

白皮书

燃料电池开发中的 建模和仿真

作者 ED FONTES 和 HENRIK EKSTRÖM

目录

简介	3
限制因素	3
活性层	3
燃料电池单元和燃料电池堆	6
结语	8

更多资源

用户案例

www.comsol.com/stories

案例下载

www.comsol.com/models

论文和技术资料

www.comsol.com/papers-presentations

COMSOL 博客

www.comsol.com/blogs

联系信息

了解如何使用 COMSOL 软件进行数值仿真和仿真 App 设计, 完成您的建模方案, 请访问:
comsol.com/contact

联系技术支持, 请访问: comsol.com/support

原始出版物: *H2Tech* Q4 2021|H2-Tech.com, Pages 17–21.

关于作者

Ed Fontes, COMSOL

Ed Fontes 于瑞典斯德哥尔摩的皇家理工学院 (KTH) 获得应用电化学博士学位。现担任 COMSOL 公司的首席技术官, 负责 COMSOL 公司的技术开发工作。

Henrik Ekström, COMSOL

Henrik Ekström 于瑞典斯德哥尔摩的皇家理工学院 (KTH) 获得应用电化学博士学位。现担任 COMSOL 公司电化学技术经理, 负责为电池、燃料电池、腐蚀、电镀以及其他常规电化学应用开发仿真解决方案。

简介

为了减少温室气体排放和减缓气候变化，使用由电池和燃料电池驱动的电动汽车取代内燃机汽车是一个可行的方法。由可再生能源产生的电力驱动的车辆温室气体排放量非常小，可以有效减少人口稠密地区的污染物排放，改善居民区空气质量。

与锂电池相比，燃料电池具有其独特优势。燃料电池可以达到更高的能量密度，特别是对于重型车辆；相较于电池充电，燃料电池的加氢效率更高，并且无需大功率电网即可完成加氢。

制造成本、有限的服役寿命，以及相对较低的功率密度是将燃料电池用于电动汽车的主要限制（参考文献 1）。

限制因素

上述三个限制燃料电池用于电动汽车的因素都可以归结为氧还原气体扩散电极（燃料电池的阴极）中活性层的微观设计。虽然在一个燃料电池中，其他方面的设计也很重要，但活性层的设计是影响燃料电池性能的一个关键因素。

最大限度地降低燃料电池的制造成本受制于活性层中所使用的催化剂（铂金）的成本。虽然燃料电池中几乎所有制造成本都可以降低，但铂金的成本很难降低。因此，为了最大限度地降低制造成本，在不降低电池性能的同时，开发出尽可能少使用铂金催化剂负载的活性层至关重要。

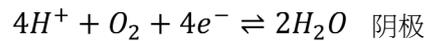
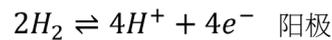
燃料电池的使用寿命受限于不同的衰减机制，如质子还原、铂金溶解、碳腐蚀、攻击活性层中孔隙电解质的自由基的形成，杂质在催化剂位点上的吸附以及在孔隙电解质中的积累等（参考文献 2）。

燃料电池的功率密度则主要受到阴极有限的催化活性的影响，这种活性可以通过增加催化剂负载来提高。但是催化剂负载越高，电流密度会越大，这也将导致更高的成本和更短的电池使用寿命。这种限制可以在一定程度上通过使用几个并联的燃料电池堆来解决。

活性层

为了优化燃料电池活性层的设计，工程师和科学家必须从微观层面了解活性层中电荷转移反应涉及的基本传输现象、电极动力学、热力学、电解质化学和催化表面活性。

以目前电动汽车中最常使用的质子交换膜燃料电池为例，进一步查看在燃料电池电极的活性层中可能发生的传输和反应过程。阳极和阴极发生的反应分别是：



在阳极，释放的电子由电极材料通过电子传导方式输送到外电路。在外电路中，电子通过负载被传导到阴极。在阴极，通过电解质和隔膜被输送至此的质子（氢离子）与阴极气体中的氧气反应，并从外电路接收电子生成水。

图 1 显示了阳极活性层的反应过程。活性层包括含催化剂的阳极材料（蓝色）、孔隙电解质（绿色）和充满气体的孔隙（白色）。孔隙电解质由注入多孔电极的质子导电聚合物组成。来自外部气体通道的氢气通过充满气体的孔隙输送，溶解在孔隙电解质中，并通过孔隙电解质的薄膜输送到活性催化位点（白色虚线圆圈）。接着，氢气被氧化，在活性位点产生氢离子（质子），氧化过程中释放的电子通过阳极材料传导到外电路。

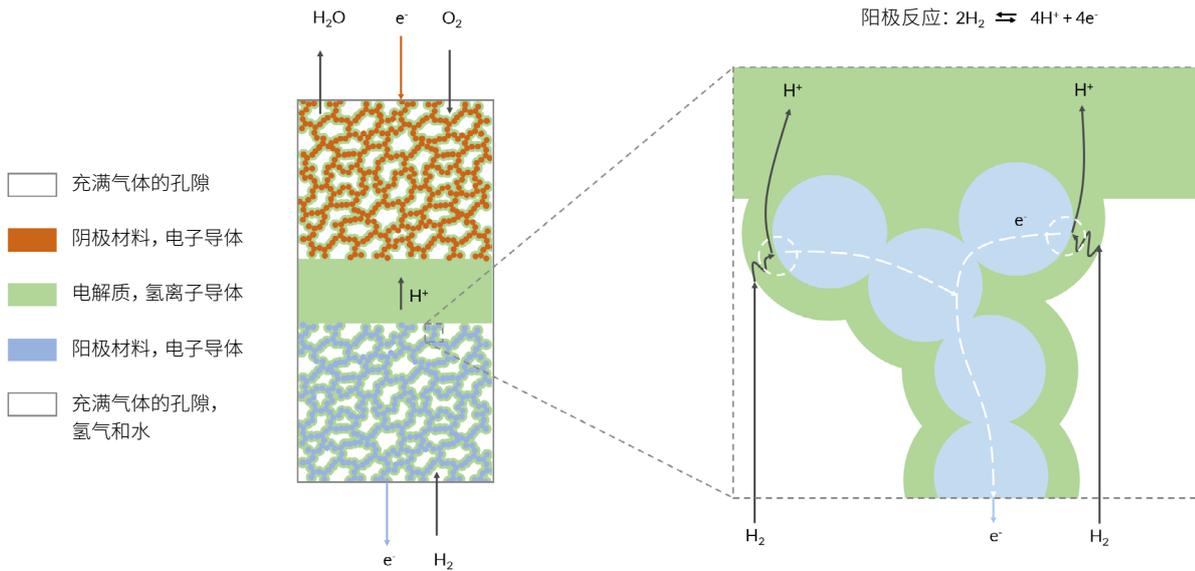


图 1 发生在质子交换膜燃料电池阳极活性层的反应过程。

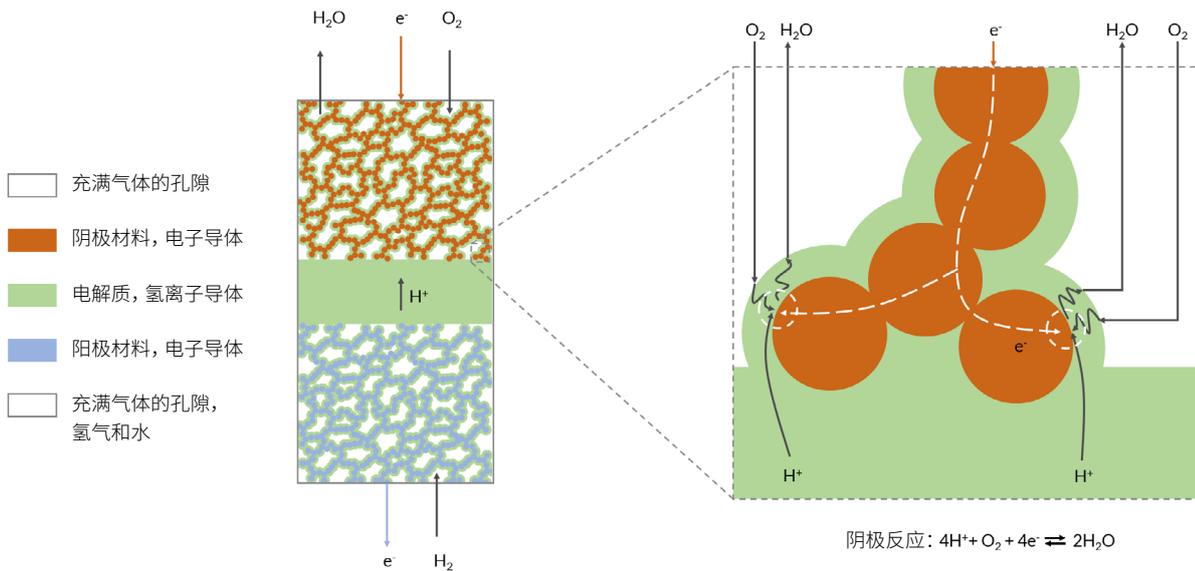


图 2 发生在阴极的传输和反应过程。

当氢离子迁移到阴极后，就可能在阴极的活性位点与氧气发生反应（图 2）。与阳极类似，氧气通过阴极中充满气体的孔隙传输，然后穿过孔隙电解质的薄膜。在活性位点，氧气和质子接收通过工作电路和阴极电极材料传导的电子产生水。活性位点的反应取决于涉及到平衡、局部氧气浓度和局部水活性的局部电极电位。形成的水分子可以以蒸汽或液态水的形式从阴极输送出去。在充满气体的孔隙中可能会有液态水生成，这取决于孔隙结构和局部水蒸气分压。

氢离子从阳极到阴极的迁移取决于薄膜的含水量，每个氢离子都会拖曳几个水分子从阳极穿过膜电解质到达阴极。

因此，在模拟这些过程时，不仅包含了物质在两个电极中的气相传输、孔隙电解质中的传输，以及膜中水和质子的传输，也包含活性位点上电荷传输关系的动力学表达，而且还可以添加描述固体颗粒退化过程的动力学，如氧化反应动力学。描述这些过程的模型方程相互耦合，相互依赖。

模型方程的解揭示了不同反应和运输过程中的性能损失。例如，如果有水沉积在充满气体的阴极孔隙中，那么氧气通过孔隙的运输速度就会明显减慢。如果模型预测到了颗粒的退化，例如，由于氧化作用，电子与孔隙电解质或电极材料的其他部分分离，那么电子就不能被输送到活性位点或从活性位点输送出去，从而导致性能损失。

不同的反应过程对电池性能损失的影响很难通过实验来测量，特别是当它们都发生在不同的时间尺度上时。例如，发生在孔隙电解质中的传输比在充满气体的孔隙中的传输要慢几个数量级。离子和电子传导是很快的过程。电荷转移反应可以是缓慢的(阴极)或相对快速的(氢)，但比孔隙电解质中的传输快得多。将模拟与实验相结合，对描述不同过程对电池性能损失的影响有很大帮助。例如，先对电流中断和阻抗谱等瞬态技术进行仿真，然后通过实验进行比较和验证，最终可以通过仿真来追踪电池在不同工况下出现老化时各种损失的贡献。

阻抗谱的原理非常简单。施加一个随时间出现正弦波扰动的平均电压 (V_0)，即可得到相应的正弦电流响应(图 3)。

与电压相比，电流响应在时间上可能产生偏移 (δt)，这可能是由对电压的正弦扰动产生电流延迟的响应过程引起的。例如，在低频下，质量传输这样的慢速过程可能是造成这种偏移的主要原因，而其他快速过程则可能完全跟得上电压的扰动。在高频下，慢速过程将只能“看到”平均电压，而无法对电压扰动作出响应。相反，反应动力学等快速过程将主导高频下响应的偏移。此外，响应的振幅 (δI) 在不同频率下也可能有所不同。

通过扫描不同的频率，阻抗谱方法能够分离具有不同时间常数的过程。电流对电压扰动响应的的时间偏移和振幅反映在复数阻抗中，其虚部反映了时间偏移，绝对值则反映了响应的比例。

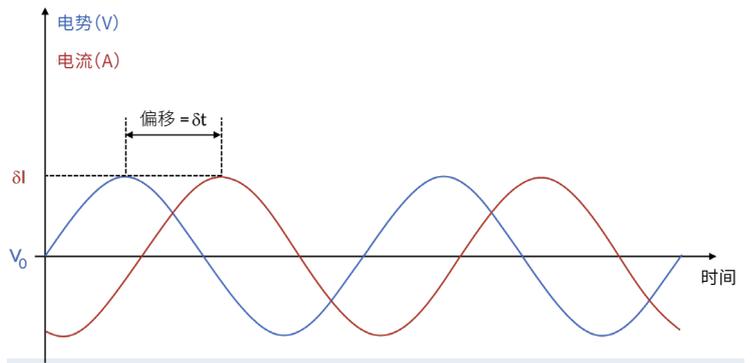


图 3 电池单元上的电势扰动导致的电流响应。

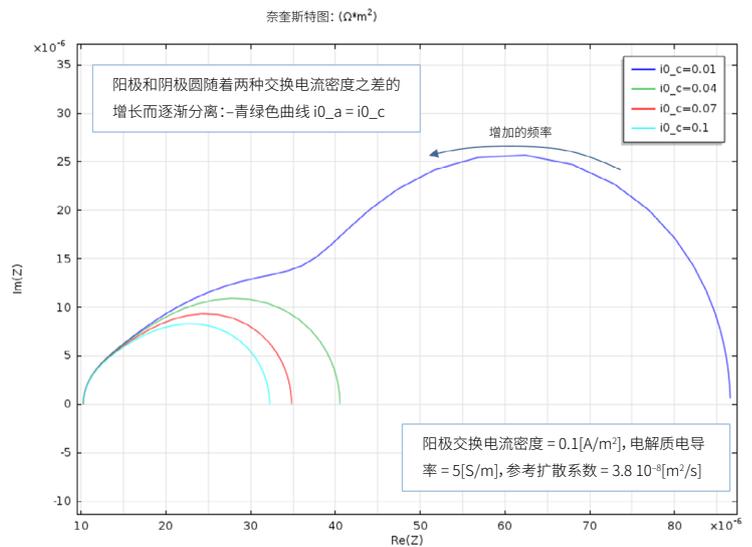


图 4 燃料电池单元的阻抗谱模拟结果。阴极催化剂的活性在四个不同频率扫描下的变化。

对于单个燃料电池单元来说，阻抗响应可用于深入了解它的一些性能和反应过程。在高频下，短时间尺度的过程会影响阻抗，如电容、电化学反应和局部电阻。另一方面，在低频下，孔隙电解质中的扩散等现象对阻抗有贡献。可以对燃料电池的不同极化进行频率扫描，以研究不同负载下的现象。通过将使用实验数据的参数估计与阻抗谱的模拟相结合，就可以准确地描述燃料电池在不同负载下运行时的传输和反应特性。随着时间的推移，仿真和实验可能会揭示电池劣化的根源。这意味着可以在电池设计和材料选择上采取适当的措施，以提高电池性能和减缓劣化。

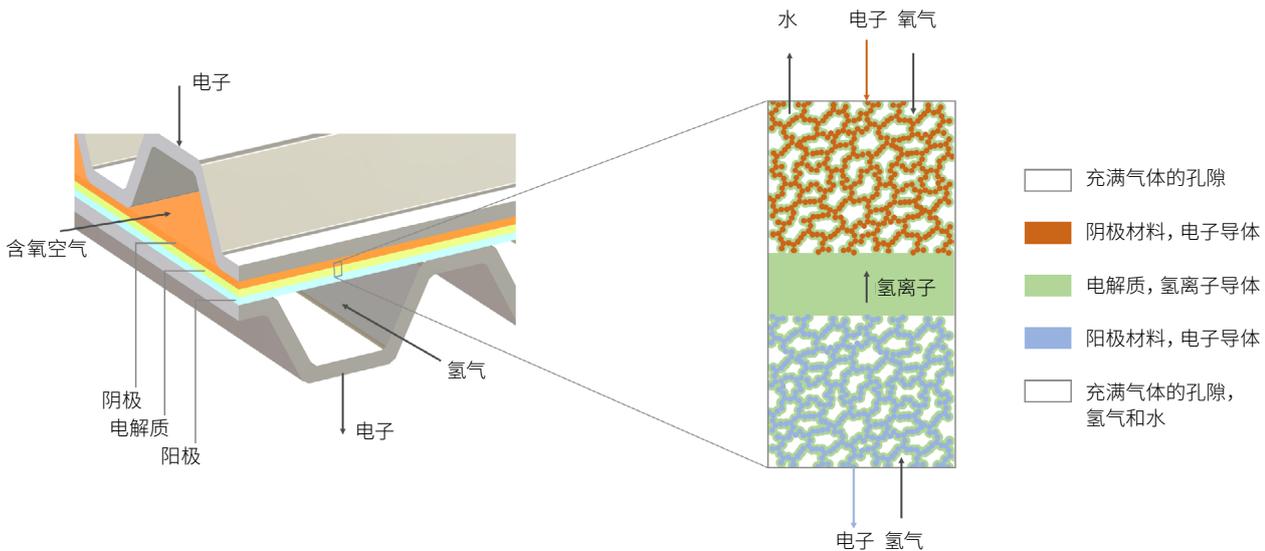


图 5 一个电池单元可以与膜电极的一部分以及作为集流体和馈电体的金属板形成装配。

图 4 显示了一个燃料电池单元的高保真模型的奈奎斯特图的结果。这是一个可以精确控制条件的小型实验电池。模型显示了阴极活性部位的反应动力学的影响。随着催化剂的劣化，阴极半圆（阻抗）会增长。然而，在非常高的频率下阻抗没有变化，因为动力学不能对快速的扰动作出反应。电池中的欧姆损失是恒定的，这使得分离其他损失成为可能，如传输损失。

仿真为研究这些过程提供了一个非常有效的方法。尽管反应过程中发生在活性层的现象很难被测量，但可以被详细地模拟，它们在宏观层面的影响也可以在多尺度模型中模拟（参考文献 2），还可以通过实验来验证微观设计。

一个示例是将基于物理学的用于阻抗谱的模型与实验测量相结合，如图 4 所示。这样，科学家和工程师就能够分离在不同时间尺度上反应的过程，如扩散（慢）和电流传导（快）。在不同的时间尺度上，对限制扰动的因素进行研究，能够发现限制微尺度性能的过程（参考文献 3-5）。

充分了解这些过程后，就可以使用更直接的方法。在活性层中使用有序的多孔结构来降低迂曲度就是一个很好的例子。有序的结构可以增加反应物的运输，改善与催化剂表面的接触，并在活性层中产生均匀的电流密度分布（参考文献 1, 6）。最终，电池性能将得到改善，既不需要更高的铂金负载，也不会随着时间的推移，累

积使活性层性能劣化的水或其他有害副产物。

建模和仿真不仅能够用于探索新的设计理念，一旦开发出一个好的设计，数值模型还可以用来进一步优化设计和工况参数。这种开发可以反复迭代进行，而且可以通过从运行中收集数据实现自动迭代。

燃料电池单元和燃料电池堆

燃料电池堆中的每个燃料电池的微观部分都受到单个电池和整个燃料电池堆配置的影响，这意味着不能孤立地研究微观细节，而必须与可能影响电池单元的宏观因素相联系。如图 5 所示的燃料电池单元模型模拟了一个氢通道和一个氧通道，二者之间为电极和膜。

每个电池单元可以是连接到外部电路的电池堆的一部分，可以配备平行直通道（图 6）或蛇形通道（图 7）。现代燃料电池也可能会配备更加复杂的氧气（空气）供给结构。如丰田 Mirai 车型的燃料电池（参考文献 7），其中就有一个类似百叶窗的结构使水在重力的作用下向下流动，远离阴极，而氧气则可以向上流动。通常多孔电极中的液态水会阻碍氧气的运输，而这种结构使液态水在氧气电极中的运输得到加强，同时也加强了氧气向活性层的运输。采用这种设计，丰田公司大大提高了其燃料电池的性能（参考文献 7）。图 8 显示了这种百叶窗结构的示意图。

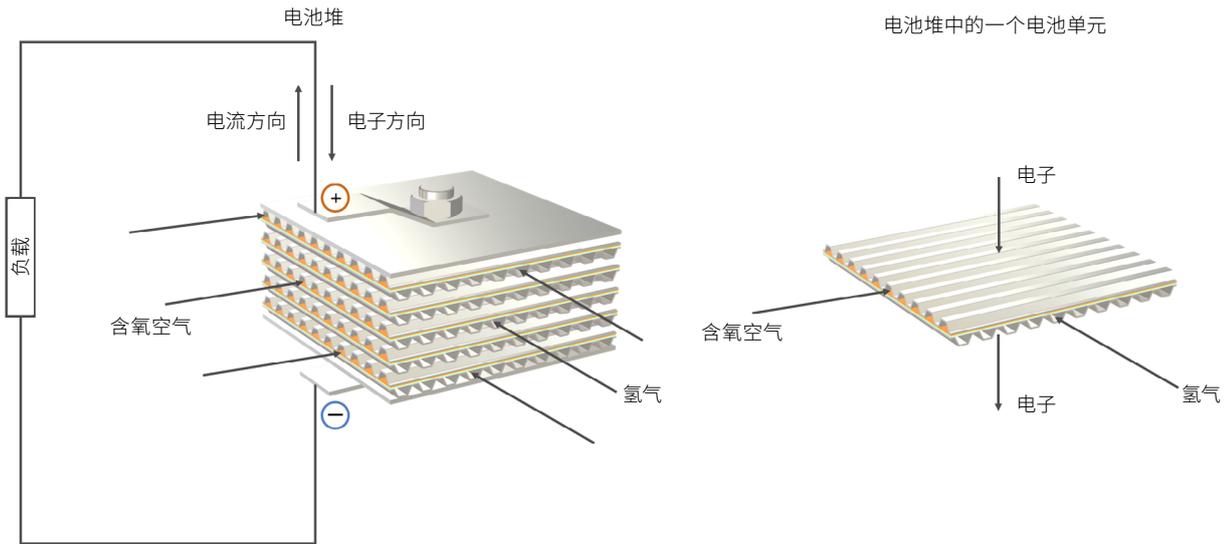


图 6 左图：流动通道交错配置的电池堆，氢和氧通道以 90° 的角度相互交错配置。右图：电池堆中的一个电池单元，图 1、2、5 和 6 展示了从电池单元微观尺度到电池堆的过程。

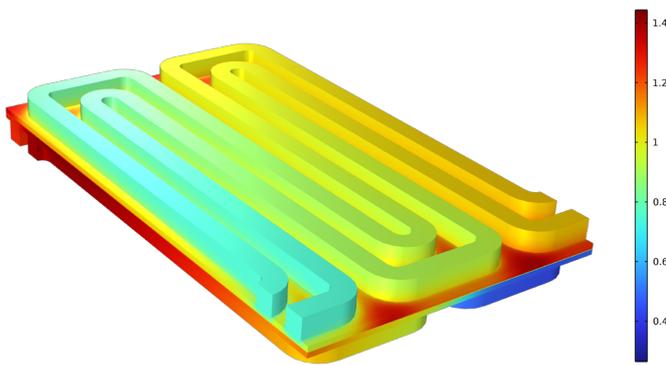


图 7 质子交换膜燃料电池中蛇形通道的一个截面的相对湿度，与图 6 中的直通道配置形成对比。这个截面很小，但足以在高保真模型中包含燃料电池单元所有相关的传输和反应过程。

高保真模型可以被耦合并集成到燃料电池单元、电池堆或整个系统的模型中，包括车辆的电动传动系统（图 6 中的负载）。当遇到新的使用场景时，需要用详细的模型自动简化和拟合集总模型。通过这种方式，建模和仿真也可以用来确定燃料电池系统的状态和剩余使用寿命（参考文献 3）。

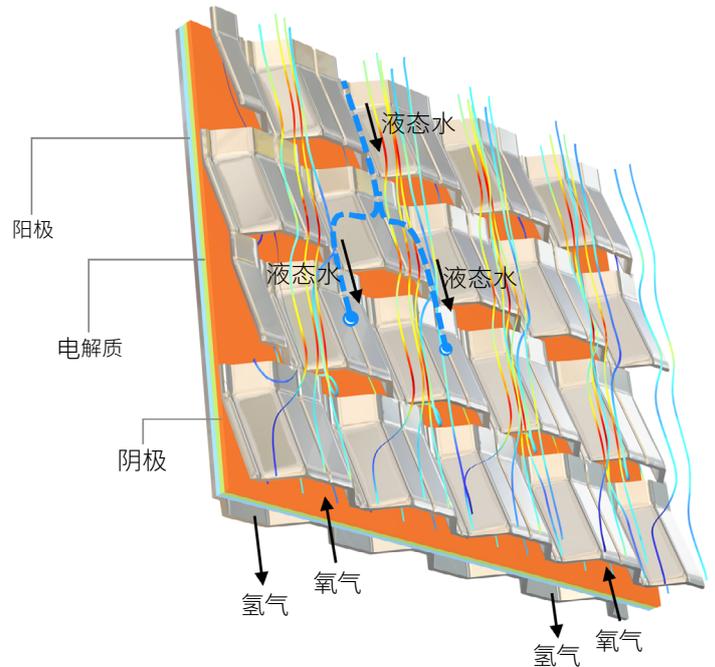


图 8 在类似百叶窗的结构中，水往下流，氧气（空气）往上流。这样一来，液态水远离阴极的运输得到了加强，并且不会阻碍氧气在电极中的运输（参考文献 7）。

结语

燃料电池和活性层的设计将继续朝着更低的铂金负载、更长的使用寿命和更高的功率密度发展。在很大程度上,这种进步归功于由建模和仿真所提供的能够深入理解、创新和优化的方法。这些方法还可以帮助实现燃料电池、电池和超级电容器的最佳组合,以低成本提供能量、功率密度和最长的使用寿命。在减少汽车、公共汽车和卡车等的温室气体以及其他污染物的排放工作中,建模和仿真将继续发挥重要作用。

参考文献

1. O. Bethoux, “Hydrogen Fuel Cell Road Vehicles and Their Infrastructure: An Option towards an Environmentally Friendly Energy Transition”, *Energies* 2020, vol. 13, no. 6132, 2020; doi:10.3390/en13226132.
2. S. Strahl, A. Husar, and A. Franco, “Electrode structure effects on the performance of open-cathode proton exchange membrane fuel cells: A multiscale modeling approach”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 2014.
3. A. Sorrentino, K. Sundmacher, and T. Vidakovic-Koch, “Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation Mechanisms and Their Diagnosis by Frequency Response Analysis Methods: A Review”, *Energies* 2020, vol. 13, no. 5825, 2020; doi:10.3390/en13215825.
4. K. Wiezell, P. Gode, and G. Lindbergh, “Steady-State and EIS Investigations of Hydrogen Electrodes and Membranes in Polymer Electrolyte Fuel Cells. I. Modeling”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 153, pp. 749–758, 2006.
5. K. Wiezell, *Modelling and Experimental Investigation of the Dynamics in Polymer Electrolyte Fuel Cells*, lic. thesis KTH Royal Institute of Technology, 2009.
6. R. Sandström, *Innovations in Nanomaterials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, doctoral thesis, Department of Physics, Umeå, 2019.
7. T. Yoshida and K. Kojima, “Toyota MIRAI Fuel Cell Vehicle and Progress Toward a Future Hydrogen Society”, *The Electrochemical Society Interface*, vol. 24, no. 45, 2015.

www.comsol.com

