDL(接触角为 92°) 中,数值模拟液态水从 CL 流经 GDL 向外排出的过程。图 7 示出了不同 PTFE 含量时液态水 x - 截面平均饱和度沿 GDL 厚度方向的分布,可以发现当 PTFE 含量较少时 GDL 内液态水总量更多,这一发现与文献 [46] 中 GDL 亲水性增加可以降低液态水积聚的结论

4.2 PTFE 含量及分布对气液相对渗透率的影响

相对渗透率表示了气液两相共存时一相对另一相的传输的阻碍作用,反映了 GDL 内气液运输能力大小。前文 4.1 节分析得知,PTFE 含量及分布会影响液态水流动,因而必定会影响气液相相对渗透率。本节数值模拟 GDL 内的两相流动并推导出两相相对渗透率,分析探讨 PTFE 含量及分布对两相相对渗透率的影响。具体实施方案如下:GDL 的 through-plane 方向 (x 方向) 侧面设置为周期性边界, in-plane 方向 (y, z 方向) 上的侧面设置为对称边界;初始时刻,一定含量的液态水随机分布于 GDL 孔隙中;对液态水施加 through-plane 方向大小为 0.0001 lu 的体积力。当气液相在 GDL 内达稳定分布后,依据式 (19) 的达西定律可计算得到气液两相的相对渗透率 [33]。

$$u_i = \frac{k_i k_{r,i}}{\eta} (\nabla P_i + F_i) \quad (19)$$

式中, u_i 为 i 方向的表现平均速度, P_i 为压力在 i 方向上的偏导数, k_i 为 i 方向的绝对渗透率, F_i 为 i 方向上的体积力。气液相在不同饱和度时的相对渗透率均可由此推导出来。

图 8 示出了不同 PTFE 含量 GDL 中液态水的分布。可以看出 PTFE 含量较高时 (18.1%) 时液态水更容易被气相分割成小块,其原因是液态水流动路径为 GDL 施加的毛细阻力控制, GDL 疏水性越强,流动路径选择性越强。

图 9 示出了气液相饱和度与相对渗透率之间的关系。气液相相对渗透率均随各自饱和度增加而增加,这是由于饱和度增加该相占据的连通孔隙更

多、更利于流动。比较发现偏中性 GDL 中多相流对 PTFE 含量变化更敏感,这是由于 PTFE 与 GDL 本身疏水性差距较大,因而作用更明显。对比 PTFE

含量对液态水相对渗透率的影响,发现当饱和度小于 0.8 时, GDL 中 PTFE 含量较少 (10%) 时液态水相对渗透率更高,而当饱和度大于 0.8 时, PTFE 含量较多 (18.1%) 时液态水相对渗透率更高。相关机理有: 1) 由于 PTFE 含量更多的 GDL 疏水性更强,在毛细力的作用下液态水流动对孔隙选择倾向性更强,更多液态水从小孔排出而占据大孔隙,而 GDL 的孔径分布有一定的随机性,大小孔相邻的情况很普遍,原本孔隙中连通的液态水可能因小孔被气相占据而分割开来,液相区域碎片化,降低了液态水传输能力; 2) 位于大孔隙内的液态水与固相之间的接触面更小,因而流动阻力也减小,更利于液态水传输 [50]。在液相饱和度小于 0.8 时,前一种机理占主导,而当饱和度大于 0.8 时,液态水连通性影响已经不再是主要因素,后一种机理占主导。

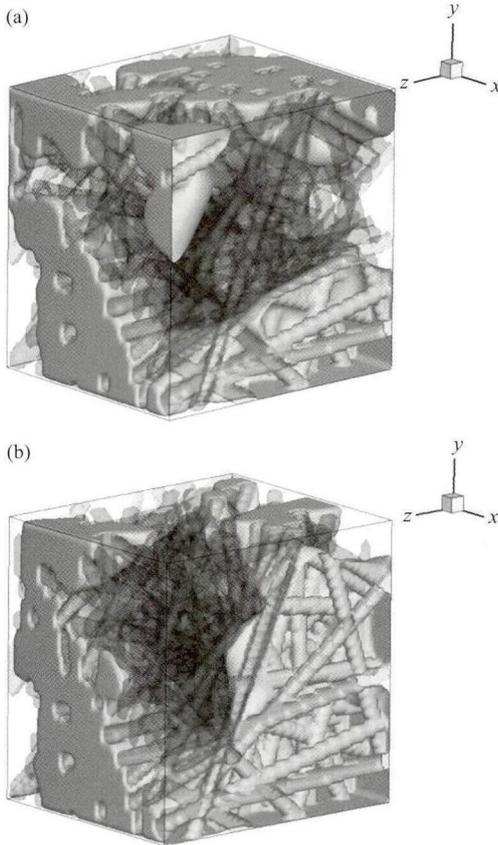


图 8 不同 PTFE 含量 GDL 内液态水的稳态分布 (a) 10.0%; (b) 18.1%, 灰色: 液态水

Fig. 8 Simulated liquid water distribution in GDL of (a) 10.0% and (b) 18.1% PTFE content. Gray: liquid water

由图 9 还可看出,气相相对渗透率受 GDL 中 PTFE 含量影响相对较小,文献 [33], [50] 中也有类似的论述;在气相饱和度较低时, PTFE 含量较低的 GDL 内气相相对渗透率较高;由于相饱和度减小到一定程度时该相流体已完全片段化,难以形成流通过路,当气相或液相饱和度减小到一定程度时,类似多孔介质的孔隙率过小会导致很差的连通性 [51], GDL 内该相相对渗透率几乎降为零。

图 10 比较了 GDL (PTFE:10%) 内 PTFE 均匀与非均匀分布时气液相相对渗透率与相饱和度之间的关系。当 PTFE 与 GDL 疏水性差别较小时,两相相对渗透率几乎不受到 PTFE 分布影响,原因是 PTFE 对 GDL 疏水特性改变不明显;对于疏水性较

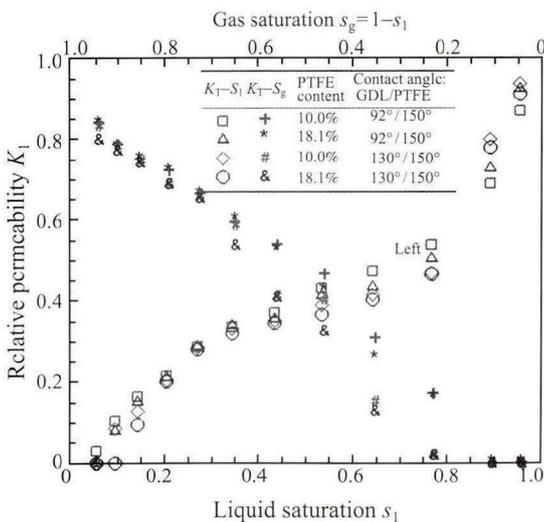


图 9 PTFE 含量对气液相相对渗透率的影响

Fig. 9 Effects of PTFE content on the liquid and gas relative permeability of GDL

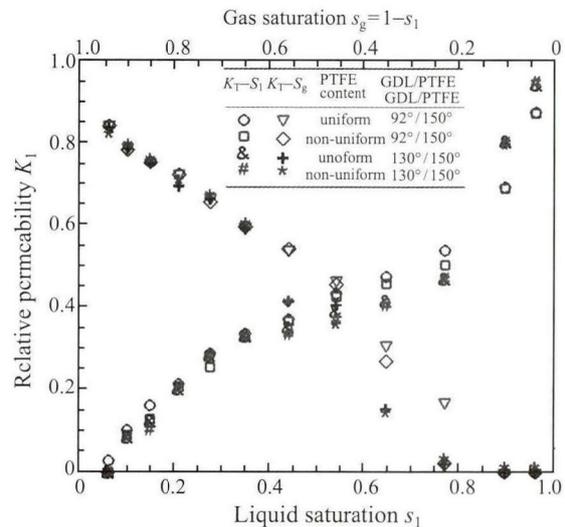


图 10 PTFE 分布对 GDL 内气液相相对渗透率的影响

Fig. 10 Effects of PTFE distribution on the liquid and gas relative permeability of GDL

弱的 GDL, PTFE 非均匀分布时液相对渗透率更低,这是由于在 PTFE 含量较多 (21.8%) 的 Right 区 (参见图 4 或图 6), 毛细压力增大, 阻碍了液态水流动。

当气相饱和度较高时, PTFE 分布对气相相对渗透率的影响并不明显; 当气相饱和度处于较低水平 (约低于 0.2) 时, 气相相对渗透率在 PTFE 非均匀分布 GDL 内已接近为零, 而其在 PTFE 均匀分布的 GDL 内约为 0.2 左右, 这是由于气相饱和度已经很低的情况下, 在 PTFE 非均匀分布 GDL 内, 大部分气相滞于 PTFE 含量较高的 Right 区、无法形成有效的流动通路。

5 结 论

本文在数值重建的三维 GDL 基础上, 通过 LB 方法模拟 GDL 内的气液多相流动, 研究了 PTFE 含量及分布对 GDL 内两相运输的影响。通过模拟液态水从 CL/GDL 界面流入 GDL 的过程, 发现 PTFE 在 GDL 表面附近聚集不利于排水, 这是由于 PTFE 聚集区域起到了阻碍排水的作用; 增加 PTFE 含量能减少液态水占据孔隙的数量, 减少 GDL 排水过程中液态水的积累, 对缓解“水淹”有一定帮助。

通过对 GDL 内不同饱和度时的液态水施加厚度方向上的作用力, 模拟液态水的毛细流动, 再基于计算结果推导了气液两相相对渗透率。发现 PTFE 含量及分布均对气相相对渗透率影响较小; 受不同机理影响, 不同饱和度时 PTFE 含量对液相相对渗透率的影响亦不同, 液相饱和度小于 0.8 时, 增加 PTFE 含量会促使液态水片段化, 因而 PTFE 含量较低时液相相对渗透率更高, 而当液相饱和度大于 0.8 时, 增加 PTFE 含量减少了液态水与 GDL 骨架的接触面, 流动阻力减小, 因而 PTFE 含量较高时液相相对渗透率更高; 与 PTFE 均匀分布时相比, PTFE 非均匀分布时液相相对渗透率更小, 这是由于 PTFE 非均匀分布时含量较高区域 (靠近 GDL/气流通道界面) 对液相施以更大流动阻力。

参 考 文 献

- [1] Pasaogullari U, Wang C Y. Liquid water Transport in Gas Diffusion Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(3): 399-406
- [2] Wang C Y. Fundamental Models for Fuel Cell Engineering [J]. Chemical Society Reviews, 2004, 104(10): 4727-4766
- [3] Jiang F M, Wang C Y. Numerical Modeling of Liquid Water Motion in a Polymer Electrolyte Fuel Cell [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(2): 942-950
- [4] He W, Yi J S, Nguyen T V. Two-Phase flow Model of the Cathode of PEM Fuel Cells Using Interdigitated Flow Field [J]. American Institute of Chemical Engineers, 2000, 46(10): 2053-2064
- [5] Natarajan D, Nguyen T V. A Two-Dimensional, Two-Phase, Multicomponent, Transient Model for the Cathode of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using Conventional Gas Distributors [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2001, 148(12): 1324-1335
- [6] Wu H, Li X G, Berg P. On the Modeling of Water Transport in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells [J]. Electrochimica Acta. 2009, 54(27): 6913-6927
- [7] Hirt C W, Nichols B D. Volume of Fluid(VOF) Method for the Dynamics of Free Boundaries [J]. Journal of Computational Physics, 1981, 39(1): 201-225
- [8] Theodorakakos A, Ous T, Gavaises M. Dynamics of Water Droplets Detached from Porous Surfaces of Relevance to PEM Fuel Cells [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 300(2): 673-687
- [9] Zhu X, Sui P C, Ned D. Three-Dimensional Numerical Simulations of Water Droplet Dynamics in a PEMFC Gas Channel [J]. Journal of Power Sources, 2008, 181(1): 101-115
- [10] Park J W, Jiao K, Li X G. Numerical Investigations on Liquid Water Removal from the Porous Gas Diffusion Layer by Reactant Flow [J]. Applied Energy, 2010, 87(7): 2180-2186
- [11] Aimy B, David S, Ned D. Dynamic Water Transport and Droplet Emergence in PEMFC Gas Diffusion Layers [J]. Journal of Power Sources, 2008, 176(1): 2180-2186
- [12] Mohamed E A, Ben A, Sass B N. Numerical Simulation of Droplet Dynamics in a Proton Exchange Membrane (PEMFC) Fuel Cell Micro-Channel [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(2): 1333-1342
- [13] Park J, Li X. Multi-Phase Micro-Scale Flow Simulation in the Electrodes of a PEM Fuel Cell by Lattice Boltzmann Method [J]. Journal of Power Sources, 2008, 178(1): 248-257
- [14] Gao Y, Zhang X X, Rama P, et al. Lattice Boltzmann Simulation of Water and Gas Flow in Porous Gas Diffusion Layers in Fuel Cells Reconstructed from Micro-Tomography [J]. Computers and Mathematics With Applications, 2013, 65(6): 891-900
- [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] Bevers D, Rogers R, Bradke M V. Examination of the Influence of PTFE Coating on the Properties of Carbon Paper in Polymer Electrolyte Fuel Cells [J]. Journal of Power Source, 1998, 63(2): 193-201
- [17] Lin G Y, Nguyenz T V. Effect of Thickness and Hydrophobic Polymer Content of the Gas Diffusion Layer on Electrode Flooding Level in a PEMFC [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(10): 1942-1948
- [18] Paganin V A, Ticianelli E A, Gonzalez E R. Development and Electrochemical Studies of Gas Diffusion Electrodes for Polymer Electrolyte Fuel Cells [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1996, 26(3): 297-304
- [19] Lim C, Wang C Y. Effects of Hydrophobic Polymer Content in GDL on Power Performance of a PEM Fuel Cell

- [J]. *Electrochimica, Acta*, 2004, 49(24): 4149–4156
- [20] Lee C, Merida W. Gas Diffusion Layer Durability Under Steady-State and Freezing Conditions [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 164(1): 141–153
- [21] Wua J F, Martina J J, Orfino F P, et al. In Situ Accelerated Degradation of Gas Diffusion Layer in Proton Exchange Membrane Fuel Cell Part I: Effect of Elevated Temperature and Flow Rate [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(7): 1888–1894
- [22] Molaeimanesh G R, Akbari M H. Impact of PTFE Distribution on the Removal of Liquid Water from a PEMFC Electrode by Lattice Boltzmann Method [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(16): 8401–8409
- [23] Komor S C, Emerson D G. Movement of Water, Solute and Stable Isotopes in Unsaturated Zones of Two Sand Plains in the Upper Midwest [J]. *Water Resource Research*, 1994, 30(2): 253–267
- [24] Zhou Q, Liu H H, Bodvarsson G S, et al. Flow and Transport in Unsaturated Fractured Rock: Effect of Multiscale Heterogeneity of Hydrogeologic Properties [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2003, 60 (1/2): 1–30
- [25] Honarpour M. Relative-Permeability Measurements: an Overview. *Journal of Petroleum Technology* [J]. 1988, 40(8): 963–966
- [26] Abaci S, Edwards J S, Whittaker B N. Relative Permeability Measurements for Two Phase Flow in Unconsolidated Sands [J]. *Mine Water Environ*, 1992, 11(2): 11–26
- [27] Schembre J M, Kovscek A R. A Technique for Measuring Two-Phase Relative Permeability in Porous Media Via X-Ray CT Measurements. *Journal of Petroleum* [J]. *Science and Engineering*, 2003, 39(1/2): 159–174
- [28] Miller C T, Christakos G, Imhoff P T, et al. Multiphase Flow and Transport Modeling in Heterogeneous Porous Media: Challenges and Approaches [J]. *Advances in Water Resources*, 1998, 21(2): 77–120
- [29] Pereira G G. Numerical Pore-Scale Modeling of Three-Phase Fluid Flow: Comparison between Simulation and Experiment [J]. *Physical Review E*, 1999, 59(4): 4229–4242
- [30] Gostick J T. Random Pore Network Modeling of Fibrous PEMFC Gas Diffusion Media Using Voronoi and Delaunay Tessellations [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, 160(8): 731–743
- [31] Niu X D, Munekata T, Hyodo S A, et al. An Investigation of Water-Gas Transport Processes in the Gas-Diffusion-Layer [J]. *Journal of Power Sources* 2007, 172(2): 542–552
- [32] Genuchten M T V. A Closed-Form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1980, 44(5): 892–898
- [33] Hao L, Cheng P. Pore-Scale Simulations on Relative Permeabilities of Porous Media by Lattice Boltzmann Method [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2010, 53(9/10): 1908–1913
- [34] Tetsuya K, Toru F, Koji M. An Approach to Modeling Two-Phase Transport in the Gas Diffusion Layer of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 175(1): 127–136
- [35] Gunstensen A K, Rothman D H, Zaleski S, et al. Lattice Boltzmann Models for Nonideal Gases [J]. *Physical Review E*, 2000, 62(4): 4982
- [36] Shan X, Chen H. Lattice Boltzmann Model for Simulating Flows with Multiple Phases and Components [J]. *Physical Review E*, 1993, 47(3): 1815
- [37] Shan X, Chen H. Simulation of Nonideal Gases and Liquid-Gas Phase Transitions by Lattice Boltzmann Equation [J]. *Physical Review E*, 1994, 49(4): 2941
- [38] Swift M R, Osborn W R, Yeomans J M. Lattice Boltzmann Simulations of Nonideal Fluids [J]. *Physical Review Letters*, 1995, 75(5): 830
- [39] Swift M R, Orlandini E, Osborn W R, et al. Lattice Boltzmann Simulations of Liquid-Gas and Binary Fluid Systems [J]. *Physical Review E*, 1996, 54(5): 5041
- [40] Huang H B, Wang L, Lu X Y. Evaluation of Three Lattice Boltzmann Models for Multiphase Flows in Porous Media [J]. *Computers and Mathematics with Applications*, 2011, 61(12): 3606–3617
- [41] Zheng H W, Shu C, Chew Y T. A Lattice Boltzmann Model for Multiphase Flows with Large Density Ratio [J]. *Journal of Computational Physics*, 2006, 218(1): 353–371
- [42] Lee T, Lin C L. A Stable Discretization of the Lattice Boltzmann Equation for Simulation of Incompressible Two-Phase Flows at High Density Ratio [J]. *Journal of Computational Physics*, 2005, 206(1): 16–47
- [43] Schulz V P, Becker J, Wiegmann A, et al. Modeling of Two-Phase Behavior in the Gas Diffusion Medium of PEMFCs via Full Morphology Approach [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, 154(4): 419–426
- [44] Wu W, Jiang F M. Microstructure Reconstruction and Characterization of PEMFC Electrodes [J]. *The International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(28): 15894–15906
- [45] Bazylaka A, Sintona D, Liub Z S, et al. Effect of Compression on Liquid Water Transport and Microstructure of PEMFC Gas Diffusion Layers [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 163(2): 784–792
- [46] Hao L, Cheng P. Lattice Boltzmann Simulations of Water transport in Gas Diffusion Layer of a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(12): 3870–3881
- [47] Pasaogullari U, Wang C Y, Chen K S. Two-Phase Transport in Polymer Electrolyte Fuel Cells with Bilayer Cathode Gas Diffusion Media [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(8): 1574–1582
- [48] Spornjak D, Prasad A K, Advani S G. Experimental Investigation of Liquid Water Formation and Transport in a Transparent Single-Serpentine PEM Fuel Cell [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 170(2): 334–344
- [49] Song W, Yu H M, Shao Z G, et al. Effect of Polytetrafluoroethylene Distribution in the Gas Diffusion Layer on Water Flooding in Proton Exchange Membrane Fuel cells [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(4): 468–473
- [50] Li H N, Pan C X, Miller C T. Pore-Scale Investigation of Viscous Coupling Effects for Two-Phase Flow in Porous Media [J]. *Physical Review*, 2005, 72(2): 026705
- [51] Jiang F M, Oliveira M S A, Sousa A C M. Mesoscale SPH Modeling of Fluid Flow in Isotropic Porous Media [J]. *Computer Physics Communications*, 2007, 176(7): 471–480