

Numerical Simulation of Micro Direct Methanol Fuel Cells Using COMSOL

Zuguang Zhao, Jun Liu, Guansheng Chen, Yibo Zeng, Tingting Wang, Hang Guo*

¹School of Physics and Mechanical & Electrical Engineering, Xiamen University, Xiamen

²Pen-Tung Sah Micro-Nano Technology Institute, Xiamen University, Xiamen

Email: *512242113@qq.com

Received: Nov. 21st, 2013; revised: Dec. 8th, 2013; accepted: Dec. 14th, 2013

Copyright © 2014 Zuguang Zhao et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited. In accordance of the Creative Commons Attribution License all Copyrights © 2014 are reserved for Hans and the owner of the intellectual property Zuguang Zhao et al. All Copyright © 2014 are guarded by law and by Hans as a guardian.

Abstract: This paper presents a study of numerical simulation and analysis of Micro Direct Methanol Fuel Cell (Micro Direct Methanol Cell, μ DMFC) by using COMSOL. The three-dimensional steady-state model is set up in which the electrochemical kinetics, chemical reactions and composition of the coupling process are taken into consideration. We analyze the transport of the internal material in battery and influence of the structure parameters of diffusion layers and catalyst layers on the performance of the battery. The results show that the thickness of diffusion layer will greatly affect the performance of the battery, and when thickness of diffusion layer is chosen as 20 - 40 μ m, better output performance of μ DMFC can be obtained.

Keywords: μ DMFC; COMSOL; Numerical Simulation; Catalytic Layer; Diffusion Layer

基于 COMSOL 的微型直接甲醇燃料电池的数值模拟

赵祖光, 刘俊, 陈观生, 曾毅波, 王婷婷, 郭航*

¹厦门大学物理与机电工程学院, 厦门

²厦门大学萨本栋微米纳米技术研究院, 厦门

Email: *512242113@qq.com

收稿日期: 2013 年 11 月 21 日; 修回日期: 2013 年 12 月 8 日; 录用日期: 2013 年 12 月 14 日

摘要: 利用 CFD 软件 COMSOL 对微型直接甲醇燃料电池(Micro Direct Methanol Fuel Cell, μ DMFC)进行模拟仿真分析, 该三维稳态模型综合考虑了电动力学、化学反应和组分传递的耦合过程, 分析了电池内部物质的传输与扩散层和催化层的结构参数对电池性能的影响。分析结果表明, 扩散层厚度对电池性能的影响很大, 选择合适的扩散厚度 20 - 40 μ m, 可以获得更好的电池输出性能。

关键词: μ DMFC; COMSOL; 数值模拟; 催化层; 扩散层

1. 引言

微型直接甲醇燃料电池(Micro Direct Methanol Fuel Cell, 简称 μ DMFC)可以大幅度减小电池尺寸, 并且能量密度高、无污染, 有望成为小型电子产品与*通讯作者。

微型传感器等的微小型化供电电源。然而, μ DMFC 的实际应用仍然需要解决许多问题, 如转化效率低、功率低、甲醇渗透等^[1]。此外, 电化学反应物质在在电池内部中的传递、电池的扩散层和催化层结构参数对性能的影响等, 都需要深入研究才能使 μ DMFC 达

到最佳工作状态^[2]。因此，对 μ DMFC 进行数值分析和模拟就显得尤为重要。

英国 Newcastle University 较早开始研究 μ DMFC 的理论模型。他们主要着重于 μ DMFC 的一维模型并首先建立气态 μ DMFC 多孔电极一维模型^[3]。美国 Pennsylvania State University 提出了全面的 μ DMFC 两相流模型。该模型包括阳极流道、阴极气体扩散层、质子交换膜、阴极气体扩散层和阴极流道，其中催化剂层被简化为气体扩散层和质子交换膜层中间的界面^[4]。近年来关于 μ DMFC 的三维分析逐渐成为研究的重点^[5-7]。本文讨论 μ DMFC 的理论模型，根据动量守恒定律、质量守恒定律以及电化学、微纳米尺度流体力学，应用 COMSOL Multiphysics 软件来进行数值模拟，研究电池内部的物质的分布，并分析扩散层和催化层结构参数对电池性能的影响。

2. 电池原理及模型

以 μ DMFC 为研究对象，其原理图如图 1 所示。甲醇水溶液从阳极流道流入，通过扩散和对流穿过阳极扩散层到达阳极催化层。在阳极催化层上甲醇被氧化，生成二氧化碳气体、电子和氢离子，其中氢离子由水分子携带穿过质子交换膜抵达阴极，与氧气在阴极侧的催化层发生电化学反应，生成水，随尾气由通道排出。而生成的二氧化碳通过电极中的微通道返回微通道，随着水溶液一起排出，电子则通过外通道经过负载抵达阴极。同时还有部分的甲醇由于渗透作用通过质子交换膜到达阴极，直接与氧气反应，生成二氧化碳。

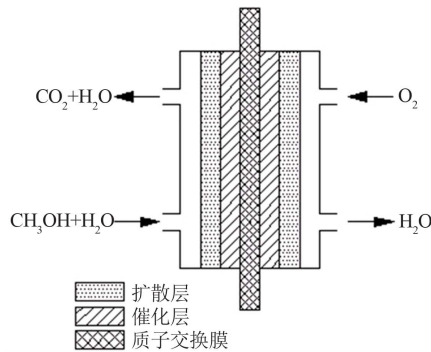
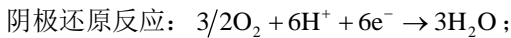
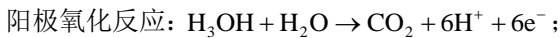
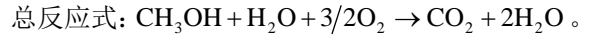


Figure 1. Cross section of μ DMFC
图 1. 微型直接甲醇燃料电池横截面图



3. 直接甲醇燃料电池的数学模型

μ DMFC 模型包括阳(阴)极流道、阳(阴)极扩散层、阳(阴)极催化层与质子交换膜，其模型计算单元如图 2 所示。在直接甲醇燃料电池内部，主要考虑在流道和多孔介质中的质量守恒方程、动量守恒方程，物质之间的能量交换和守恒。

针对本模型的稳态特征，动量守恒方程为：

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho U)}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon\rho U U) = -\varepsilon\nabla p + \nabla \cdot (\varepsilon\zeta) + \frac{\varepsilon_{dif}^2 \mu}{\kappa_{dif}} U \quad (1)$$

在扩散层 S_v 的表达式为：

$$S_u = -\frac{\varepsilon_{dif}^2 \mu}{\kappa_{dif}} U \quad (2)$$

在 μ DMFC 的阳极催化层和质子交换膜中，流体物质为液态的水、水合氢离子和阳极渗透向阴极的甲醇分子，其源项 S_v 应当为：

$$S_u = -\frac{k_{\phi,eff}}{k_{h,eff}} (-z_f c_f) F \phi_m \quad (3)$$

阴极催化层

$$S_u = -\frac{\varepsilon_{cat}^2 \mu}{k_{h,eff}} v - \frac{k_{\phi,eff}}{k_{h,eff}} (-c_{\text{H}^+}) F \phi_m \quad (4)$$

μ DMFC 的质量守恒方程为：

$$\nabla \cdot (\varepsilon\rho v) = S_{mass} \quad (5)$$

上式中的 S_{mass} 为质量源项^[8]，该变量是用来表示微型直接甲醇燃料电池内部各个部分的质量的变化。因为在 μ DMFC 中，仅仅在催化层这一部分发生电化

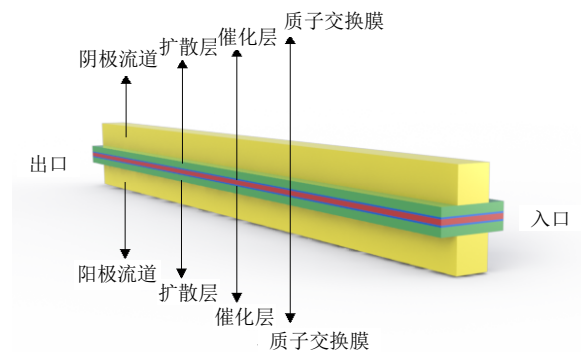


Figure 2. Computation domain of the model
图 2. 模型计算单元

反应,引起反应物质的质量变化,故质量源项 S_{mass} 也只在 μ DMFC 的催化层有值存在,在电池的其他部分,该源项为零。

阳极催化层:在该层的质量源项 S_{mass} 由水和甲醇、二氧化碳三部分组成,其表达式为

$$S_{mass,a} = S_{CH_3OH} = S_{CO_2} = S_{wa} = -\frac{1}{6F} j_a \quad (6)$$

阴极催化层:在该层的质量源项 S_{mass} 由水和氧气两部分组成,其表达式为

$$S_{mass,c} = S_{O_2} = S_{wc} = -\frac{1}{4F} (j_c + j_c^M) \quad (7)$$

3.1. 物料传质方程

在 μ DMFC 的内部,各种不同物质的化学组分在电池的不同区域根据不同的机理进行着物质的传输:在电池的流场通道和扩散层中,各化学组分通过浓度梯度产生的分子扩散和流体流动产生的对流扩散进行物质的传递;在电池的催化层和质子交换膜中,各化学组分是通过分子扩散和电荷迁移进行物质传递的。 μ DMFC 的物料传质方程为:

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho X_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon\rho U X_i) = \nabla \cdot J_i + S_i \quad (8)$$

式中, X_i 表示物质的质量分数; J_i 表示物质的扩散质量流量,它可以由任何扩散方程,如 Fick 定律,Maxwell-Stefan 方程等表示; S_i 为物料传质源项,表示物质的产生或消耗,在燃料电池中,电化学反应表现为物质的产生或消耗,其表达式在电池的各个部分都有所不同。

3.2. 电化学反应速率

在 μ DMFC 的内部,阳极侧甲醇的氧化反应和阴极侧氧气的还原反应的反应机理比较复杂,反应过程中会生成许多稳定的和不稳定的中间物质。同时,由质量守恒定律和物料传质方程可以看出,这些方程是一系列与电化学反应动力学相互耦合的偏微分方程组,因此在求解局部的电化学反应速率关系式显得非常重要。

阳极催化层电化学反应速率

$$j_a = \nabla \cdot i = A_v i_0 \left(\frac{c_{CH_3OH}}{c_{CH_3OH}^{ref}} \right)^{\gamma_a} \exp\left(\frac{6\alpha_a F \eta_a}{RT} \right) \quad (9)$$

阴极催化层电化学反应速率在 μ DMFC 的阴极催化层一侧,氧气的还原反应电流不仅包括电池的外部电流,还要包括渗透过质子交换膜的甲醇与氧气直接氧化产生的寄生电流,因此 μ DMFC 阴极侧的电化学反应速率为:

$$j_c + j_c^M = \nabla \cdot i = A_v i_0 \left(\frac{c_{O_2}}{c_{O_2}^{ref}} \right)^{\gamma_c} \exp\left(-\frac{6\alpha_c F \eta_c}{RT} \right) \quad (10)$$

式中, ζ 和 μ 分别表示流体的切应力张量和黏度^[9]。

模型参数

有关模型中的几何参数与工作参数如表 1 所示。

对 μ DMFC 的数学建模需要进行以下假设:

- ①重力效应忽略不计;
- ②阴极流道内氧化气体为气体混合物且为理想气体混合物;
- ③阴极流道内的气体流动为层流;
- ④阳极流道内的甲醇水溶液的压力恒定不变;
- ⑤阳极流道内的甲醇水溶液的流动为不可压缩的层流;
- ⑥扩散层、催化层、质子交换膜各向同性,气体不能透过膜;

Table 1. Geometric parameters and working parameters of the μ DMFC model
表 1. μ DMFC 模型的几何参数与工作参数

参数	数值
工作温度(K)	353
流道深度(μ m)	300
扩散层厚度(μ m)	200
质子交换膜厚度(μ m)	100
催化层厚度(μ m)	30
扩散层孔隙率	0.5
催化层孔隙率	0.4
甲醇在水中的扩散系数(m^2/s)	2.8×10^{-9}
氧气与水的二相扩散系数(m^2/s)	3.58×10^{-5}
扩散层渗透系数(μm^2)	17.6
催化层渗透系数(μm^2)	18
甲醇水溶液的粘滞系数(Pa·s)	3.15×10^{-4}
空气的粘滞系数(Pa·s)	2.05×10^{-5}
质子交换膜电导率(S/m)	9.8

⑦扩散层和催化层中包括为液体提供通道的亲水孔和为气体提供通道的憎水孔。

4. 模型验证

研究中, 将数值模拟得到的电池输出的 I-V 测试曲线与功率密度测试曲线与实际制作的 μ DMFC 的测试曲线^[10]进行了对比, 如图 3 和图 4 所示。可以看到模拟结果与实验值出现了一些偏差, 在 I-V 测试曲线中模拟值的最大电流密度比实验值高出了 3.39 mA, 电池输出功率密度曲线中模拟值比实验值高出了 0.51 mW。由于实验中影响因素过于复杂, 而模拟仿真还是建立在上述假设之上。从总体趋势来看, 模拟值和实验值还是比较符合的。

5. 结果分析

5.1. 反应物和生成物在电池内的分布

在催化层中, 氧气与质子的传输过程比较复杂且传输路径各不相同, 质子主要在 Nafion 膜中进行传递,

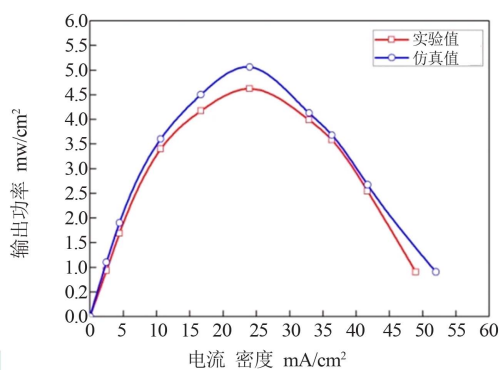


Figure 3. I-V curves test of the μ DMFC
图 3. 电池输出 I-V 测试曲线

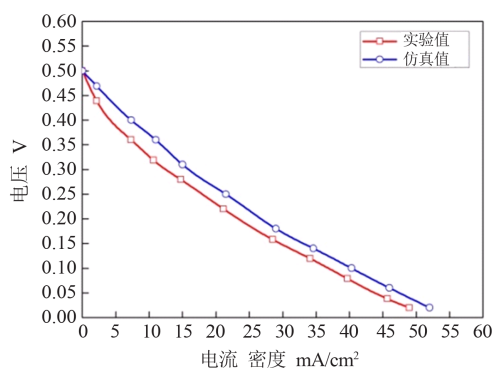


Figure 4. Output power test of the μ DMFC
图 4. 电池输出功率曲线

而氧气主要在孔隙中传输。同时, 氧气还需要通过 Nafion 膜传输到达碳颗粒表面和质子发生电化学反应。在模型中, 氧气从气体扩散层一侧扩散到质子交换膜一侧, 而质子的传输方向恰好相反。因此, 在对扩散层和催化层进行分析之前, 先对反应物和生成物在电池各部位的浓度分布进行分析是很有必要的。

阳极流道甲醇的质量分数分布如图 5(a)所示, 从入口端到出口端, 甲醇的质量分数由 2mol/L 逐渐降低至 1.93 mol/L, 在阳极流道中间部分反应比较明显, 降低的幅度也比较大, 由于在入口处甲醇刚参与反应, 此时电流密度较低, 甲醇浓度较大(1.99 mol/L), 大的扩散层孔隙率就会加剧甲醇的渗透。而二氧化碳的浓度分布趋势与阳极侧的甲醇的恰好相反, 由 0.03 mol/L 逐渐增至 3.84 mol/L, 如图 5(b)所示。这表明: 随着流道中甲醇的供给在流道中间部位氧化反应激烈, 该位置更多的甲醇参与反应, 二氧化碳的生成量也是最高的。同理, 如图 5(c)和(d)所示, 阴极流道氧气的分布具有与甲醇相同的规律, 而生成的水则与二氧化碳具有相同的规律。在图 5(d)中, 阴极测的水集中在质子交换膜和阴极的催化层与扩散层中, 出现了水堆积, 造成了阴极的“水淹”现象。

5.2. 扩散层和催化层厚度对电池性能的影响

电极扩散层通常为疏松多孔的材料, 如碳布、石墨或者多孔硅以增加反应界面, 同时扩散层还可以保护精细的催化层结构, 提供机械强度, 允许液体或气体自由到达催化层, 改善导电性。从图 6 可以看到在电池的大部分工作区间中, 扩散层的厚度对电池输出性能有着明显的影响。100 μ m 厚度的扩散层最先出现了极化现象, 随着扩散层厚度的增加, 电池性能逐渐得到提升。但扩散层厚度也不是越大越好, 原因是较厚的扩散层能够承载更多的 Pt 催化剂, 增加反应场面积, 但是扩散层厚度的增加不利于反应物的输送和生成物的排出以及反应物的扩散, 即扩散层厚度越大传质阻力越大。因此扩散层厚度一般在 200~400 μ m 之间做出选择。

图 7 所示为催化层厚度对电池性能的影响, 随着催化层厚度的增加, 在高电流密度下, 反应面积增大, 电池性能随之提高, 然而从图 7 可以看出, 当催化层厚度在 20 μ m 时, 即使催化层厚度增加但对电池性能

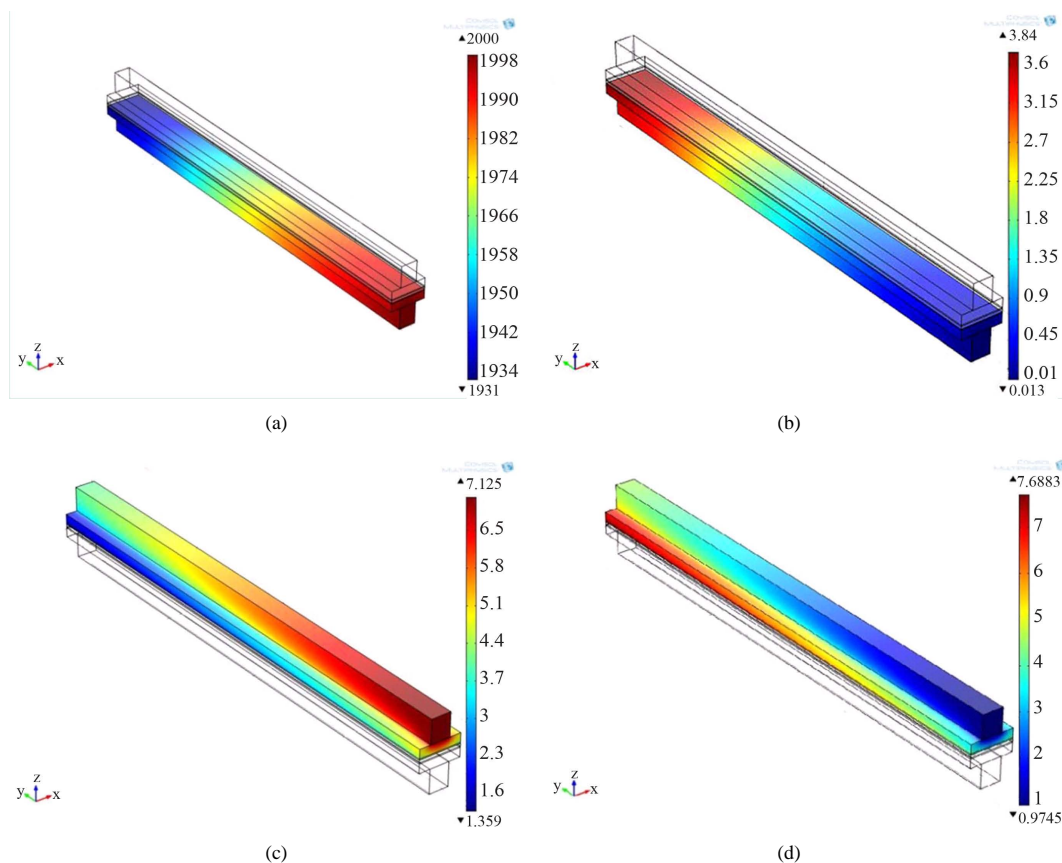


Figure 5. (a) Distribution of methanol at the anode; (b) Distribution of carbon dioxide at the anode; (c) Distribution of oxygen at the cathode; (d) Distribution of water at the cathode

图 5. (a) 阳极侧甲醇分布图; (b) 阳极侧二氧化碳分布图; (c) 阴极侧氧气分布图; (d) 阴极侧水分布图

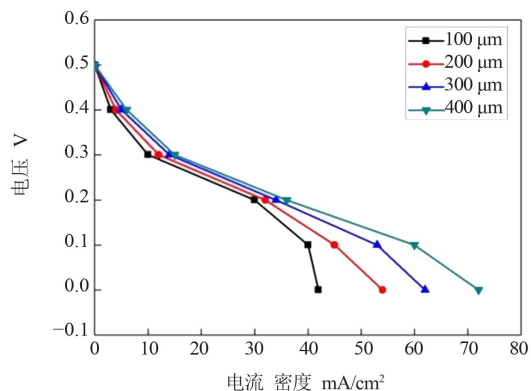


Figure 6. Diffusion layer thickness on the cell performance
图 6. 扩散层厚度对电池性能的影响

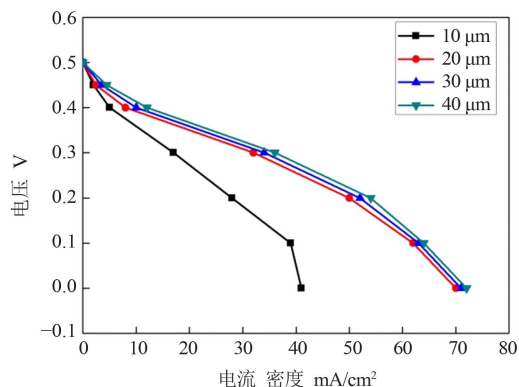


Figure 7. Catalyst layer thickness on the cell performance
图 7. 催化层厚度对电池性能的影响

的影响并不明显。在催化剂载 Pt 量不变的情况下，催化层厚度增加也会使催化剂的用量增加，这样会加大成本。对于厚度较薄的催化层，氧气的传输阻力小，催化层中的氧气浓度较高，有利于加快反应速率，但是催化层上的催化剂也就相应减少，有效反应面积也会随之而减少。所以对于 μ DMFC 来说，催化层厚度

一般选择在 20~40 μm 之间。

5.3. 扩散层和催化层的孔隙率对电池性能的影响

μ DMFC 的扩散层是电子通过的重要通道，扩散层的孔隙率越大，电子传输的阻力越小，反应物就具

有更高的扩散速率及更高的浓度，电池的性能也会得到很大提高。从图 8 可以看出，0.2 的孔隙率最先出现了极化现象，扩散层孔隙率主要影响电池的极限电流密度，孔隙率为 0.5 时比 0.2 时的极限电流密度增大了 32.5 mA，提高了 78.31%。在电流密度为 16 mA/cm² 左右时孔隙率的大小对电池性能几乎没有影响，随着电流密度的增大，影响就非常明显了。这是因为孔隙率越大，组分传质的阻力就越小，反应组分的供给越充分。在电流密度较小时电池内部反应缓慢，大的孔隙率反而会加大甲醇的渗透，这与 4.1 中对图 5(a)的分析一致，因此高扩散层孔隙率结构的燃料电池更适合在高电流密度下工作。

从图 9 可以看出，当电流密度在 54 mA/cm² 之前电池性能并无差别，电池的催化层与反应物的接触面积比较小，反应较慢，电池的电流密度大于 54 mA/cm² 时，随着催化层孔隙率的增大，电池性能得到些许提高，但并不明显。从分析反应物在电池内部的分布图

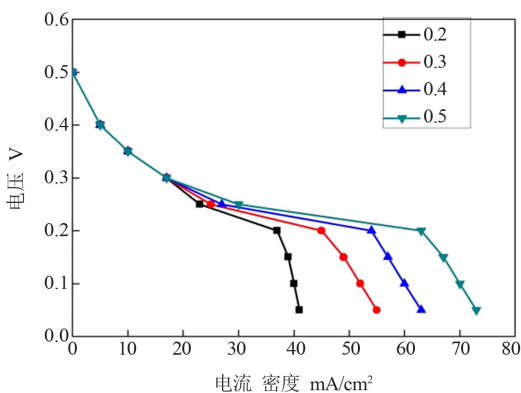


Figure 8. Diffusion layer porosity on the cell performance
图 8. 扩散层孔隙率对电池性能的影响

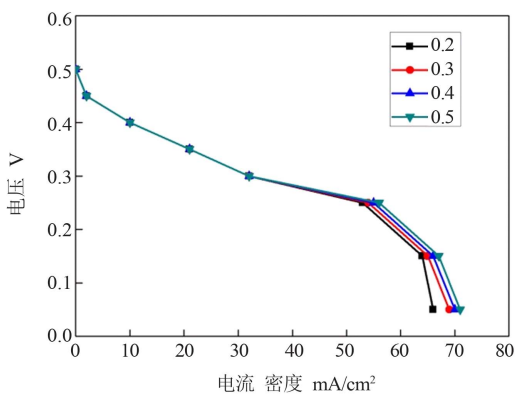


Figure 9. Catalyst layer porosity on the cell performance
图 9. 催化层孔隙率对电池性能的影响

(图 5)可以看出扩散层上反应物的浓度很大，燃料在电池内部传输是通过扩散层传递到催化层，因此传质阻力主要集中在扩散层，所以催化层孔隙率对电池性能的影响并不明显。

6. 总结

本文对微型直接甲醇燃料电池采用 CFD 软件 COMSOL Multiphysics 建立了 μ DMFC 的数学模型，进行模拟分析，得出阴阳极两侧反应物的分布，在此基础上，分析了扩散层和催化层的结构参数对电池输出性能的影响：

1) 在电池内部反应物和生成物的传输过程中，相对于催化层结构而言，扩散层的结构参数对电池输出性能的影响更为复杂。从模拟分析可知，对于 μ DMFC 来说，扩散层厚度在 200~400 μ m 之间选择为宜。

2) 催化层没有扩散层在物质传输过程中那么复杂，但对于催化层厚度的确定也是很重的，过厚的催化层对电池性能的提升并无太大帮助，而且会增加催化剂上的载 Pt 量，降低催化剂的利用率，加大成本。因此应该把催化层厚度确定在 20~40 μ m 之间。

3) 对扩散层和催化层的模拟分析，这为研究中利用氧化铝以及其他材料制作多孔复合膜^[1]和碳载 Pt 实验，特别是在确定催化层厚度和载 Pt 量时提供了理论指导。

项目基金

国家自然科学基金重点项目 60936003。

参考文献 (References)

- [1] Ogden, J.M., Steinbugler, M.M. and Kreutz, T.G. (1999) A comparison of hydrogen, methanol and gasoline as fuels for fuel cell vehicles: Implications for vehicle design and infrastructure development. *Journal of Power Sources*, **79**, 143-168.
- [2] Dillon, R., Srinivasan, S., Arico, A.S. and Antonucci, V. (2004) Internal activities in DMFC R&D: Status of technologies and potential applications. *Journal of Power Sources*, **127**, 112-126.
- [3] 刘晓为, 邓琴 (2003) MEMS 微电源技术. *传感技术学报*, **7**, 77-80.
- [4] Ubong, E.U., Shi, Z. and Wang, X. (2009) Three-dimensional modeling and experimental study of a high temperature PBI-based PEM fuel cell. *Journal of the Electrochemical Society*, **156**, 1276-1282.
- [5] Scott, K., Tama, W. and Cruickshank, J. (1997) Performance and modeling of a direct methanol solid polymer fuel cell. *Journal of Power Sources*, **65**, 159-171.
- [6] Scott, K. and Argyropoulos, P. (2004) A one dimensional model of a methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, **137**, 228-238.

- [7] Wang, Z.H. and Wang, C.Y. (2003) Mathematical modeling of liquid feed direct methanol fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, **150**, 508-519.
- [8] O'Hayre, R., 车硕源, Collea, W., 等 (2007) 燃料电池基础. 电子工业出版社, 北京, 318-320.
- [9] 王林山, 李琪, 编著 (2005) 燃料电池. 冶金工业出版社, 北京, 168-169.
- [10] 曾毅波, 刘俊, 陈观生, 赵祖光, 郭航 (2012) 基于透明的不同流道宽度微型直接甲醇燃料电池的性能比较与分析. *太阳能学报*, 17-20.
- [11] Chen, G.S., Zeng, Y.B., Liu, J., Da, K., Zhao, Z.G. and Guo, H. (2012) A new proton exchange membrane for direct methanol fuel cell. *Proceedings of the 6th Asia-Pacific Conference on Transducers and Micro/Nano Technologies*, Nanjing, 8-11 July 2012, 65-67.