

微流体燃料电池微通道内的 单相流传递特性及性能

李文壕, 刘文俊*, 刘姝靓

广西大学 机械工程学院, 广西 南宁 530004

摘要:为提升具有平面阳极的空气自呼吸微流体燃料电池的性能和研究微通道内单相流的传递特性,基于COMSOL Multiphysics软件对微流体燃料电池进行流体动力学分析,建立单相流动的微流体燃料电池的二维模型,仿真分析不同反应物体积流量、燃料浓度下电池的输出性能和燃料效率。结果表明:提高反应物流量和浓度可有效提高功率密度和电流密度,但燃料利用率和焓效率呈下降趋势;电池实际应用时应兼顾功率输出和燃料利用率。该研究可为微流体燃料电池的反应物流传递优化和多角度性能提升提供参考。

关键词:平面阳极;微流体燃料电池;单相流;燃料利用率;焓效率;功率密度

中图分类号: TM911.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-6397(2022)06-0037-06

引用格式: 李文壕, 刘文俊, 刘姝靓. 微流体燃料电池微通道内的单相流传递特性及性能[J]. 内燃机与动力装置, 2022, 39(6): 37-42.

LI Wenhao, LIU Wenjun, LIU Shuliang. Single-phase flow transfer characteristics and performance in the microchannel of microfluidic fuel cell[J]. Internal Combustion Engine & Powerplant, 2022, 39(6): 37-42.

0 引言

微流体燃料电池由于结构简单、易于微型化被广泛研究和关注^[1-2],燃料和氧化剂在微通道内形成的平行层流流动,自然分隔为阴、阳极,替代了传统燃料电池中质子膜的作用,消除了由于质子交换膜引发的负面效应,在微型化电池的基础上实现较高的功率输出^[3]。

微流体燃料电池的研究在试验阶段已获得良好的突破,而该领域的数值模拟处于起步阶段。张彪^[4]系统地分析了具有三维阳极的微流体燃料电池的单相流动特性和性能;黄澄澄^[5]构建了可渗透阳极的电池仿真模型,分析了酸、碱性电解液电池性能的差异;Ouyang等^[6]、Chen等^[7]为进一步实现电池的商业化,研究了振动对高性能电池微通道中两相流流动的影响。除此之外,电池结构优化、材料优化、催化层种类等也推动微流体燃料电池的发展^[8-10]。大量研究表明,由外部装置泵入的反应物流量和浓度的提升对消除阳极处的浓度边界层有显著作用,但会导致大量反应物未经反应就流失,造成极大浪费^[11-12]。

当反应物浓度大于5 mol/L、体积流量大于300 mL/min时,会引起电池性能下降,因此为提升微流体燃料电池的性能,提高燃料的利用率,本文中利用COMSOL Multiphysics软件对基于单相流动的中、低体积流量及中低浓度下微流体燃料电池性能及效率进行评估和预测,为燃料的高效利用和提高电池性能提供参考。

收稿日期:2022-09-17

基金项目:广西科技重大专项(桂科AA19182002-2);广西大学“大学生创新创业训练计划”资助项目(202110593210)

第一作者简介:李文壕(2001—),男,四川资阳人,本科生,主要研究方向为内燃机设计、燃料电池,E-mail:3103240688@qq.com。

*通信作者简介:刘文俊(1998—),男,广西柳州人,硕士研究生,主要研究方向为燃料电池,E-mail:liuwj20210517@163.com。

1 微流体燃料电池模型

以具有平面阳极的空气自呼吸阴极微流体燃料电池为研究对象,构建二维仿真模型,采用有限元仿真分析方法,在计算域中耦合多物理场。受限于电极结构,平面阳极燃料电池的电流密度相对较小,反应物经电化学反应产生的 CO_2 在溶液中未达饱和,为了简化模型,采用单相流模型进行分析和预测。

1.1 模型建立

微流体燃料电池的二维模型及各计算域的厚度参数如图1所示。燃料电池计算域及其参数从上至下依次为:阴极扩散层(cathodic diffusion layer, CDL)、阴极催化层(cathodic catalytic layer, CCL)、主流道(main channel, MC)、阳极流道(anode channel, AC)、阳极催化层(anodic catalytic layer, ACL)和阳极扩散层(anodic diffusion layer, ADL)。

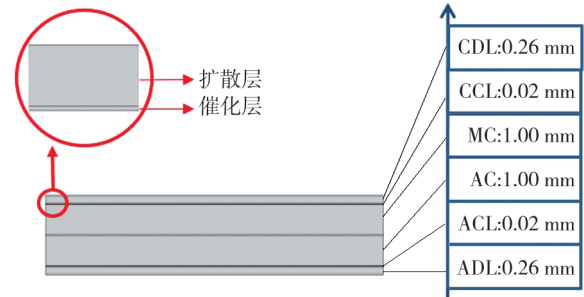


图1 微流体燃料电池的二维模型

燃料(含甲酸和稀硫酸)从左侧入口流入阳极流道后,在阳极催化层内发生氧化反应生成氢离子和电子,氢离子通过电解液传输至阴极,电子通过外电路传导至阴极。电解液流入主流道后,与燃料在流道内形成平行层流流动,替代了质子交换膜的作用,自然分隔阴、阳两极。空气中的氧气扩散进入空气自呼吸阴极,依次通过阴极扩散层和阴极催化层,在阴极催化层内与质子和电子发生还原反应生成水,最后未参与反应的燃料、电解液及水一起流出电池。

1.2 控制方程

微通道中的层流流动现象可用流体连续性方程^[13]表示:

$$\rho \nabla(\mathbf{u}) = 0, \quad (1)$$

式中: ρ 为流体密度, kg/m^3 ; \mathbf{u} 为流体的速度矢量, m/s 。

采用 Navier-Stokes 方程描述主流道和阳极流道中流体的动量方程^[6]:

$$\rho(\mathbf{u} \nabla) \mathbf{u} = \nabla[-p + \mu(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)], \quad (2)$$

式中: μ 为流体的动力黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; p 为流体的静压力, Pa 。

采用 Brinkman 方程描述阳极催化层、阴极催化层、阴极扩散层中流体的动量方程^[7]:

$$\frac{1}{\varepsilon} \rho(\mathbf{u} \nabla) \mathbf{u} \frac{1}{\varepsilon} = \nabla \left\{ -p + \left[\frac{1}{\varepsilon} \mu(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) - \frac{2}{3} \frac{\mu}{\varepsilon} (\nabla \mathbf{u}) \right] \right\} - \frac{\mu}{K} \mathbf{u}, \quad (3)$$

式中: ε 为多孔介质的孔隙率; K 为多孔介质的渗透率, m^2 。

采用对流-扩散方程描述燃料的传输^[4]:

$$\nabla(-D_f \nabla C_f) + \mathbf{u} \nabla C_f = R_f, \quad (4)$$

式中: D_f 为燃料的有效扩散系数, m^2/s ; C_f 为计算域内的燃料浓度, mol/m^3 ; R_f 为可渗透阳极中的物质源, $R_f = -\frac{i_a}{nF}$, 其中, n 为转移电子数; i_a 为阳极电流密度, mA/cm^2 ; F 为法拉第常数, C/mol 。

采用 Maxwell-Stefan 方程描述氧气的扩散传质过程:

$$\nabla \left\{ -\rho_g w_0 \sum_{j=1}^2 D_0 \left[\frac{M}{M_j} \left(\nabla \varphi_j + \varphi_j \frac{\nabla M}{M} \right) + \left(x_j - \varphi_j \frac{\nabla p}{p} \right) \right] \right\} = R_0, \quad (5)$$

式中: ρ_g 为氮气和氧气的混合气体的密度, kg/m^3 ; w_0 为氧气质量分数; D_0 为氧气有效扩散系数, m^2/s ; R_0 为阴极催化层中的反应源, $R_0 = -\frac{|i_c|}{nF} M_{\text{O}_2}$, 其中 i_c 为阴极电流密度, mA/cm^2 ; M 为氧气的摩尔质量, kg/mol ; M_j 为某气体的摩尔质量, kg/mol ; φ_j 为某气体的体积分; x_j 为某气体的摩尔分数。

阴极扩散层和阳极扩散层中,电极的电子电势方程为:

$$\nabla(-\sigma \nabla \Phi) = 0, \quad (6)$$

式中: σ 为有效电导率, S/m ; Φ 为电势, V 。

阴极催化层阳极催化层中,电极的电子电势方程为:

$$\nabla(-\sigma \nabla \Phi) = i, \quad (7)$$

式中: i 为电极电流密度, mA/cm^2 。

利用 Butler-Volmer 方程对阳、阴极局部电流进行计算^[14]:

$$i_a = a_a i_{0,f} \left(\frac{C_f}{C_{f,ref}} \right)^\beta \left[\exp\left(\eta \frac{\alpha_a n F}{RT} \right) - \exp\left(\eta \frac{\alpha_c n F}{RT} \right) \right], \quad (8)$$

$$i_c = a_c i_{0,o} \left(\frac{C_o}{C_{o,ref}} \right)^\beta \left[\exp\left(\eta \frac{\alpha_a n F}{RT} \right) - \exp\left(\eta \frac{\alpha_c n F}{RT} \right) \right], \quad (9)$$

式中: $i_{0,f}$ 和 $i_{0,o}$ 分别为阳极、阴极交换电流密度, mA/cm^2 ; $C_{f,ref}$ 和 $C_{o,ref}$ 分别为燃料、氧气浓度参考值, mol/m^3 ; η 为过电势, V ; R 为通用气体常数, $J/(mol \cdot K)$; a_a 和 a_c 分别为阳极、阴极的电化学活化面积, l/m ; α_a 和 α_c 分别为阳极、阴极电荷转移系数; C_o 为参与反应的氧气浓度, mol/m^3 。

过电势^[15-16]

$$\eta = \Phi_s - \Phi_e - E_{rev}, \quad (10)$$

式中: Φ_s 为电极电势, V ; Φ_e 为电解液电势, V ; E_{rev} 为平衡电势, V 。

1.3 主要参数

二维数学模型中微流体燃料电池的主要参数如表1^[13-16]所示。

表1 微流体燃料电池的主要参数

$\rho/(kg \cdot m^{-3})$	$\mu/(Pa \cdot s)$	$D_f/(m^2 \cdot s^{-1})$	$D_o/(m^2 \cdot s^{-1})$	w_o	$i_{0,f}/(A \cdot m^{-2})$	$i_{0,o}/(A \cdot m^{-2})$	$C_{f,ref}/(mol \cdot m^{-3})$
1000	0.001	5×10^{-10}	2.1×10^{-5}	0.228	0.119 4	0.001 5	500
$C_{o,ref}/(mol \cdot m^{-3})$	ε_{cl}	ε_{dl}	K_{cl}/m^2	K_{dl}/m^2	$\sigma_{cl}/(S \cdot m^{-1})$	$\sigma_{dl}/(S \cdot m^{-1})$	$\sigma_e/(S \cdot m^{-1})$
8.5	0.4	0.7	1.5×10^{-14}	1.0×10^{-12}	7.27×10^4	1.15×10^4	43

注:cl为催化层,dl为扩散层, σ_e 为电解液的电导率。

1.4 模型验证

在进行微流体燃料电池的性能分析之前应对模型的可靠性进行验证。设置燃料入口浓度为 $2 mol/L$,反应物的体积流量为 $200 \mu L/min$,采用步长为 $0.1 V$ 的参数扫描求解器,得到极化曲线,并与 Zhang 等^[17]的试验数据进行对比,如图2所示。

由图2可知:仿真与试验结果拟合较好,但电势为 $0.5 \sim 0.7 V$ 时电流密度有较为明显的偏差,分析偏差原因可能为:1)数值仿真中为了减少计算成本简化了模型,通常采用较为理想的模型;2)采用二维模型预测和评估电池的性能,相比三维模型具有一定的局限性;3)本文中采用稳态模型去拟合试验,具有一定的误差。仿真模型与试验结果整体耦合性较好,具有可靠性和广泛适用性,不影响模型性能预测和分析。

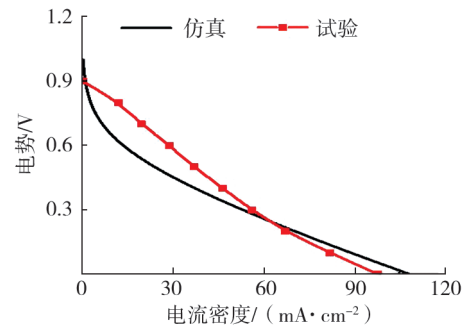


图2 仿真与试验极化曲线对比

2 微流体燃料电池单相流动特性及性能分析

2.1 反应物体积流量对电池的影响

采用反应物体积流量分别为 $50, 100, 200, 300 \mu L/min$ 4个不同流量工况,入口燃料浓度为 $1 mol/L$

对电池性能进行仿真。

2.1.1 输出特性分析

入口燃料浓度为 1 mol/L 时反应物体积流量对电池性能的影响如图 3 所示。由图 3 可知:当流量为 $50 \text{ }\mu\text{L/min}$ 时,电压降至 0.3 V 后,曲线出现了明显的浓差极化现象,严重限制了电池的最大电流密度;反应物体积流量提升至 $100 \text{ }\mu\text{L/min}$,最大电流密度和功率密度得到有效提升,浓差极化现象得到有效缓解;流量达到 $200 \text{ }\mu\text{L/min}$ 时,浓差极化已得到明显消除;当流量继续提升至 $300 \text{ }\mu\text{L/min}$ 时,电池性能趋于稳定。这是由于大体积流量对阳极催化层上出现的浓度边界层的改善有限,导致性能提升较小。

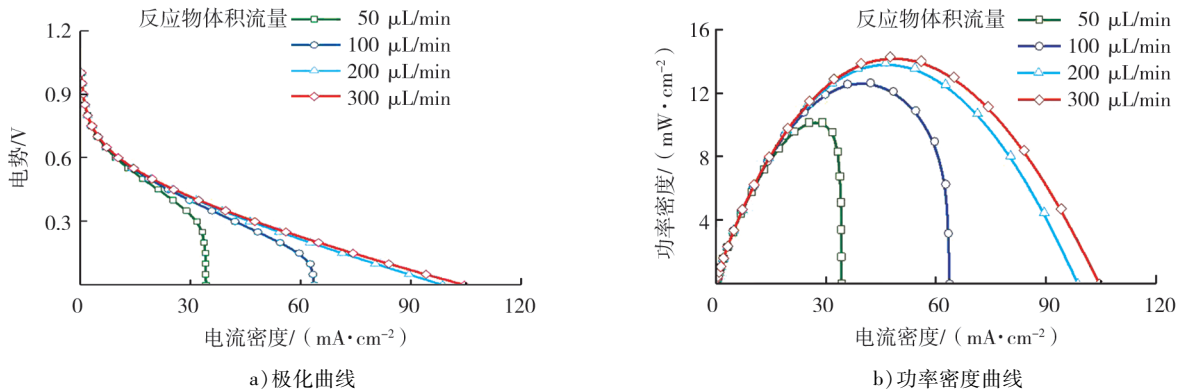


图 3 反应物体积流量对电池输出性能的影响

2.1.2 效率分析

不同反应物流量下燃料利用率和系统焓效率的变化如图 4 所示。由图 4 可知:不同反应物流量下,燃料利用率和焓效率均较低,且均随反应物体积流量增加呈下降趋势;燃料体积流量增大,燃料利用率的下降趋势增大,焓效率下降趋于平缓;反应物体积流量为 $50 \text{ }\mu\text{L/min}$ 时系统效率达到峰值,最大燃料利用率约为 5.75% ,最高焓效率约为 1.13% ,这是由于低流量下的燃料可有效横向扩散至电极表面,燃料的可利用程度大;流量增大加剧了燃料利用率下降,燃料体积流量为 $300 \text{ }\mu\text{L/min}$ 时,燃料利用率低至 2.93% ;焓效率呈现整体下降趋势,最高焓效率下对应的电势逐渐降低,曲线的整体趋势向右下角方向偏移,燃料体积流量为 $300 \text{ }\mu\text{L/min}$ 时,最高焓效率仅 0.28% 。初步分析的原因是:燃料体积流量较高时,大量微通道中的燃料在未扩散流入催化层中发生电化学反应就已流出电池外,导致燃料利用率过低。流量对电池性能的提升有限,存在严重的性能边际效应。

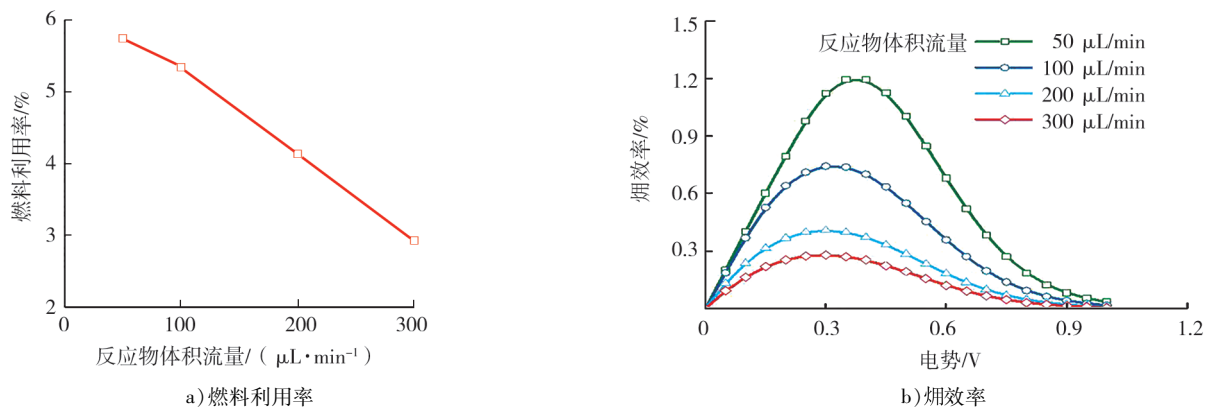


图 4 反应物体积流量对电池效率的影响

2.2 燃料浓度对电池的影响

2.2.1 输出特性分析

设置入口反应物体积流量为 $300 \text{ }\mu\text{L/min}$,研究高流量下入口燃料浓度和电池性能的关系。燃料浓

度对电池输出性能的影响如图5所示。由图5可知:与低流量工况下不同,入口燃料浓度为0.5 mol/L时,电池的浓差极化影响较小,欧姆极化限制了电池性能提升;浓度提升至2.0 mol/L,最大电流密度和功率密度得到有效提升,其原因是欧姆极化得到大幅度改善;但随着浓度提升至3.0 mol/L,电池性能趋于稳定。这是由于欧姆极化取决于电池结构、电解液种类、电极材料等因素,浓度对其影响较小。

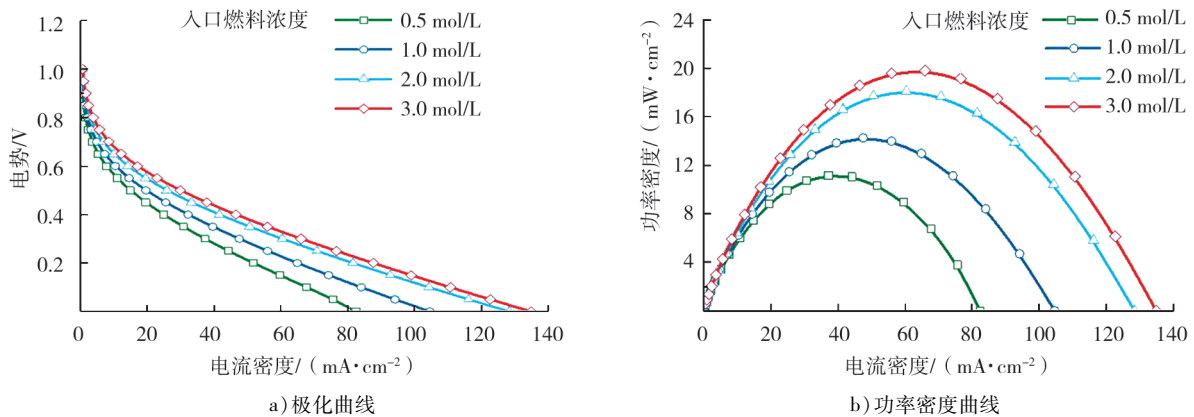


图5 燃料浓度对电池输出性能的影响

2.2.2 效率分析

燃料浓度对燃料利用率和系统焓效率的影响如图6所示。由图6可知:燃料浓度增加,燃料利用率和焓效率均呈现下降趋势,且下降趋势均趋于平缓;低浓度下电池的输出功率虽然较低,但燃料效率较大;燃料浓度为0.5 mol/L时,燃料利用率和系统焓效率最高,燃料利用率约4.62%,最高焓效率约0.43%;浓度为3 mol/L时,燃料利用率降至1.26%。这是由于高浓度下,平面阳极内部的电化学反应点位有限,高浓度下大量燃料未能达到活性反应点位就被带出电池。

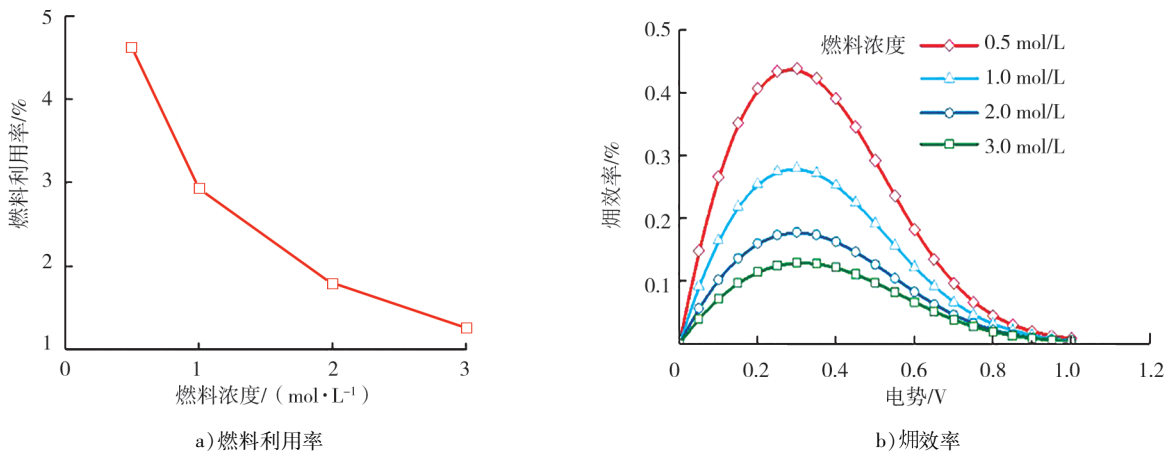


图6 燃料浓度对电池效率的影响

3 结论

建立了微流体燃料电池的单相流动模型并探究其微通道内流动特性,在此基础上,预测和评估电池的输出性能和燃料效率,为进一步提高电池效率提供了理论基础。

1) 增大反应物流量可以有效改善浓差极化现象,提高电池的最高电流密度和功率密度,但燃料利用率和焓效率不同程度下降。

2) 大流量下,提高燃料浓度可以有效改善欧姆极化现象,电池输出性能提升良好,但燃料利用率和焓效率均呈现下降趋势。

3) 电池的性能和效率呈现制约的关系,在实际的电池运行中,应兼顾功率输出和燃料利用率。

4) 本文中提出的单相流模型可广泛适用于中、低流速及中、低浓度下的燃料电池性能进行预测和研究,对于高流速、高浓度下的电池性能预测有待进一步开发。

5) 本文中仅从单相流动角度探讨了反应物对电池整体性能的影响,实际情况下,当电流密度过大时,会产生一定的 CO_2 ,易堵塞多孔反应电极,并扰乱微通道内的平行层流,限制了电池的性能,在未来研究中,需要对微通道中两相流动特性进行多方面地探讨。

参考文献:

- [1] 张浩. 微流体电化学能量转化强化及物质传输调控研究[D]. 上海:华东理工大学,2015.
- [2] 陈静娴. 空气自呼吸微流体燃料电池两相流动特性与振动效应的耦合研究[D]. 南宁:广西大学,2021.
- [3] 程植源,周荣良,李嘉顺,等. 气体扩散层孔隙率梯度对质子交换膜燃料电池水管理的影响[J]. 内燃机与动力装置, 2022,39(3):41-47.
- [4] 张彪. 三维阳极自呼吸微流体燃料电池传输特性及性能强化[D]. 重庆:重庆大学,2014.
- [5] 黄澄澄. 可渗透阳极空气自呼吸微流体燃料电池内流动与传输特性数值模拟[D]. 重庆:重庆大学,2017.
- [6] OUYANG T C, CHEN J X, LU J, et al. Energy, exergy and anti-vibration assessment of microfluidic fuel cell with a novel two-phase flow model[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 291:1-19.
- [7] CHEN J X, XU P H, LU J, et al. A prospective study of anti-vibration mechanism of microfluidic fuel cell via novel two-phase flow model[J]. Energy, 2021, 218:1-18.
- [8] OUYANG T C, LU J, CHEN J X, et al. Innovation of vapor-feed microfluidic fuel cell with novel geometric configuration and operation parameters optimization[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46:15976-15990.
- [9] 刘洪建,王聪康,周博孺,等. 燃料电池多通道蛇形流场的设计及优化[J]. 内燃机与动力装置, 2019, 36(3):7-12.
- [10] OUYANG T C, LU J, XU P H, et al. Mechanism study and evaluation of high efficiency paper-based microfluidic fuel cell coupled with capillary force[J]. Journal of Power Sources, 2022, 520:1-11.
- [11] YANG Y, YE D D, LIAO Q, et al. Enhanced biofilm distribution and cell performance of microfluidic microbial fuel cells with multiple anolyte inlets[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2016, 79:406-410.
- [12] 杨扬. 基于阳极生物膜分布调控的微流体微生物燃料电池传输机理及产电特性[D]. 重庆:重庆大学,2016.
- [13] YE D D, ZHANG B, ZHU X, et al. Computational modeling of alkaline air-breathing microfluidic fuel cells with an array of cylinder anodes[J]. Journal of Power Sources, 2015, 288:150-159.
- [14] ZHANG B, YE D D, SUI P C, et al. Computational modeling of airbreathing microfluidic fuel cells with flow-over and flow-through anodes[J]. Journal of Power Sources, 2014, 259:15-24.
- [15] OUYANG T C, LU J, ZHAO Z K, et al. New insight on the mechanism of vibration effects in vapor-feed microfluidic fuel cell [J]. Energy, 2021, 225:1-16.
- [16] TANVEER M, KIM K Y. Performance analysis of microfluidic fuel cells with various inlet locations and multiple compartments [J]. Energy Conversion and Management, 2018, 166:328-336.
- [17] ZHANG T, ZHU X, YE D D, et al. Accelerated bubble growth and departure by bioinspired gradient anode in microfluidic fuel cells[J]. Electrochimica Acta, 2022, 424:1-9.

Single-phase flow transfer characteristics and performance in the microchannel of microfluidic fuel cell

LI Wenhao, LIU Wenjun*, LIU Shuliang

School of Mechanical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China

Abstract: In order to improve the performance of air-breathing microfluidic fuel cell with flow-over anode and

(下转第47页)