

基于孔隙尺度的燃料电池气体扩散层结冰研究

许 澎^{1,2}, 许思传¹, 唐军英³, 高 源¹

(1. 同济大学 汽车学院, 上海 201804; 2. 安徽明天氢能科技股份有限公司, 安徽 六安 237000;

3. 同济大学 机械与能源工程学院, 上海 201804)

摘要: 针对燃料电池用气体扩散层内液态水在孔隙尺度下的动态结冰过程,首次引入了一种介观模拟尺度方法——格子 Boltzmann 方法. 首先,构造燃料电池用真实气体扩散层三维微孔隙结构;其次,通过一维半无限大空间凝固热传导、二维直角区域凝固和二维介质方腔凝固三组数值试验严格考察该凝固模型中液态水、固体冰和碳纤维不同热物理参数选取的精确性,证明引入的格子 Boltzmann 方法在研究燃料电池气体扩散层中结冰现象的有效性;最后,针对孔隙率分别为 0.5、0.6、0.7、0.8 和 0.9 的二维气体扩散层在孔隙尺度下的结冰过程进行模拟研究. 模拟结果表明,对应孔隙率分别为 0.5、0.6、0.7、0.8 和 0.9 时,气体扩散层孔中液态水完全结冰量纲一时间 F_0 分别为 2.67、3.11、3.68、4.31 和 4.84,有自然对流情况下的结冰时间 F_0 比无自然对流时分别减少 0、0、0.001、0.001 和 0.007.

关键词: 燃料电池; 气体扩散层; 孔隙尺度; 格子 Boltzmann 方法; 结冰

中图分类号: TM911.4; TK124

文献标志码: A

Then, accuracy of thermophysical parameters in the model was validated through one-dimensional half-space solidification, two-dimensional solidification in semi-infinite corner and two-dimensional solidification in cavity with porous numerical experiments, proving the effectiveness of application of lattice Boltzmann method on freezing mechanism in gas diffusion layer for PEMFC. Finally, the freezing process of gas diffusion layer with porosity ranging from 0.5 to 0.9 in pore-scale was investigated. The simulation results show that for two-dimensional gas diffusion layer with 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 and 0.9 porosity, the dimensionless freezing time F_0 is 2.67, 3.11, 3.68, 4.31 and 4.84, respectively and the dimensionless freezing time for cases with natural convection is 0, 0, 0.001, 0.001 and 0.007 less than that without natural convection, respectively.

Key words: fuel cell; gas diffusion layer; pore-scale; lattice Boltzmann method; freezing

Pore-scale Investigation of Water Freezing in Gas Diffusion Layer for Proton Exchange Membrane Fuel Cell

XU Peng^{1,2}, XU Sichuan¹, TANG Junying³, GAO Yuan¹

(1. School of Automotive Studies, Tongji University, Shanghai 201804, China; 2. Anhui Mingtian Hydrogen Energy Technology Co., Ltd., Lu'an 237000, China; 3. School of Mechanical Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: In terms of freezing process of liquid water inside gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) under pore-scale prospective, a mesoscopic simulation tool is proposed here to be involved in PEMFC-lattice Boltzmann method (LBM). First, true gas diffusion layer structure for PEMFC was built in pore-scale level.

质子交换膜燃料电池 (PEMFC, proton exchange membrane fuel cell) 因其零污染、能量转换效率高、启动响应迅速和燃料来源广泛等特点被视为未来最有前景的车用动力来源之一^[1-2]. 作为动力源的燃料电池欲实现大规模应用须经受高电位、启停、反极、极限电流和冷启动等严苛工况. 其中,零下冷启动问题来源于低温启动过程中冰的形成覆盖电化学活性位点和阻塞反应气传输通道,造成电化学反应启动失败和耐久性降低^[3-4]. 目前,有关燃料电池低温启动过程的数值模拟研究均聚焦在宏观尺度下的水热传递、反应气传质和相变等行为,以求解一维和三维微分或偏微分方程组为主要形式. 如 Jiao 等^[5-6]采用有限体积法的思想对燃料电池内的物理和化学现象建立一系列偏微分方程组,实现对输出

收稿日期: 2019-02-12

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0102802)

第一作者: 许 澎(1991—),男,工学博士,主要研究方向为燃料电池堆及零部件开发. E-mail: xpxp1991@126.com

通信作者: 许思传(1963—),男,教授,博士生导师,工学博士,主要研究方向为燃料电池发动机动力系统集成.

E-mail: scxu@tongji.edu.cn

电压和冰体积分等宏观量的直接观察;许等^[7]基于分层集总参数方法对燃料电池单电池进行一维冷启动数值建模,在单电池内每一个组件中心处进行建模和研究.但上述文献^[5-7]研究考察现象均为整片单电池宏观尺度下的物理和化学行为.此外,目前有关燃料电池低温启动实验研究中可挖掘数据较少,除输出电压、欧姆阻抗和温度等结果参数外,若不借助 X 射线成像等高成本手段无法观察电池内部机理.再者,介观模拟尺度下燃料电池多孔介质内低温结冰研究和报道还未见.

相较宏观方法,由于演化方程简单、易并行计算和边界条件处理简单等优势,格子 Boltzmann (LB) 方法在多孔介质两相流等方面逐渐发挥了广泛应用^[8-10].作为介观模拟尺度的代表之一,格子 Boltzmann 方法观察流体分子的速度分布函数,通过考察分子的时空演化过程并根据分布函数与宏观量之间的关系来获得宏观流体信息.格子 Boltzmann 方法与宏观模型的相同点是两者都为微观分子的统计量,不在乎分子对描述对象的影响,不同之处在于前者没有连续性假设;与微观分子模型的相同点在于两者都从微观层次观察流体分子的运动状态,不同之处在于后者表现单个分子的行为,前者是微观分子的统计行为.

近年来,格子 Boltzmann 在多孔介质液固相变研究领域有些发展,主要有表征体元 (REV) 尺度和孔隙尺度. REV 尺度的研究对象为一个控制体,求解控制体内体积平均宏观物理量,不关心微观结构,仅依赖于统计参数;孔隙尺度下的格子 Boltzmann 方法研究对象为流体分子团,多孔介质的骨架为流场和温度场的边界.目前有关格子 Boltzmann 方法在多孔介质相变领域的研究较少,且多数集中在 REV 尺度下的融化过程^[11-14],如 Gao 等^[12]对 REV 尺度下多孔介质方腔内的融化过程进行建模研究,考察孔隙率、Darcy 数和 Rayleigh 数对自然对流的影响.此外,最近一些学者^[15-17]对孔隙尺度下多孔介质内融化相变问题展开了相关研究,如果东彦等^[15]研究了正方形有序排列组成的多孔介质中 Rayleigh 数和 Prandtl 数对融化的影响.上述研究中所构建的多孔介质结构缺乏真实物理背景;此外,由于相变储能系统中液固两相的热物理参数差别较小,一些研究中假设液固两相热物理参数相同,但液态水对应液相和固相的比热容和导热系数差异较大,因此上述研究缺乏对液固两相不同热物理性参数的考察.本文通过构造燃料电池用真实气体扩散层三维微孔隙结构,严格考察凝固模型中液态水、固体冰和燃料

电池用碳纤维的热物理参数,首次采用基于格子 Boltzmann 方法的液固相变模型研究了燃料电池气体扩散内液态水的结冰过程,从介观角度加深对燃料电池多孔介质内结冰机理的理解.

1 Boltzmann 模型

1.1 速度场格子 Boltzmann 模型

目前,基于格子 Boltzmann 方法的相变模型主要有相场法和焓方法.本文采用 Huang 学者^[18-19]提出的固液相变总焓格子 Boltzmann 方法,该方法可以高效处理非线性潜热源项,避免焓值迭代计算和线性方程组求解,且可以实现相界面处变热物性的处理.由于结冰为相变问题,计算区域涉及液相和固相,需特殊处理以实现固相速度无滑移条件.网格点处的固相率实质上为单元内的平均固相率,因此, Huang 学者提出了体积格子 Boltzmann 格式处理固相速度无滑移条件.鉴于 LB 方程的多松弛时间 (MRT) 处理可以使用多个松弛时间参数,具备多个调节参数,在数值稳定性和基本物理原理等方面具有明显优势,本研究中对于速度场和温度场,都采用 MRT 形式.

首先,未考虑固相效应的临时速度分布函数 f_i^* 的 MRTLB 方程为

$$f_i^*(\mathbf{x} + \mathbf{e}_i \delta_t, t + \delta_t) = f_i(\mathbf{x}, t) - \mathbf{A}_{ij} [f_j(\mathbf{x}, t) - f_j^{\text{eq}}(\mathbf{x}, t)] + \left(\delta_{ij} - \frac{\mathbf{A}_{ij}}{2} \right) \delta_t F_{ij}(\mathbf{x}, t) \quad (1)$$

式中: $f_i(\mathbf{x}, t)$ 为对应地点 \mathbf{x} 处和时间 t 的速度分布函数; \mathbf{e}_i 为离散速度; δ_t 为格子时间步长; \mathbf{A}_{ij} 为碰撞矩阵; $f_j^{\text{eq}}(\mathbf{x}, t)$ 为当前时空下平衡态分布函数; $F_{ij}(\mathbf{x}, t)$ 为外力项; δ_{ij} 为克罗内克符号.

格子 Boltzmann 方程一般分为碰撞过程和迁移过程.在计算过程中,碰撞步在矩空间执行,迁移步在速度空间执行.碰撞步在矩空间的表达式为

$$\bar{\mathbf{m}}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{m}(\mathbf{x}, t) - \mathbf{S} [\mathbf{m}(\mathbf{x}, t) - \mathbf{m}^{\text{eq}}(\mathbf{x}, t)] + \delta_t \left(\mathbf{I} - \frac{\mathbf{S}}{2} \right) \mathbf{F}_m(\mathbf{x}, t) \quad (2)$$

式中: $\mathbf{m}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{M} f(\mathbf{x}, t) = \mathbf{M} [f_i(\mathbf{x}, t)]^T$ 为速度分布函数矩; $\bar{\mathbf{m}}(\mathbf{x}, t)$ 为碰撞步执行以后的矩,在此基础上通过式 $[f_i(\mathbf{x}, t)]^T = \mathbf{M}^{-1} \bar{\mathbf{m}}(\mathbf{x}, t)$ 计算得到碰撞步执行以后的速度分布函数; \mathbf{S} 为矩空间对应的松弛矩阵; \mathbf{M} 为变换矩阵; $\mathbf{m}^{\text{eq}}(\mathbf{x}, t)$ 为平衡态矩函数; $\mathbf{F}_m(\mathbf{x}, t)$ 为矩空间的离散作用力.变换矩阵和松弛矩阵的表达式分别如下:

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ -4 & -1 & -1 & -1 & -1 & 2 & 2 & 2 & 2 \\ 4 & -2 & -2 & -2 & -2 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 0 & -2 & 0 & 2 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 2 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & -1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & -1 \end{pmatrix} \quad (3)$$

$$\mathbf{S} = \text{diag}(s_0, s_e, s_\epsilon, s_j, s_q, s_p, s_p) \quad (4)$$

迁移步在速度空间下的表达式为

$$f_i(\mathbf{x} + \mathbf{e}_i \delta_t, t + \delta_t) = \bar{f}_i(\mathbf{x}, t) \quad (5)$$

平衡态矩函数 $\mathbf{m}^{\text{eq}}(\mathbf{x}, t)$ 为

$$\mathbf{m}^{\text{eq}} = \left(\rho, -2\rho + 3\frac{\mathbf{u}^2}{c^2}, \rho - 3\rho_0\frac{\mathbf{u}^2}{c^2}, \rho_0\frac{u_x}{c}, -\rho_0\frac{u_x}{c}, \right. \\ \left. \rho_0\frac{u_y}{c}, -\rho_0\frac{u_y}{c}, \rho_0\frac{u_x^2 - u_y^2}{c^2}, \rho_0\frac{u_x u_y}{c^2} \right)^T \quad (6)$$

式中: ρ_0 为参考密度; c 为格子速度, $c = \delta_x / \delta_t$, δ_x 为格子单位长度; \mathbf{u} 为速度矢量. 矩空间的离散作用力项为

$$\mathbf{F}_m(\mathbf{x}, t) = \left(0, 6\frac{\mathbf{F} \cdot \mathbf{u}}{c^2}, -6\frac{\mathbf{F} \cdot \mathbf{u}}{c^2}, \frac{F_x}{c}, -\frac{F_x}{c}, \frac{F_y}{c}, \right. \\ \left. -\frac{F_y}{c}, 2\frac{F_x u_x - F_y u_y}{c^2}, \frac{F_x u_x + F_y u_y}{c^2} \right)^T \quad (7)$$

固相的出现不影响任意格点处的质量守恒关系, 格点处的宏观密度根据临时速度分布函数计算, 表达式为

$$\rho = \sum_{i=0}^8 f_i^* \quad (8)$$

由于固相不运动, 假设介观尺度下固相对应的速度分布函数一直处于平衡状态, 固相使得临时速度分布函数中固相对应的部分趋于平衡态. 因此, 格点处速度分布函数表示为

$$f_i = (1 - f_s) f_i^* + f_s f_i^{\text{eq}}(\rho, \mathbf{u}_s) \quad (9)$$

式中: f_s 为固相率; \mathbf{u}_s 为固相速率.

根据速度分布函数计算宏观速度, 即:

$$\rho_0 \mathbf{u} = \sum_{i=0}^8 \mathbf{e}_i f_i + \frac{\delta_t}{2} \mathbf{F} \quad (10)$$

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} \sigma_0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_e & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_\epsilon & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sigma_j & (\sigma_j/2 - 1)\sigma_q & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sigma_q & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sigma_j & (\sigma_j/2 - 1)\sigma_q & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sigma_q & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sigma_e & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (16)$$

格子 Boltzmann 方程可以通过 Chapman-Enskog 多尺度分析推导出宏观方程. 速度分布函数的格子 Boltzmann 方程对应的二阶近似宏观方程为

$$\partial_t \rho + \nabla \cdot (\rho_0 \mathbf{u}) = 0 \quad (11)$$

$$\partial_t (\rho_0 \mathbf{u}) + \nabla \cdot (\rho_0 \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\nabla p + \mathbf{F} + \nabla \cdot [\rho_0 \nu (\nabla \mathbf{u} + \mathbf{u} \nabla)] + \nabla \cdot [\rho_0 (\zeta - \nu) \nabla \cdot \mathbf{u}] \quad (12)$$

式中: 压力 $p = \rho c^2 / 3$; 运动粘度 $\nu = c^2 \delta_t (s_p^{-1} - 0.5) / 3$; 体积粘度 $\zeta = c^2 \delta_t (s_e^{-1} - 0.5) / 3$.

1.2 总焓格子 Boltzmann 模型

在 Jiaung 等^[20-21]的固液相变 LB 模型中, 潜热源项以离散源项的形式添加在 LB 方程中, 显式 LB 方程变为隐式, 故而需要采用焓值迭代计算或线性方程组求解, 计算量巨大. Huang 等学者^[18-19]构建了一种新的总焓 LB 模型, 总焓分布函数 $g_i(\mathbf{x}, t)$ 的 MRTLB 方程为

$$g_i(\mathbf{x} + \mathbf{e}_i \delta_t, t + \delta_t) = g_i(\mathbf{x}, t) - \mathbf{A}_{ij} [g_j(\mathbf{x}, t) - g_j^{\text{eq}}(\mathbf{x}, t)] \quad (13)$$

与速度分布函数的计算过程类似, 总焓分布函数的碰撞步亦在矩空间进行, 迁移步亦在速度空间进行, 即:

$$\bar{\mathbf{n}}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{n}(\mathbf{x}, t) - \mathbf{R}[\mathbf{n}(\mathbf{x}, t) - \mathbf{n}^{\text{eq}}(\mathbf{x}, t)] \quad (14)$$

$$g_i(\mathbf{x} + \mathbf{e}_i \delta_t, t + \delta_t) = \bar{g}_i(\mathbf{x}, t) \quad (15)$$

式中: $\mathbf{n}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{M} \mathbf{g}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{M} [g_i(\mathbf{x}, t)]^T$ 为总焓分布函数的矩; $\bar{\mathbf{n}}(\mathbf{x}, t)$ 为碰撞步执行以后的矩, 在此基础上通过式 $[\bar{g}_i(\mathbf{x}, t)]^T = \mathbf{M}^{-1} \bar{\mathbf{n}}(\mathbf{x}, t)$ 计算得到碰撞步执行以后的速度分布函数, \mathbf{R} 为矩空间对应的松弛矩阵. 为了消除二阶近似宏观方程中的偏差项, 矩空间的松弛矩阵改进为^[16]

总焓平衡态矩函数 $\mathbf{n}^{\text{eq}}(\mathbf{x}, t)$ 和参考比热容 $C_{p, \text{ref}}$ 、总焓 H 、温度 T 和比热容 C_p 有关, 表达式为

$$\mathbf{n}^{\text{eq}} = (H, -4H + 2C_{p, \text{ref}} T, 4H - 2C_{p, \text{ref}} T, C_p T \frac{u_x}{c}, -C_p T \frac{u_x}{c}, C_p T \frac{u_y}{c}, -C_p T \frac{u_y}{c}, 0, 0)^T \quad (17)$$

与之对应的总焓平衡态分布函数为

$$g_i^{\text{eq}} = \begin{cases} H - \frac{4}{9} C_{p, \text{ref}} T, & i=0 \\ \frac{1}{18} C_{p, \text{ref}} T + \frac{1}{3} C_p T \frac{e_i \cdot \mathbf{u}}{c^2}, & i=1, 2, 3, 4 \\ \frac{1}{18} C_{p, \text{ref}} T + \frac{1}{12} C_p T \frac{e_i \cdot \mathbf{u}}{c^2}, & i=5, 6, 7, 8 \end{cases} \quad (18)$$

总焓 H 的计算式为

$$H = \sum_{i=0}^8 g_i \quad (19)$$

温度 T 和固相率 f_s 由总焓 H 确定, 即:

$$T = \begin{cases} T_s - \frac{H_s - H}{C_{p, s}}, & H \leq H_s \\ \frac{H_1 - H}{H_1 - H_s} T_s + \frac{H - H_s}{H_1 - H_s} T_1, & H_s < H \leq H_1 \\ T_1 + \frac{H - H_1}{C_{p, l}}, & H \geq H_1 \end{cases} \quad (20)$$

$$f_s = \begin{cases} 1, & H \leq H_s \\ \frac{H_1 - H}{H_1 - H_s}, & H_s < H \leq H_1 \\ 0, & H \geq H_1 \end{cases} \quad (21)$$

式(20)~(21)中: H_s 、 H_1 分别为固态和液态的总焓。

与速度分布函数类似, 总焓 MRT LB 模型亦可以通过 Chapman-Enskog 分析推出宏观方程, 即:

$$\partial_t H + \nabla \cdot (C_p T \mathbf{u}) = \nabla \cdot \left[\frac{C_{p, \text{ref}}}{3} \left(\frac{1}{\sigma_j} - \frac{1}{2} \right) \nabla T \right] \quad (22)$$

宏观热扩散系数为

$$\lambda / (\rho_0 C_{p, \text{ref}}) = c^2 \delta_t (\sigma_j^{-1} - 0.5) / 3 \quad (23)$$

1.3 边界条件

边界条件在数值模拟研究中至关重要。由于格点处的物理量通常代表网格单元内的平均值, 基于半步长反弹思想, 本文对速度无滑移边界条件和温度边界条件分别采用半步长反弹格式^[22-23]和镜像半步长反弹格式^[24-25]处理。如图 1 所示, 壁面格点 \mathbf{x}_w 离边界网格点 \mathbf{x}_b 半个网格步长, 为 $\delta_x/2$, 以图 1 中左边边界网格点 \mathbf{x}_b 为例, 第 5 方向的未知速度分布函数 $f_i(\mathbf{x}_b, t + \delta_t)$ 和未知总焓分布函数 $g_i(\mathbf{x}_b, t + \delta_t)$ 可以表示为

$$f_i(\mathbf{x}_b, t + \delta_t) = \bar{f}_i(\mathbf{x}_b, t) \quad (24)$$

$$g_i(\mathbf{x}_b, t + \delta_t) = -\bar{g}_i(\mathbf{x}_b, t) + g_i^{\text{eq}}(\mathbf{x}_w, t) + g_i^{\text{eq}}(\mathbf{x}_w, t) \quad (25)$$

式中: \bar{i} 代表离散速度方向 i 和 i 相反, \bar{i} 代表离散速度方向 i 和 i 关于壁面镜像对称。式(25)为恒温边界条件, 绝热边界条件表示为

$$g_i(\mathbf{x}_b, t + \delta_t) = -\bar{g}_i(\mathbf{x}_b, t) \quad (26)$$

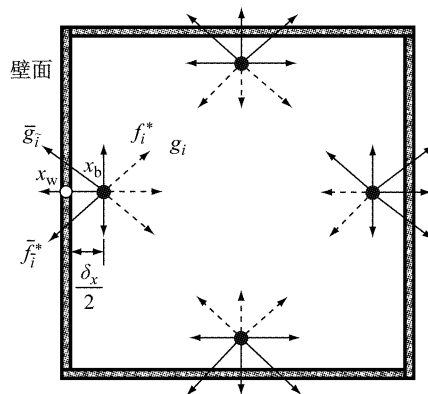


图 1 边界条件处理示意图

Fig. 1 Schematic of boundary condition treatment

2 燃料电池用多孔介质重构

对于多孔介质微观结构的重构主要有两种方法: 基于“图像”的重构方法和基于“随机”的重构方法^[26]。前者通常采用激光扫描显微镜和 X 射线断层摄影术等方法对多孔介质材料进行扫描, 通过对扫描得到的二维图像进行计算机处理后得到微观结构, 该方法基于实际材料, 结构较为真实, 但成本较高, 受图像处理技术的限制; 后者采用计算机的随机数字发生器生成材料典型的位置和方向特征, 并提前设定规则来生成材料结构, 该方法基于计算机, 成本低, 速度快, 虽只能接近真实材料的微观孔隙结构, 但对于目前的研究已足够。以下将介绍本文研究中气体扩散层微孔隙结构的重构方法及过程。

在孔隙尺度下, 多孔介质可以看成由无数根半径相同的碳纤维杂乱无章的平铺层叠起来的。因此, 在几何上可以简化为: 无数根圆柱体重叠相交; 圆柱体可以通过它的轴线方向向量 $\mathbf{u} = (u_1, u_2, u_3)$ 、轴线通过的一点 $P_0(x_0, y_0, z_0)$ 和圆柱体半径 r 唯一确定, 如图 2 所示; 任意一根圆柱体可以定义为距离圆柱体轴线距离不大于圆柱体半径 r 的所有点的集合 $P(x, y, z)$; 圆柱体内所有点的集合占据空间总体积比例为 1 与孔隙率 ϵ 的差值。

为了简化多孔介质孔隙结构的构建模型, 作以下假设: ① 碳纤维呈笔直圆柱体形状; ② 所有碳纤维半径完全相同; ③ 碳纤维存在重叠交叉的可能。图 3 为本文多孔介质随机重构方法流程图。首先需要给出多孔介质的目标孔隙率 ϵ 、纤维半径 r 、各项同

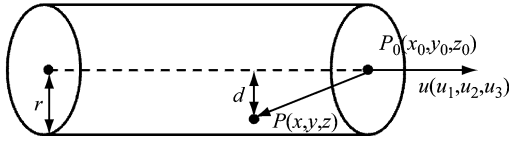


图 2 PEMFC 碳纤维圆柱体模型

Fig. 2 Cylindrical model for carbon fiber in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)

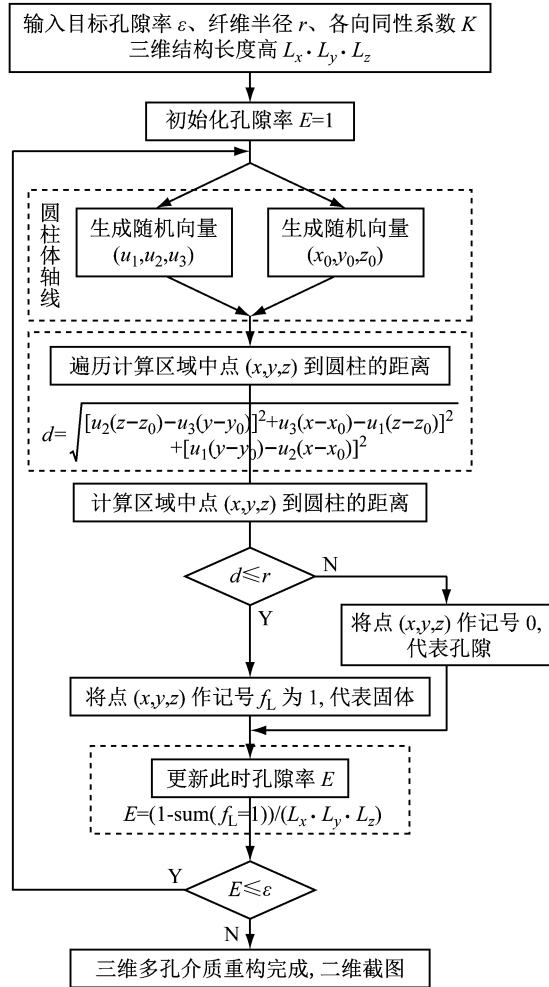


图 3 随机重构气体扩散层(GDL)微孔隙结构算法流程图

Fig. 3 Flowchart of stochastic reconstruction algorithm for gas diffusion layer (GDL) micro-porous structure

性系数 K 和三维结构的长宽高 $L_x \cdot L_y \cdot L_z$, 并且初始化孔隙率 $E=1$. 然后, 利用 Matlab 中的随机函数

$$d = \sqrt{[u_2(z-z_0) - u_3(y-y_0)]^2 + [u_3(x-x_0) - u_1(z-z_0)]^2 + [u_1(y-y_0) - u_2(x-x_0)]^2} \quad (29)$$

本文取碳纤维半径 $r=3.5 \mu\text{m}$, 目标孔隙率分别为 0.5、0.6、0.7、0.8 和 0.9, 各向同性系数 $K=0.8$, 三维尺寸 $L_x \cdot L_y \cdot L_z=200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$, 模型比例为 1 个网格长度代表 $1 \mu\text{m}$. 图 5 为对应孔隙率分别为 0.6 的气体扩散层微孔隙三维结构视觉图, 本文研究的二维气体扩散层为 x 方向 1/2

rand 随机生成圆柱体轴线的方向向量和通过轴线的的一个点坐标, 过程如下:

微尺度下碳纤维的重叠层交并不是均匀分布和各向同性的, 多孔介质材料的各向异性可以看成制造过程中对材料施加外部压力导致的. 如图 4 所示, 各向同性系数 K 可以定位为碳纤维最终厚度与初始厚度的比值, $K=1$ 代表完全各向同性, 即最终厚度等于初始厚度. 各向同性系数表达式为

$$K = \frac{\cos \theta}{\cos \theta'} \quad (27)$$

在各向同性系数已知情况下, 方向角度可从式 (28) 得到:

$$\theta = \cos^{-1}(K \cos \theta') \quad (28)$$

式中: θ' 为初始碳纤维的方向角度, 可由 Matlab 的 rand 函数给出; θ 为碳纤维压缩后方向角度.

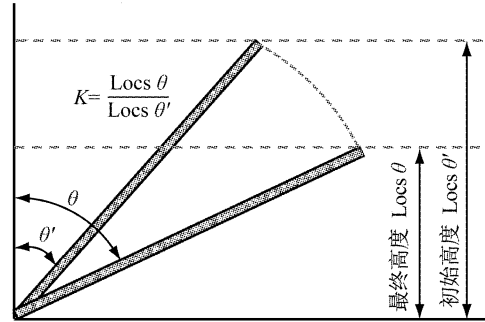


图 4 压缩对碳纤维方向角的影响

Fig. 4 Effect of compression on orientation angle of carbon fiber

根据方向角度得出方向向量 (u_1, u_2, u_3) , 再通过圆柱体轴线的正交基准法向矢量和随机数 rand 函数, 得到通过轴线的随机点 (x_0, y_0, z_0) . 在圆柱体方向向量、通过轴线的随机点以及碳纤维半径都确定后, 通过 while 循环函数对三维空间中所有点遍历并判断当前点距离圆柱体轴线的距离是否小于碳纤维半径 r , 小于作记号 $f=1$, 否则作记号 $f=0$, 当前点距离圆柱轴线的距离公式见式 (16). 每生成一个圆柱体后, 须判断当前孔隙率值, 若 $E > \epsilon$, 继续执行生成方向向量和随机点, 反之, 程序停止.

3 液固相变格子 Boltzmann 模型验证

为了验证本文基于格子 Boltzmann 方法的燃料电池 GDL 内结冰模型的精确性和有效性, 针对液、

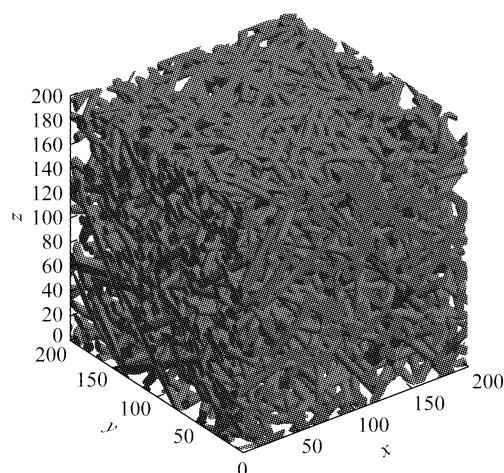


图 5 孔隙率 0.6 气体扩散层微孔隙三维结构视图

Fig.5 Three-dimensional microporous structure view of gas diffusion layer with porosity 0.6

固和多孔介质三种材料的不同热物理参数进行了一维半无限大空间凝固热传导、二维直角区域凝固和二维介质方腔凝固的数值试验,严格选取对应真实燃料电池 GDL 层内碳纤维、液态水和固体冰的热物理参数.注意,如没有特殊声明,本文涉及的数值皆为格子单位.

为了验证本文的凝固模型可以处理液固相变分界面两侧不同热物理参数问题,即液态水比热容 C_{pl} 和冰比热容 C_{ps} 、液态水导热系数 λ_l 和冰 λ_s 不相同,进行了一维半无限大凝固热传导数值实验.如图 6 所示,一维半无限大空间初始状态下充满温度 $T_i=1$ 的液态,零时刻左侧壁面温度 T_b 骤降至 0,液固分界线上的温度维持在 $T_m=0.5$,液固分界线从左往右逐渐移动.相关参数设置如下: $C_{pl}=1.0$, $C_{ps}=2.0$, $S_s=0.004$, $S_l=0.008$, $\lambda_l=0.15$, $\lambda_s=0.6$,其中液态水和冰 Stefan 数分别为 $S_l=C_{pl}(T_i-T_m)/L$, $S_s=C_{ps}(T_m-T_b)/L$.注意,本文所有的数值模拟均采用 $dx=dt=1$,松弛因子设置为 $\sigma_0=1.0$, $\sigma_0=1/\tau_g$, $\sigma_\epsilon=\sigma_e$, $\sigma_q=\sigma_j$.图 6b 为对应不同时刻下的温度 θ 随坐标 x 变化情况,LBM 解和解析解^[27]吻合良好.

为了验证模型的使用适用于二维问题,进行了二维直角区域凝固数值试验.计算域和温度边界条件如图 7 所示.初始状态下,方腔内充满温度 $T_i=0.3$ 的液体,零时刻开始,方腔的左壁面和下壁面温度骤降至 $T_b=-1.0$,方腔的上壁面和右壁面保持绝热状态,相关参数设置如下: $C_{pl}=C_{ps}=1.0$, $S_l=S_s=C_{pl}(T_m-T_b)/L=4.0$, $\lambda_l=\lambda_s=1.0$.与 Lin 等的解析解^[27]对比发现, $F_0=0.25$ 时刻的等温线和液固

界面线吻合良好.

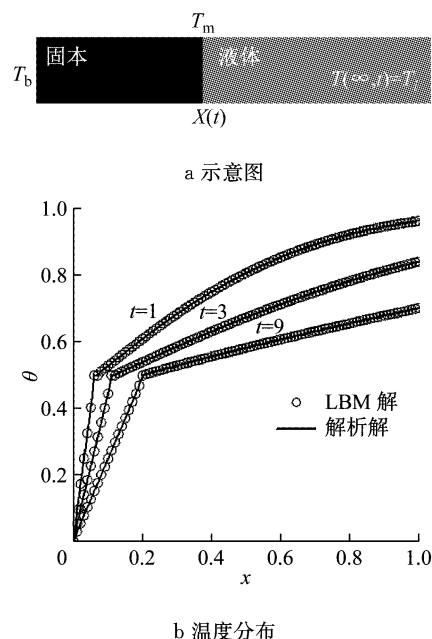


图 6 一维半无限大空间凝固热传导数值实验

Fig.6 Temperature distribution for one-dimensional solidification test of half-space

为了验证本文模型适用于研究多孔介质方腔,进行了二维介质方腔凝固的数值试验.注意,由于引入了多孔介质,式(17)和式(18)中参考比热容 $C_{p,ref}$ 定义为^[28]:

$$C_{p,ref} = 3C_{ps}C_{pl}C_{pp}/(C_{ps}C_{pl} + C_{pl}C_{pp} + C_{ps}C_{pp}) \quad (30)$$

式中: C_{pp} 多孔介质比热容.

如图 8a 所示,在矩形方腔中心有一块矩形形状的介质,初始状态下,方腔内部充满温度为 $T_i=1.0$ 的液相,方腔四周温度边界条件和二维直角区域凝固数值试验中相同.LBM 数值模拟的相关参数设置如下: $C_{pl}=C_{ps}=1.0$, $S_l=S_s=C_{pl}(T_m-T_b)/L=0.251$, $\lambda_l=\lambda_s=0.575$, $T_m=0.5$.Fluent 数值模拟的相关参数设置如下: $C_{pl}^{phy}=C_{ps}^{phy}=4182 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\lambda_l^{phy}=\lambda_s^{phy}=2.3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $S_l=S_s=0.251$.注意,由于 Fluent 相变模拟研究中,水的热物理参数液态和固态相同,为了简化处理,该数值试验部分假设液相和固相的热物理参数相同.图 8a 为多孔介质方腔数值试验示意图,中间的黑色矩形区域为介质,初始状态下介质外充满液相,在左侧壁和下侧壁受低温影响下,液固分界线从左下逐渐往右上移动.图 8b 为在 $F_0=0.01$ 时刻的液固分界线,可以发现,LBM 结果和 Fluent 结果吻合良好,说明本文模型可以准确地预测多孔介质中液态水、固体冰和碳纤维不同热物理参数条件下的凝固现象.

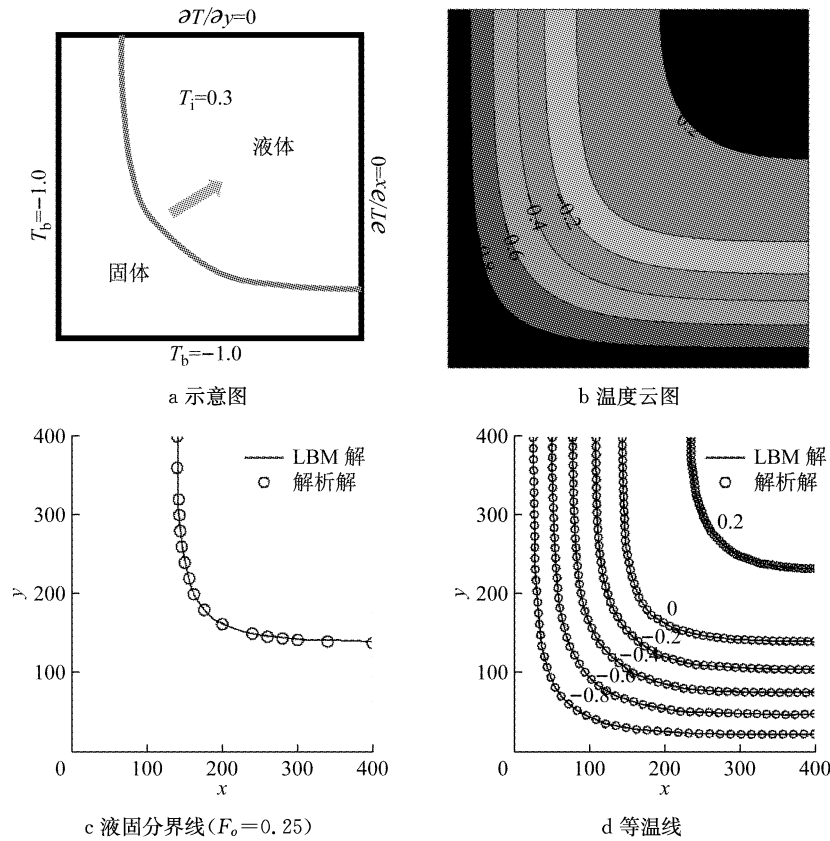


图 7 二维直角区域凝固数值试验

Fig. 7 Two-dimensional solidification in semi-infinite corner

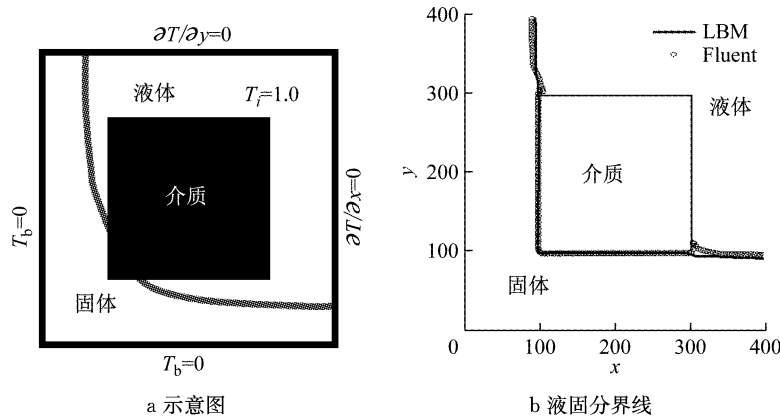


图 8 多孔介质方腔数值试验示意图和液固分界线

Fig. 8 Schematic of solidification numerical experiment of cavity with porous and liquid-solid interface at $F_0 = 0.01$

4 结果分析

首先,介绍格子单位和物理单位之间的换算关系.在本文的凝固相变模型中,Stefan 数、量纲一温度 θ 和 Fourier 数 F_0 的定义见式(31):

$$S_l = \frac{C_{pl}(T_i - T_m)}{L} \quad (31a)$$

$$\theta = \frac{(T - T_b)}{(T_i - T_b)} \quad (31b)$$

$$F_0 = \frac{\alpha t}{L^2} \quad (31c)$$

式中: α 为导热系数; t 为时间.

以量纲一温度 θ 和 Fourier 数 F_0 为例,说明格子单位和物理单位之间的换算过程,注意,以下表达式中的上标 phy 表示物理单位,不加上标为格子单位.本文研究初始温度 $T_i^{\text{phy}} = 20^\circ\text{C}$ 的液态水在 GDL 内的结冰过程,冰点 $T_m^{\text{phy}} = 0^\circ\text{C}$,外界低温 $T_b^{\text{phy}} = -20^\circ\text{C}$,因此,根据式(31)中量纲一温度 θ 的表达式计算有初始温度 $\theta_i = 1, \theta_b = 0, \theta_m = 0.5$.此外,本文选

取二维 GDL 的长 \times 宽为 $200\ \mu\text{m}\times 200\ \mu\text{m}$, 取 $1\ \mu\text{m}=1\ \text{lu}$, 即 1 个格子单位长度等于 $1\ \mu\text{m}$. 根据 $F_0^{\text{phy}}=\alpha^{\text{phy}}t^{\text{phy}}/(L^{\text{phy}})^2=F_0=\alpha t/L^2$ 可以得, 实际时间 $t^{\text{phy}}=\alpha t(L^{\text{phy}})^2/(\alpha^{\text{phy}}(L)^2)$, 由于在格子 Boltzmann 相变研究领域, 多数研究采用 F_0 来间接表征时间进度, 后续讨论亦采用该方法. 表 1 为本文研究中碳纤维和液态水(冰)的热物理参数(LU 代表格子单位, PU 代表物理单位), 其中碳纤维的热物理参数取自相关燃料电池三维宏观模拟的文献[5].

表 1 碳纤维、液态水和冰热物理参数

Tab.1 Thermophysical properties of carbon fiber, liquid water and ice

参数	碳纤维		水	
	LU	PU	LU	PU
密度	1	$1\ 000\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	1	$1\ 000\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
导热系数	0.025	1	$\lambda_s=0.015$	0.6
		$(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\lambda_l=0.057\ 5$	2.3
比热容	1.571	3 300	$C_{ps}=1.0$	2 100
		$(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$C_{pl}=2.0$	4 200
潜热值			2	$(3.35\times 105)\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$

在本文中, 冰体积分分数定义为孔隙内冰体积占据多孔介质中孔隙体积百分比. 图 9 表示不同孔隙率气体扩散层内结冰过程中冰体积分分数随量纲一时间 F_0 的变化关系. 从图中可以看出, 在冰体积分分数小于 0.1 时, 冰体积分分数和量纲一时间 F_0 呈现斜率较大的线性关系, 大于 0.1 时, 呈现斜率较低的线性关系. 孔隙率越大, 初始状态液态水体积分数越大, 相同条件下完全结冰所用时间越长.

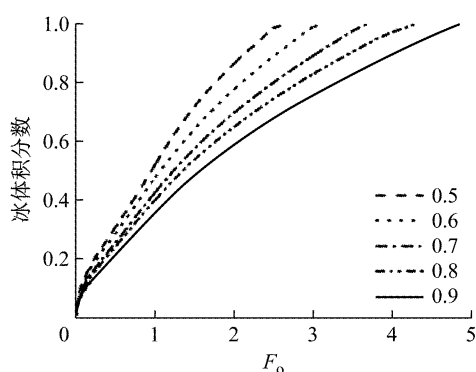
图 9 不同孔隙率气体扩散层内结冰过程中冰体积分分数与 F_0 变化关系Fig.9 Variation of ice volume fraction with F_0 in GDL with different porosity

图 10 为对应孔隙率 0.6 的气体扩散层方腔内 50 % 高度处自左侧壁向右侧壁的温度分布随时间变化情况, 初始状态即 $F_0<0$ 时, 自左至右温度都为 $\theta=1$, $F_0=0$ 时, 左侧壁温度骤降至 $\theta=0$. 温度分布 θ

在不同时刻和不同区域表现出不同的变化趋势, 比如当 $F_0=0.01$ 时, 在 $\theta<0.5$ 时为固相, 且温度和位置呈现线性变化趋势, $\theta>0.5$ 时为液相, 温度 $\theta<1$ 时表现出抛物线形状; $F_0=0.72$ 时, $\theta<0.5$ 和 $\theta>0.5$ 区域温度都呈现线性变化趋势. 此外, 还可以发现, 当某一时刻下的液相温度接近 $\theta=0.5$ 时, 液固分界线右移速度放慢, 原因是温度梯度较小, 热传导放缓.

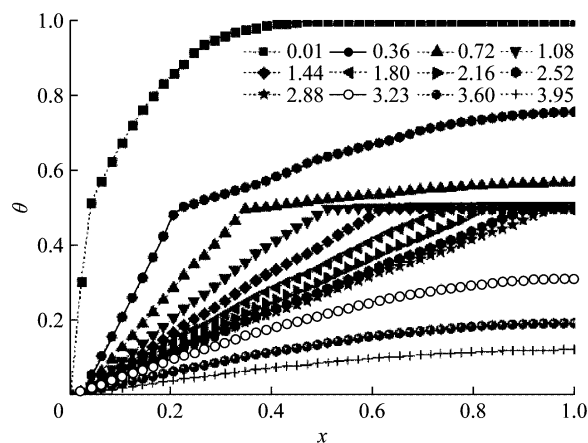


图 10 孔隙率为 0.6 气体扩散层结冰过程中方腔 1/2 高度处温度分布随时间变化情况

Fig.10 Variation of dimensionless temperature θ with time in 1/2 height for gas diffusion layer with porosity 0.6

对于均匀充满一种流体的方腔, 在其左侧壁受低温热传导过程中, 根据传热学原理, 等温线应是垂直分布的. 图 11 为孔隙率 0.6 的 GDL 中在 $F_0=0.72$ 时刻的温度分布和液固分界线分布. 由于相变温度 $\theta=0.5$, 对应等温线中 $\theta=0.5$ 处为液固分界点. 对于等温线 $\theta=0.5$ 左侧的固体区域来说, 由于碳纤维的导热系数大于固体冰的导热系数, 导致碳纤维处的等温线比其他区域往右偏移, 因此, 对应等温线 $\theta=0.5$ 是凹凸不平的. 图 11b 为液固分界线示意图, 分界线左侧为结冰区域, 右侧为未结冰区域.

通过计算不同孔隙率的气体扩散层方腔内液态水结冰过程可以发现, 对应气体扩散层孔隙率分别为 0.5、0.6、0.7、0.8 和 0.9 时, 完全结冰所用量纲一时间 F_0 分别为 2.67、3.11、3.68、4.31 和 4.84. 孔隙率越大, GDL 完全结冰所用时间越久, 因为孔隙率越大, 液态水含量越多. 此外, 液固分界线基本呈现竖直状态并伴随凹凸不平现象逐渐从左向右移动.

自然对流是自然界中较为普遍的一种物理现象. 由于流体内部存在温差, 使得各部分流体的密度

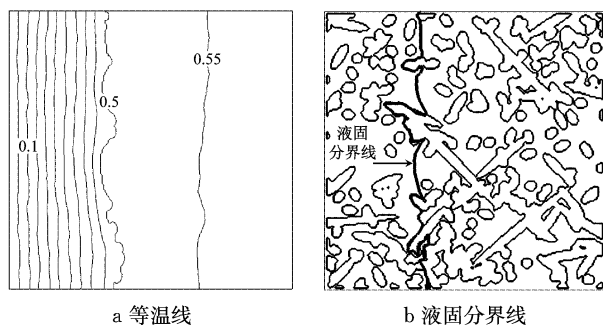


图 11 孔隙率为 0.6 的气体扩散层在 $F_0 = 0.72$ 的等温线和结冰情况

Fig. 11 Isothermal curve and liquid-solid interface at $F_0 = 0.72$ for gas diffusion layer with porosity 0.6

不同,温度较高的流体密度小会上浮,温度低的流体密度大会下沉,引起流体内的自然对流现象,自然对流现象在受热融化的相变问题中较为明显且研究较多.为了研究自然对流现象在燃料电池气体扩散层受凝固问题中的影响,本文对孔隙率从 0.5~0.9 气体扩散层方腔的左侧受凝固过程进行了研究.

研究发现,对应气体扩散层的孔隙率分别为 0.5、0.6、0.7、0.8 和 0.9,有自然对流情况下的结冰时间比无自然对流时分别减少 0、0、0.001、0.001 和 0.007.原因是 GDL 孔隙率越大,未被碳纤维封闭的液相区域越大,自然对流现象也越明显.图 12 为对应孔隙率为 0.6 和 0.36 时刻的自然对流现象,箭头所指粗实线为液固分界线,带箭头细实线为流线.显然,流线主要集中在孔隙较大且密集的区域.

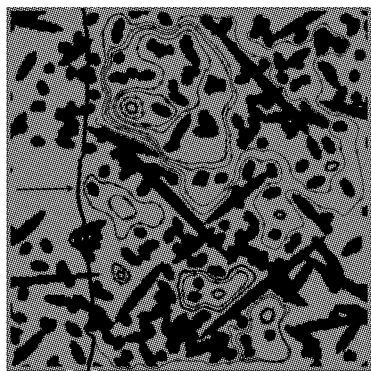


图 12 孔隙率为 0.6 气体扩散层内结冰过程中在 $F_0 = 0.36$ 时刻的自然对流现象

Fig. 12 Natural convection phenomenon at $F_0 = 0.36$ for gas diffusion layer with porosity 0.6

5 结论

基于介观模拟尺度的格子 Boltzmann 方法,首次建立了孔隙尺度下燃料电池气体扩散层内液态水

凝固模型,对孔隙率分别为 0.5、0.6、0.7、0.8 和 0.9 的二维 $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ 气体扩散层内微孔隙结构中液态水结冰过程进行数值模拟研究.主要成果如下:

(1) 引入格子 Boltzmann 方法到燃料电池用气体扩散层内液态水结冰问题研究中,并且通过一维半无限大空间凝固热传导、二维直角区域凝固和二维介质方腔凝固三组数值试验验证了本文模型可以精确处理碳纤维、液态水和冰三种物质不同热物理参数的问题.

(2) 对应孔隙率分别为 0.5、0.6、0.7、0.8 和 0.9 时,气体扩散层孔中液态水完全结冰所用时间 F_0 分别为 2.67、3.11、3.68、4.31 和 4.84.气体扩散层孔隙率越大,完全结冰所用时间越多.

(3) 对应孔隙率分别为 0.5、0.6、0.7、0.8 和 0.9 时,有自然对流情况下的结冰时间 F_0 比无自然对流时分别减少 0、0、0.001、0.001 和 0.007.在燃料电池气体扩散层微孔隙内液态水结冰过程中,自然对流现象对结冰时间影响较小.

参考文献:

- [1] DAFALLA A M, JIANG F M. Stresses and their impacts on proton exchange membrane fuel cells: a review [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43 (4): 2327.
- [2] 许澎,高源,许思传. 质子交换膜燃料电池停机后吹扫仿真 [J]. 同济大学学报(自然科学版), 2017, 45(12): 1873. XU Peng, GAO Yuan, XU Sichuan. Numerical simulation on gas purge after shutdown in proton exchange membrane fuel cell [J]. Journal of Tongji University (Natural Science), 2017, 45(12): 1873.
- [3] LUO Y Q, JIAO K. Cold start analysis of proton exchange membrane fuel cell [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2018, 64: 29.
- [4] YAO L, PENG J, ZHANG J B, et al. Numerical investigation of cold-start behavior of polymer electrolyte fuel cells in the presence of super-cooled water [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(32): 15505
- [5] JIAO K, LI X. Three-dimensional multiphase modeling of cold start processes in polymer electrolyte membrane fuel cells [J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(27): 6876.
- [6] LUO Y, GUO Q, DU Q, et al. Analysis of cold start processes in proton exchange membrane fuel cell stacks [J]. Journal of Power Sources, 2013, 224(15): 99.
- [7] 许澎,许思传,郭鑫,等. 一种质子交换膜燃料电池冷启动分层数值模型 [J]. 同济大学学报(自然科学版), 2019, 47(1): 104. XU Peng, XU Sichuan, GUO Xin, et al. A layered numerical model for cold start in proton exchange membrane fuel cell [J].

- Journal of Tongji University (Natural Science), 2017, 47 (1): 104.
- [8] 郭照立, 郑楚光. 格子 Boltzmann 方法的原理及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- GUO Zhaoli, ZHENG Chuguang. Theory and applications of Lattice Boltzmann method[M]. Beijing: Science Press, 2009.
- [9] CHEN L, LUAN H B, HE Y L, *et al.* Pore-scale flow and mass transport in gas diffusion layer of proton exchange membrane fuel cell with interdigitated flow fields [J]. International Journal of Thermal Sciences, 2012, 51: 132.
- [10] MOLAEIMANESH G R, GOOGARCHIN H S, MOQADDAM A Q. Lattice Boltzmann simulation of proton exchange membrane fuel cells-A review on opportunities and challenges [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41 (47): 22221.
- [11] GAO D, TIAN F B, CHEN Z, *et al.* An improved lattice Boltzmann method for solid-liquid phase change in porous media under local thermal non-equilibrium conditions [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2017, 110: 58.
- [12] GAO D Y, CHEN Z Q. Lattice Boltzmann simulation of natural convection dominated melting in a rectangular cavity filled with porous media [J]. International Journal of Thermal Sciences, 2011, 50(4): 493.
- [13] LIU Q, HE Y L. Double multiple-relaxation-time lattice Boltzmann model for solid-liquid phase change with natural convection in porous media[J]. Physica A Statistical Mechanics and Its Applications, 2015, 438: 94.
- [14] WU W, ZHANG S, WANG S. A novel lattice Boltzmann model for the solid-liquid phase change with the convection heat transfer in the porous media[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2017, 104: 675.
- [15] 杲东彦, 陈振乾, 孙东科. 泡沫金属内相变材料融化的格子 Boltzmann 方法孔隙尺度模拟研究[J]. 工程热物理学报, 2016, 37(2): 385.
- GAO Dongyan, CHEN Zhenqian, SUN Dongke. Lattice Boltzmann simulation of melting of phase change materials in metal foams at pore scale [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2016 37(2): 385.
- [16] 王猛, 朱卫兵. 基于孔隙尺度的方腔内多孔介质融化模拟研究[J]. 哈尔滨工程大学学报, 2015, 36(6): 774.
- WANG Meng, ZHU Weibing. Simulation study for melting of porous media in a square cavity based on the pore scale[J]. Journal of Harbin Engineering University, 2015, 36(6): 774.
- [17] LI X Y, MA T, LIU J, *et al.* Pore-scale investigation of gravity effects on phase change heat transfer characteristics using lattice Boltzmann method[J]. Applied Energy, 2018, 222 (15): 92.
- [18] HUANG R, Wu H. Total enthalpy-based lattice Boltzmann method with adaptive mesh refinement for solid-liquid phase change[J]. Journal of Computational Physics, 2016, 315: 65.
- [19] HUANG R, Wu H. Phase interface effects in the total enthalpy-based lattice Boltzmann model for solid-liquid phase change[J]. Journal of Computational Physics, 2015, 294: 346.
- [20] JIAUNG W S, HO J R, KUO C P. Lattice Boltzmann method for the heat conduction problem with phase change [J]. Numerical Heat Transfer Part B Fundamentals, 2001, 39(2): 167.
- [21] ChATTERJEE D, CHAKRABORTY S. An enthalpy-based lattice Boltzmann model for diffusion dominated solid-liquid phase transformation[J], Physics Letters A, 2005, 341 (1/4): 320.
- [22] ZIEGLER D P. Boundary conditions for lattice Boltzmann simulations[J]. Journal of Statistical Physics, 1993, 71(5): 1171.
- [23] HE X Y, ZOU Q, LUO L S, *et al.* Analytical solutions for simple flows and analysis of nonslip boundary conditions for the lattice Boltzmann BGK model [J]. Journal of Statistical Physics, 1997, 87(1): 115.
- [24] KUO L S, CHEN P H. Numerical implementation of thermal boundary conditions in the lattice Boltzmann method [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2009, 52(1/2): 529.
- [25] ZHANG T, SHI B C, GUO Z L, *et al.* General bounce-back scheme for concentration boundary condition in the lattice-Boltzmann method[J]. Physical Review E, 2012, 85 (1): 016701.
- [26] 高源, 吴晓燕, 孙严博. 新型随机重构微孔隙介质模型与扩散特性[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2017, 45(1): 109.
- GAO Yuan, WU Xiaoyan, SUN Yanbo. Characterization and diffusion in reconstruction gas diffusion layer based on stochastic method[J]. Journal of Tongji University (Natural Science), 2017, 45(1): 109.
- [27] HAHN D W, OZISK M N. Heat conduction fundamentals, third edition[M]. [S.l.]: John Wiley & Sons Inc, 2012.
- [28] 黄荣宗. 固液相变的格子 Boltzmann 方法及模拟研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2017.
- HUANG Rongzong. Lattice Boltzmann method and simulation for solid-liquid phase change[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2017.