科学通报 2019 年 第 64 卷 第 21 期: 2254 ~ 2261
论 文
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

燃料电池薄膜在不同电流密度下的水传递规律

王智捷[1,2], 谭金婷[1,2*], 詹志刚[1,2], 潘牧[1,2*]

1. 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070;
2. 武汉理工大学燃料电池湖北省重点实验室, 武汉 430070

* 联系人, E-mail: tanjinting@whut.edu.cn; panmu@whut.edu.cn

2019-01-28 收稿, 2019-03-02 修回, 2019-03-04 接受, 2019-07-16 网络版发表
国家自然科学基金(21676207, 21875177)资助

摘要 为了提高燃料电池的性能而采用的质子交换膜越来越薄, 但薄膜会带来水的反渗透而导致阳极水淹问题. 为了研究低加湿条件下不同电流密度燃料电池薄膜的水传递规律, 设计了三维简化电池模型并导入FLUENT软件, 在工作温度75°C、操作压力150 kPa、阴极不加湿条件下进行了气流场及电化学模拟计算, 并设计露点仪水平衡实验测试实际情况下水的传输通量, 与模拟计算数值进行对比分析. 研究发现使用15 μm薄膜, 电流密度增大到超过0.4 A/cm^{2}以上并继续增大时, 会持续发生总水量传递通量朝向阳极的现象, 而当电流密度大于3.0 A/cm^{2}时, 这一现象将减缓. 同时研究还发现越薄的质子交换膜传递的总水量将越多.

关键词 质子交换膜燃料电池, 数值模拟, 露点仪, 电流密度, 薄膜厚度

质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)以其功率密度大、工作温度低、环境友好等优势而被认为是汽车动力装置最有发展前景的技术方向之一[1].

由于质子交换膜必须在含有一定的水分条件下才能传导质子, 因此质子交换膜燃料电池的水管理是不可回避的难题. 在电池的运行过程中, 膜中的水传递由两个机制控制. 首先是氢质子需要通过与水结合才能完成从阳极到阴极的传输, 导致水从阳极向阴极的传递, 该机制称为电渗拖(electro-osmotic drag); 同时阴极反应生成的水和从阳极传导过去的水会使阴阳极存在一定的浓度差, 这会引起水反向从阴极向阳极扩散, 称为反渗透(back diffusion). 膜中的水传递的总通量由这两个相反方向的水传递通量综合决定(图1). 当电渗拖大于反渗透时, 阳极需要不断加湿以防止膜中失水导致质子传导电阻升高, 因此必须给电池加湿. 当反渗透大于电渗拖时, 阴极生成的水不断传递到阳极, 由于阳极气体流量小流速慢, 排水能力差, 因此有可能会导致阳极水淹问题. 所以膜中的水传递规律是燃料电池研究的一个重要课题.

膜的水传递规律已经引起国际学者的重视. Yan等人[2]利用水平衡的实验方法考察了不同操作条件下采用Nation 117膜的净水传输系数的变化, 实验结果表明电流密度对PEMFC内的水传输有很大的影响. Nguyen[3]的研究表明低电流密度下膜阳极侧的水合状态不像阴极那样高, 则水的反向扩散将超过电渗透效应. Iranzo和Boillat[4]利用中子成像对于具有蛇形流场的Nafion 117电池进行了研究, 发现了在60°C, 0.2 A/cm^{2}下水的反扩散传输. Pasaogullari和Wang[5]在低电流密度下观察到了阳极水淹, 特别是在低反应物流速和较低温度下. Ge和Wang[6]得出了与前者相同的观点, 即在低电流密度(0.2 A/cm^2)下操作电池时找到了

引用格式: 王智捷, 谭金婷, 詹志刚, 等. 燃料电池薄膜在不同电流密度下的水传递规律. 科学通报, 2019, 64: 2254–2261
Wang Z J, Tan J T, Zhan Z G, et al. Water transport law of fuel cell membranes at different current densities (in Chinese). Chin Sci Bull, 2019, 64: 2254–2261, doi: 10.1360/N972019-00087

© 2019《中国科学》杂志社

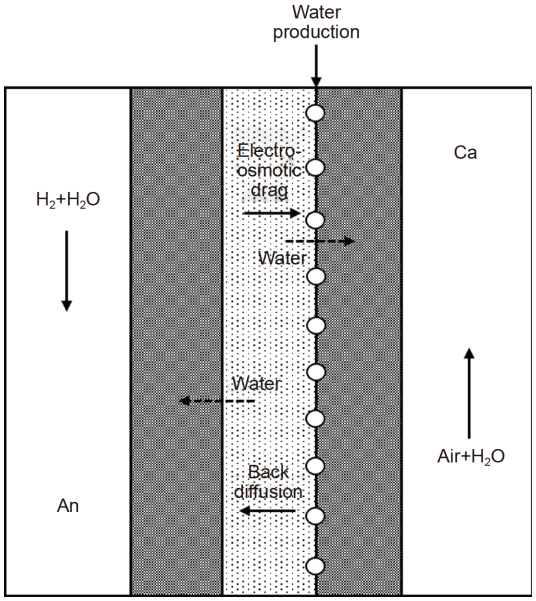


图 1 膜中水传递过程
Figure 1 Water transfer process in the membrane

阳极处的液态水, 而在高电流密度下, 他们认为较高的电渗拖会将阳极水拖拽到阴极, 从而降低阳极水含量. Xing等人[7]建立了稳态等温两相流模型并计算55 μm膜电池内部水分分布, 发现0.07 A/cm^{2}下阳极侧水分要高于0.86 A/cm^2. McKay等人[8]通过两相流电堆模型和实验发现在低电流密度和低温度下更有可能发生阳极水淹. 才英华[9]利用水平衡实验研究了不同膜厚(Nafion 112和Nafion 115)下阳极不加湿的可能性, 但其实验只采用冷凝的方法收集出口处的液态水, 这并不是很精确. Abe等人[10]利用了露点仪研究了燃料电池加湿温度变化对电池电阻和电池性能的影响, 但其并没有探究工作电流密度与膜中水传递的影响. 同时这些研究大部分是采用较厚的Nafion系列膜进行研究, 这类膜是均质膜, 而且厚度较厚, 较薄的Nafion 112也有50 μm厚.

为了提高燃料电池的性能而采用的质子交换膜越来越薄, 这是因为膜的厚度越薄电阻越小, 同时膜越薄也越容易被润湿, 减少了对外加湿的依赖, 甚至可以做到不加湿. 因此采用薄膜成为燃料电池技术发展的趋势, 比如过去杜邦公司最薄膜Nafion 211为25 μm, 但现在以Gore公司为代表的15 μm膜得到广泛的采用, 同时丰田已经使用10 μm薄膜[11]. 这些膜除厚度薄外, 结构也与传统的结构均匀的厚膜不同, 一般是中间为多孔PTFE增强基体两面为全氟磺酸树脂的三明治结构的膜, 因此其水传递规律较均质膜会有所不同.

Wilson等人[12]比较了几种不同厚度商业用膜的性质(Nafion 117, Gore等), 发现薄膜比厚膜具有更低的膜电阻, 并显著改善了膜的水合作用, 使其不容易因为电渗拖拽而产生膜脱水现象. Vengatesan等人[13]用25 μm膜与Nafion 112的性能对比发现可以通过反扩散保持膜的电导率. Breitwieser等人[14]运用中子成像方法对采用电纺丝自作的12 μm薄膜进行了研究, 发现在0.125 A/cm^{2}阳极没有水的积累, 但是在0.5 A/cm^{2}时阳极已经充满水分. 他们并没有探究工作电流密度与水传递的相关规律. 胡玲等人[15]计算了水的反扩散系数并比较了带有PTFE的增强复合膜和均质Nafion 211膜, 发现复合膜具有更好的水传输性质, 但其并没有在大电流密度下及更薄膜的水传递规律. 对于ePTFE增强厚度只有15 μm甚至更薄的膜中水传递规律还缺乏研究.

本文将针对超薄增强型质子交换膜, 采用模拟与实验结合的方法进一步探讨其水的传递规律. 建立包括燃料电池流道、气体扩散层、催化层以及质子交换膜完整的三维数学模型. 运用Fluent 17.0对模型进行模拟, 运用露点实验测试实际情况下水的传输通量, 与仿真模拟结果比较, 研究薄膜在不同电流下的水分布和传递规律.

1 实验装置

实验使用的膜电极(MEA)由质子交换膜、催化层(CL)和气体扩散层(GDL)3个部分组成. 制备MEA的技术由武汉理工新能源公司(Wutenergy)提供. GDL采用武汉理工新能源公司自制商业GDL, 碳纸采用TPG-H-060, Toray; MPL为武汉理工新能源自制; 阳/阴极使用Pt/C催化剂, 其中阳/阴极的铂载量为0.1/0.4 mg/cm^2.

为了更加精确地研究阴阳极之间的水传递规律, 设计了本次水平衡实验. 本次实验所用电池测试温度为75°C, 操作压力保持阴阳极都为150 kPa, 阳极气体加湿度为40%, 阴极气体加湿度为0, 过量系数分别为2.0和2.0, 采用Gore(15 μm)膜和Nafion XL(25 μm, 也是ePTFE增强复合膜)的薄膜进行对比, 研究在低加湿下其在不同电流下的水传递规律. 实验装置如图2所示, 使用露点仪来收集出口处的气态水, 但是由于实验使用的薄膜, 反扩散和电渗效应将使得膜具有良好的水合状态, 甚至会有发生水淹的可能. 为了避免夹杂液态水滴的气流通过露点仪时, 得不到准确的露点温度, 因

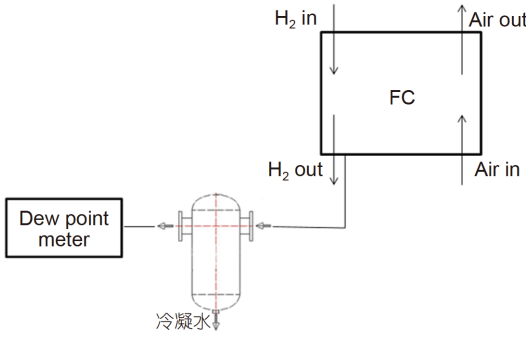


图 2 (网络版彩色)实验装置示意图
Figure 2 (Color online) Experimental device schematic diagram

此在之间增加一个气水分离器, 用来分离和收集气流中的液态水. 将电池活化后运行一段时间, 当达到稳定时, 每隔半小时收集一次阴阳极出口的液态水含量和露点仪测得的露点温度, 并计算气体中含有的水分.

2 数学模型

2.1 模型假设

(1) PEM燃料电池在稳态条件下工作. 任何瞬态现象都不包括在这个模型中. (2) 反应物是纯氢气和空气, 它们被认为是理想气体的. (3) 反应气体的流动是层流, 且反应气体是不可压缩的. 因此, 应规定气体入口处的流量. (4) 多孔介质均被假定为各向同性多孔介质. (5) 在催化剂层内发生的电化学反应被认为是非均相反应. (6) 在PEM燃料电池中使用的各种材料的热导率在平均温度下的值是恒定的. (7) 考虑欧姆加热和反应加热. (8) 考虑液态水的影响(包括阳极、阴极以及流道)和毛细管压力的影响[16].

2.2 几何模型

根据实验所用的实际电池结构, 建立三维单流道电池模型, 因其结构对称性, 为减少计算量, 选取部分区域作简化单电池模型, 包括单蛇形流道、气体扩散层(GDL)、催化层(CL)以及膜(MEM)组成, 如图3所示.

2.3 控制方程

本模型的控制方程包含质量守恒方程、动量守恒方程、组分守恒方程、能量守恒方程、电荷守恒方程等燃料电池基本守恒方程[17].

(1) 对于燃料电池中的膜态水, 其产生和传输用下

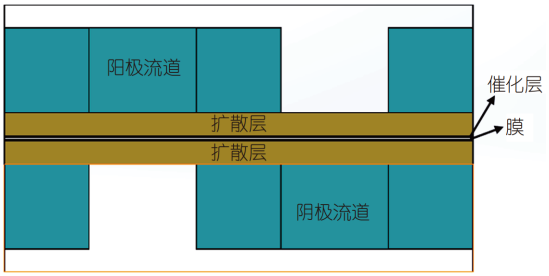


图 3 (网络版彩色)流道几何模型
Figure 3 (Color online) Geometric flow channel model

列守恒方程表示[18]:

$$\frac{\partial\left(\varepsilon M_{\mathrm{w}}\frac{\rho}{EW}\lambda\right)}{\partial t}+\nabla\cdot\left(i\frac{n_d}{F}M_{\mathrm{w}}\right)=\nabla\cdot\left(M_{\mathrm{w}}D_w\nabla\lambda\right)+S_\lambda+S_{gd}+S_{ld}. \tag{1}$$

水在膜中的传输主要由电拖曳和浓差反扩散组成, 方程中对电渗拖采取源项形式求解[19]. 其中电渗拖系数:

$$n_d=n_{\mathrm{drag}}^{\mathrm{SAT}}\frac{\lambda}{22}. \tag{2}$$

扩散率:

$$D_w=\frac{\rho}{EW}4.1\mathrm{e}^{-10}\left(\frac{\lambda}{25}\right)^{0.15}\left[1+\tanh\frac{\lambda-2.5}{1.4}\right]. \tag{3}$$

同时方程也考虑了水的生成速率:

$$S_\lambda=\frac{M_{\mathrm{w}}i}{2F}. \tag{4}$$

水的气相质量变化率:

$$S_{gd}=0.5(1-s^{\theta})M_{\mathrm{w}}\frac{\rho}{EW}\left(\lambda_{eq}-\lambda\right)S_{gd}. \tag{5}$$

水的液相质量变化:

$$S_{ld}=0.5(s^{\theta})M_{\mathrm{w}}\frac{\rho}{EW}\left(\lambda_{eq}-\lambda\right)S_{ld}, \tag{6}$$

其中M_{w}为水摩尔质量、ρ为干态密度、ε为孔隙率、s为液态相饱和度、i为电流密度、λ为膜的水含量、λ_{eq}为平衡态的水含量:

$$\lambda_{eq}=0.3+6a(1-\tanh(a-0.5))+3.9192a^{0.5}\left(1+\tanh\left(\frac{a-0.89}{0.23}\right)\right)+7.6s, \tag{7}$$

公式中$a=\frac{P_{\mathrm{wv}}}{P_{\mathrm{sat}}}$为水活度, P_{wv}是水蒸气分压, P_{sat}是水的饱和蒸气压.

(2) 质子交换膜燃料电池由于运行温度相对较低, 通常会产生液态水. 在多孔电极和膜中, 液态水的运输守恒方程定义为[19]

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho_1 s)}{\partial t}=\nabla\cdot\left(\frac{\rho_1 K K_r}{\mu_1}\nabla(P_c+P)\right)+S_{gl}-S_{ld}, \tag{8}$$

式中ρ_1为液态水密度、μ_1为液态水黏度、P_c为毛细管压力、P代表气体压力、K为绝对渗透率、K_r为相对渗透率. 由于水的相变, 式中气液相转变率S_{gl}将基于单向扩散理论计算.

$$S_{gl}=\begin{cases}10^8\varepsilon D_{gl}\dfrac{M_w}{RT}P\ln\left(\dfrac{P-P_{sat}}{P-P_{wv}}\right),\\ \quad P_{wv}\le P_{sat},\\ 10^8\varepsilon(1-s)D_{gl}\dfrac{M_w}{RT}P\ln\left(\dfrac{P-P_{sat}}{P-P_{wv}}\right),\\ \quad P_{wv}>P_{sat},\end{cases} \tag{9}$$

$$D_{gl}=\begin{cases}0.365\cdot10^{-4}\left(\dfrac{T}{343}\right)^{2.334}\left(\dfrac{10^5}{P}\right), \text{Ca},\\ 1.79\cdot10^{-4}\left(\dfrac{T}{343}\right)^{2.334}\left(\dfrac{10^5}{P}\right), \text{An}.\end{cases} \tag{10}$$

毛细管压力作为驱动液态水传输的一个重大因素可以使用Leverett公式计算:

$$P_c=\begin{cases}\sigma\cos\theta_c\sqrt{\dfrac{\varepsilon}{K}}(1.417(1-s)-2.12(1-s)^2\\ \quad+1.263(1-s)^3)\theta_c, \theta_c<90^\circ,\\ \sigma\cos\theta_c\sqrt{\dfrac{\varepsilon}{K}}(1.417(s)-2.12(s)^2\\ \quad+1.263(s)^3)\theta_c, \theta_c>90^\circ,\end{cases} \tag{11}$$

σ为表面张力、θ_c接触角.

2.4 边界条件

对于PEMFC模型中使用的主要参数如表1所示.

表 1 主要参数设置[20]

Table 1 Main parameter settings[20]

参数	数值
流道长、宽、高	(50, 0.75, 0.75) mm
气体扩散层厚度	0.21 mm
催化层厚度	0.01 mm
气体扩散层孔隙率	0.7
催化层孔隙率[21]	0.6
阳极参考电流密度	2×10^7 A/m^3
阴极参考电流密度	3.8×10^7 A/m^3
阳极气体参考浓度[22]	56.4 mol/m^3
阴极气体参考浓度[22]	3.39 mol/m^3
阳极电荷传输系数	1
阴极电荷传输系数	1
接触电阻	1.78×10^6 Ω m^2
操作压力	150 kPa
温度	348.15 K
过量系数	2.0/2.0

3 结果与讨论

3.1 实验结果分析

如图4(a)所示是在不同电流下阳极及阴极出口收集到的水含量. 当电池处于低加湿时, 从外部气体带进来的水量处于很小的一部分, 依靠阴极生成的水来对膜进行润湿. 随着电流的增大, 阴极产生的水量会越多, 当阴阳极存在浓度差时, 阴极水通过反扩散作用到达阳极, 但同时阳极处的电渗拖作用也会随着电流的增大而增大. 当反扩散作用大于电渗拖时, 会将水从阴极传递到阳极, 从而增加阳极的水含量. 比较15和25 μm两种质子交换膜收集到的水含量, 可以发现15 μm出口水量大于25 μm, 这可能是因为15 μm薄膜反扩散作用更大, 不仅使膜更容易润湿, 也将更多的水从阴极传递到了阳极. 膜内电渗拖和反扩散之间的平衡可以由水的净电拖系数n_d表示:

$$n_d=\frac{J_{an}^{in}-J_{an}^{out}}{iA/F}. \tag{12}$$

当净电拖系数n_d>0时表示电渗拖作用大于反扩散, 水的整体传输趋势是从阳极到阴极; 当n_d<0时反扩散的作用大于电渗拖, 水从阴极向阳极传输. 如下图4(b)所示, 当电流增大时, n_d也负增大, 且15 μm在1.5 A/cm^{2}下具有更大的增大趋势, 这表明对于越薄的膜来说电渗拖的作用已经越无法抵消反扩散, 因此水有从阴极传递到阳极的趋势, 这与上述反映的结果相同.

3.2 模拟结果分析

图5为模拟与实验测试的伏安曲线对比, 从图中可以发现理论计算与实验测试结果基本相同, 这验证了该模型可靠性. 因此, 运用本模型能够预测操作参数对

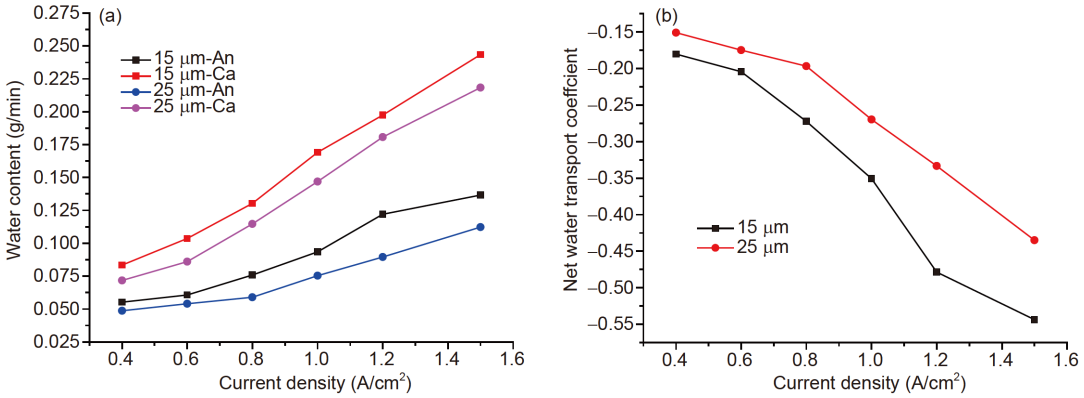


图 4 (网络版彩色)15和25 μm薄膜阳极和阴极出口水量(a)和净电拖系数n_d(b)
Figure 4 (Color online) 15 and 25 μm anode and cathode outlet water content (a) and net water transport coefficient (b)

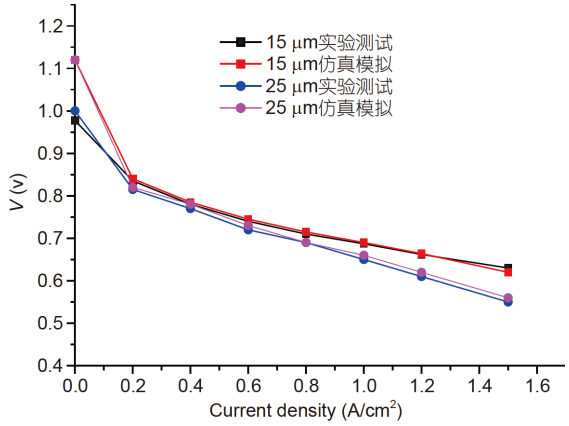


图 5 (网络版彩色)实验与仿真数据对比图
Figure 5 (Color online) Comparison of experimental and simulation data

燃料电池的影响, 进一步分析水的传递规律.

质子交换膜的电导率高度依赖于水含量λ. 根据上面的公式也可以发现, λ对膜两侧水的传递具有很大的影响, λ越高分布越均匀则膜被润湿的就越好. 图6比较0.4 A/cm^2(低电流密度)、0.8 A/cm^2(一般单电池工作电流密度)和1.5 A/cm^2(大电流密度)15 μm薄膜中间截面处水含量λ, 其即使在阴极不加湿下薄膜的润湿状态依然很好, 同时随着电流密度的升高, 阴极会产生更多的水, 膜两侧由于反扩散的作用被更好的润湿, 水含量λ不仅随之升高, 分布也更加均匀, 而不存在大电流下膜因电渗脱水的情况. 同时与25 μm相比, 15 μm的膜平面水含量几乎没有低于12.5的区域, 其被润湿得更好, 这也解释了为何如图5一样, 15 μm膜的性能高于25 μm. 而随着膜厚的增加, λ只有12的低润湿区域随之扩大, 而λ的最高值16的区域也相应减少. 当到达1.5 A/cm^{2}时薄膜基本上处于λ>15的饱和状态.

图7(a)为15 μm薄膜在阳极40%, 阴极不加湿条件下得到的阳极进口及出口水的质量流率. 从图中可以发现在0.1和0.2 A/cm^{2}时进出口水质量流率差别并不大, 而当电流持续增大时, 出口将持续大于进口, 并且差距随着电流的增大而加大. 由于阴极不加湿, 阳极进出口水量差值的加大将来源于阴极生成水, 这证明反扩散将大于电渗拖, 并将阴极生成水传递到阳极, 同时阴极生成水的增加使其作用伴随着电流增大而加强. 图7(b)为15和25 μm薄膜在阳极GDL-CL平面水摩尔浓度. 在低于0.4 A/cm^{2}时水摩尔浓度呈下降趋势, 由于阴极生成水较少, 电渗拖起主导作用抵消反扩散影响, 但总传递趋势依旧朝向阴极. 当电流大于0.4 A/cm^{2}且继续增大时, 阳极水摩尔浓度越来越高, 大电流下阴极生成的水分增多, 反扩散的作用持续超过电渗拖将阴极的水分带到阳极. 随着电流的继续增大, 15 μm薄膜的阳极水摩尔浓度持续上升, 相比较下25 μm的阳极水摩尔浓度增长趋势逐渐放缓, 并在大于3.0 A/cm^{2}时下降. 这主要是由于过大的电流有更强的电渗拖作用, 其抵消了反扩散从阴极传递到阳极的水量. 图7(c)所示为GDL-CL平面处的氢气摩尔分数. 在薄膜情况下, 即使是低加湿度, 阳极和阴极依旧具有液态水的聚集. 此图与图7(c)代表同一种趋势, 这从侧面进一步直观证明水随着电流增大在阳极聚集且阻碍了气体的传输. 电池内部液态水的残留将堵塞孔隙导致气体供应不足, 从而影响电池耐久性. 与25 μm相比, 15 μm薄膜由于其阳极被传递了更多的水分, 则下降的更加剧烈. 膜越薄, 反扩散进行得更加容易, 带入阳极的水也将更多. 这不仅使得膜在低加湿度下更好润湿, 也使得电池内部水

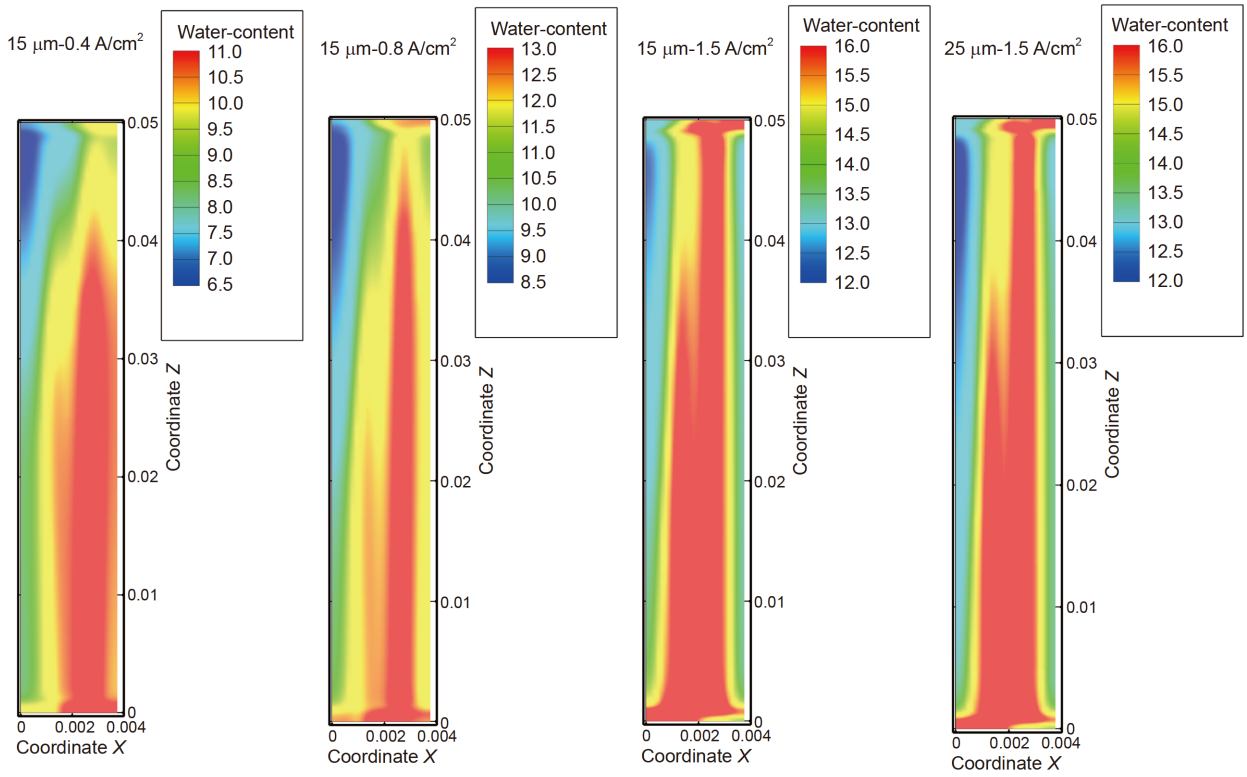


图 6 (网络版彩色)15和25 μm薄膜截面处水含量λ
Figure 6 (Color online) Water content at the middle section of the 15 and 25 μm

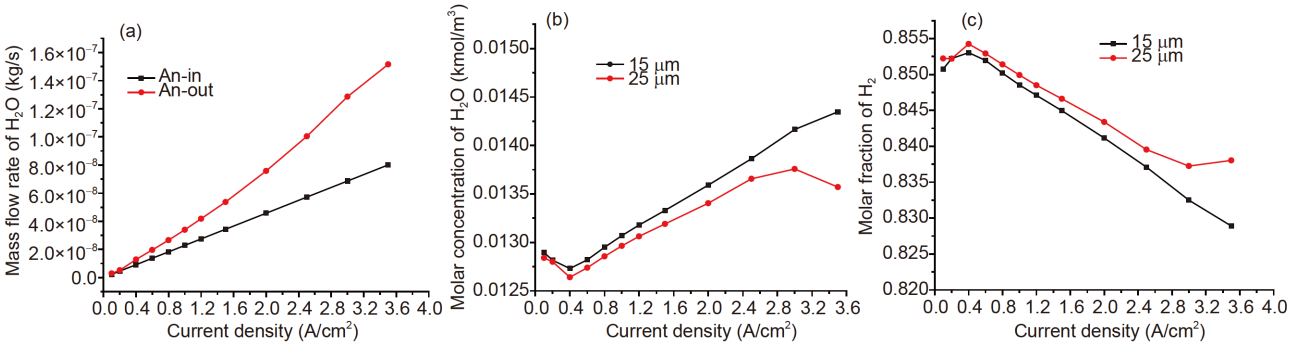


图 7 (网络版彩色)15 μm膜阳极进出口水质量流率(a)、15及25 μm薄膜的阳极GDL-CL平面处水摩尔浓度(b)和氢气摩尔分数(c)
Figure 7 (Color online) 15 μm anode inlet and outlet mass flow rate of H_2O (a), 15 and 25 μm molar concentration of H_2O (b) and mole fraction of H_2 (c) at the GDL-CL plane of the anode

的聚集更容易, 这与实验所反映的结果相同.

4 结论

目前燃料电池广泛采用薄膜, 其明显提高了电池性能, 同时也改善了PEM燃料电池在低加湿度下容易产生脱水的问题, 提供了不加湿运行的可行性, 但同时也带来了阳极水淹的挑战. 由于反扩散的影响, 阴极的水将更容易到达阳极, 从而导致阳极水淹现象的发生, 阻碍气体传输. 通过流体动力学计算软件对三维的PEM燃料电池进行了模拟, 得到了膜中水含量、阳极水摩尔浓度等, 以分析电池内水传递规律, 同时也使用了露点仪等进行水平衡实验, 进一步将结果对比结合, 研究了电流密度和膜厚对PEM燃料电池的影响规律, 得出了以下结论:

(1) 模拟结果显示在工作温度75°C、操作压力150 kPa、阴极不加湿条件下, 使用15 μm薄膜时, 低于

0.4 A/cm^{2}阳极水分随着电流的增加而减小, 电渗拖抵消部分反扩散作用; 高于0.4 A/cm^{2}阳极水分随着电流增加而升高, 反扩散起主导作用. 反扩散持续将阴极生成的大量水分传递到了阳极; 电流密度越高, 传递到阳极的水越多. 实际测试结果发现, 随着电流的增加, 阳极可以观察到越多的液态水, 与仿真模拟结果一致.

(2) 更薄的膜厚会加大从阴极传递过来的水量. 在高于3.0 A/cm^{2}时25 μm膜阳极水量会因电渗拖作用而下降, 但与之相比15 μm薄膜的阳极水分依旧升高, 反扩散的作用随着膜厚的降低而增大.

参考文献

1 Bozorgnezhad A, Shams M, Kanani H, et al. Two-phase flow and droplet behavior in microchannels of PEM fuel cell. Int J Hydrogen Energy, 2016, 41: 19164–19181
2 Yan Q, Toghiani H, Wu J. Investigation of water transport through membrane in a PEM fuel cell by water balance experiments. J Power Sources, 2006, 158: 316–325
3 Nguyen T V, White R E. A water and heat management model for proton-exchange-membrane fuel cells. J Electrochem Soc, 1993, 140: 2178–2186
4 Iranzo A, Boillat P. Liquid water distribution patterns featuring back-diffusion transport in a PEM fuel cell with neutron imaging. Int J Hydrogen Energy, 2014, 39: 17240–17245
5 Pasaogullari U, Wang C Y. Two-phase modeling and flooding prediction of polymer electrolyte fuel cells. J Electrochem Soc, 2005, 152: A380
6 Ge S, Wang C Y. Liquid water formation and transport in the PEFC anode. J Electrochem Soc, 2007, 154: B998
7 Xing L, Mamlouk M, Kumar R, et al. Numerical investigation of the optimal Nafion® ionomer content in cathode catalyst layer: An agglomerate two-phase flow modelling. Int J Hydrogen Energy, 2014, 39: 9087–9104
8 McKay D A, Ott W T, Stefanopoulou A. Modeling, parameter identification, and validation of reactant and water dynamics for a fuel cell stack. In: Proceedings of the ASME Dynamic Systems and Control Division 2005, Pts A and B, 2005: 1177–1186
9 Cai Y H. Study on water transfer phenomenon of proton exchange membrane fuel cell (in Chinese). Doctor Dissertation. Dalian: Graduate School of Chinese Academy of Sciences, 2006 [才英华. 质子交换膜燃料电池水传递现象研究. 博士学位论文. 大连: 中国科学院研究生院, 2006]
10 Abe T, Shima H, Watanabe K, et al. Study of PEFCs by AC impedance, current interrupt, and dew point measurements. J Electrochem Soc, 2004, 151: A101
11 Borup R L, Mukundan R, More K, et al. PEM Fuel Cell Catalyst Layer (MEA) Architectures. Los Alamos National Lab. (LANL), Los Alamos, NM (United States), 2018
12 Wilson M S, Zawodzinski T A, Gottesfeld S, et al. Advanced composite polymer electrolyte fuel cell membranes. Los Alamos National Lab. (LANL), Los Alamos, NM (United States), 1995
13 Vengatesan S, Kim H J, Cho E A, et al. Operation of a proton-exchange membrane fuel cell under non-humidified conditions using thin cast Nafion membranes with different gas-diffusion media. J Power Sources, 2006, 156: 294–299
14 Breitwieser M, Moroni R, Schock J, et al. Water management in novel direct membrane deposition fuel cells under low humidification. Int J Hydrogen Energy, 2016, 41: 11412–11417
15 Hu L. Study on water diffusion of composite proton exchange membrane for fuel cells (in Chinese). Master Dissertation. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2013 [胡玲. 燃料电池用复合质子交换膜水扩散的研究. 硕士学位论文. 武汉: 武汉理工大学, 2013]
16 Yuan W, Tang Y, Pan M, et al. Model prediction of effects of operating parameters on proton exchange membrane fuel cell performance. Renew Energy, 2010, 35: 656–666
17 Dicks A, Rand D A J. Fuel Cell Systems Explained. New York: Wiley Online Library, 2018
18 Wu H, Li X, Berg P. On the modeling of water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells. Electrochim Acta, 2009, 54: 6913–6927
19 Zhang G, Jiao K, Wang R. Three-dimensional simulation of water management for high-performance proton exchange membrane fuel cell. SAE Int J Alt Power, 2018, 7: 233–247
20 Tao W Q, Min C H, Liu X L, et al. Parameter sensitivity examination and discussion of PEM fuel cell simulation model validation. J Power Sources, 2006, 160: 359–373
21 Fischer A, Jindra J, Wendt H. Porosity and catalyst utilization of thin layer cathodes in air operated PEM-fuel cells. J Appl Electrochem, 1998, 28: 277–282
22 Zhang G, Fan L, Sun J, et al. A 3D model of PEMFC considering detailed multiphase flow and anisotropic transport properties. Int J Heat Mass Transfer, 2017, 115: 714–724

Summary for “燃料电池薄膜在不同电流密度下的水传递规律”

Water transport law of fuel cell membranes at different current densities

Zhijie Wang[1,2], Jinting Tan[1,2*], Zhigang Zhan[1,2] & Mu Pan[1,2*]

[1] *State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;*
[2] *Hubei Key Laboratory of Fuel Cells, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China*
* Corresponding authors, E-mail: tanjinting@whut.edu.cn; panmu@whut.edu.cn

Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) is considered to be one of the most promising technical for automotive power. Because it has high power density, low operating temperature and environmental friendliness. During the operation of the fuel cell, hydrogen protons accompanying water was transferred from the anode to the cathode by electro-osmotic drag. At the same time, the water will be produced at the cathode, and diffused from the cathode to the anode by a certain concentration difference. When the electro-osmotic drag is greater than the back diffusion, the anode needs to be continuously humidified to prevent the water loss in the membrane. When the back diffusion is greater than the electro-osmotic drag, the water generated in the cathode is continuously transferred to the anode. Therefore, the law of water transfer in the membrane is an important issue in fuel cell research.

In the present work, it adapted such thicker homogeneous membranes such as Nafion 117. It was found that at low current densities (0.2 A/cm^2), the anode was more likely to be flooded. While at high current densities, they believed that a higher electroosmotic drag will drag the anode water to the cathode, thereby reducing the anode water content. However, the used more and more thin membranes become a trend in fuel cell technology. For example, in the past, DuPont′s most thin membrane Nafion 211 was 25 μm, but now the 15 μm membrane represented by Gore was widely used, and Toyota has used 10 μm membrane. these thin membranes are different from the conventional thick membrane with uniform structure. Generally, the membrane was a sandwich structure with a perfluorosulfonic acid resin on both sides of the porous PTFE reinforced matrix. Therefore, the law of water transport was different from the homogeneous membrane.

The water transport flux of the actual situation was tested by designing a dew point meter water balance test to analyze the water transfer law in the fuel cell. At the same time, the three-dimensional PEM fuel cell was simulated by using the fluid dynamics calculation software. The distribution of water content, anode water molar concentration and hydrogen mole fraction in the membrane was obtained. The results of experiment were compared to simulation results. The simulation results show that under the working condition of 75°C, 150 kPa, and cathode non-humidification conditions, the anode moisture of 15 μm membrane below 0.4 A/cm^2 decreases with the increase of current. In this case, electroosmosis drags counteract partial back diffusion; The anode water above 0.4 A/cm^2 increases with the increase of current, and the back diffusion played a leading role in transferring a large amount of water from cathode to the anode; the higher the current density, the more water was transferred to the anode. The actual test results showed that as the current increases, the more liquid water could be observed by the anode, which was consistent with the simulation results. When the membrane thickness was 15 μm, a thinner membrane increases the amount of water transferred from the cathode to anode. When the current was higher than 3.0 A/cm^2, the anode water volume of 25 μm membrane will decrease due to electroosmotic drag. But the anode water of 15 μm membrane will still increase, and the effect of back diffusion will increase with the decrease of membrane thickness.

proton exchange membrane fuel cell, numerical simulation, dew point meter, current density, membrane

doi: 10.1360/N972019-00087