

# Two-Dimensional Numerical Simulation of Transient Response of Two-Phase Heat and Mass Transfer in a Proton Exchange Membrane Electrolyzer Cell

Xuling Yi, Fang Ye, Hang Guo, Chongfang Ma

MOE Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation, and Beijing Key Laboratory of Heat Transfer and Energy Conservation, Collage of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing  
Email: yixuling@emails.bjut.edu.cn

Received: Feb. 6<sup>th</sup>, 2018; accepted: Feb. 20<sup>th</sup>, 2018; published: Feb. 27<sup>th</sup>, 2018

---

## Abstract

A two-dimensional, two-phase flow, transient, and non-isothermal model is developed to study the transient characteristics in a proton exchange membrane electrolyzer cell. The transient response of liquid water, gas species, temperature, and current density was investigated. Simulation results indicate that the transient response mechanisms of liquid water saturation, temperature, current density, and gas mass fraction are different. The response time of liquid water from transient to steady state is longer than that of temperature, current density, and gas mass fraction. The gradient of liquid water saturation in porous medium is larger than that in the flow channel. The gradient of liquid water saturation near the inlet section of gas flow channel is less than that near the outlet section of gas flow channel. In the electrolyzer cell mode, the cell temperature is decreased and the lowest temperature always appears in the anode catalyst layer. The temperature difference of the entire cell is less than 3 K.

## Keywords

Proton Exchange Membrane Electrolyzer Cell, Transient Response, Two-Phase Flow, Heat Transfer, Mass Transfer

---

## 质子交换膜电解池两相传热传质瞬态响应二维数值模拟

伊许玲, 叶芳, 郭航, 马重芳

北京工业大学, 环境与能源工程学院, 传热强化与过程节能教育部重点实验室及传热与能源利用北京市重点实验室, 北京

Email: yixuling@emails.bjut.edu.cn

收稿日期: 2018年2月6日; 录用日期: 2018年2月20日; 发布日期: 2018年2月27日

## 摘要

本文建立了沿流道方向的二维、两相、瞬态、非等温质子交换膜电解池的模型。模型主要研究了电解池内液态水、气体组分、温度及电流密度的瞬态响应规律。模拟的结果表明: 液态水饱和度、温度、电流密度及气体组分的质量分数随时间的瞬态响应规律是不同的。液态水饱和度从瞬态到达稳态的时间较温度、电流密度、气体质量分数到达稳态所需要的时间长。液态水在多孔介质内的变化梯度较流道内的变化梯度大。靠近流道入口处截面上, 液态水饱和度的变化梯度小于出口处截面上的变化梯度。电解池模式下, 电池的总温度是降低的, 最低温度始终出现在阳极侧的催化层内, 且整个电池的最大温差小于3 K。

## 关键词

质子交换膜电解池, 瞬态响应, 两相流, 传热, 传质

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

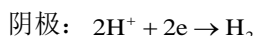
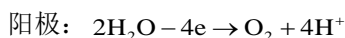
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

当今社会环境问题日益突出, 寻求环保可持续能源成为越来越多研究者所关注的重点。质子交换膜(Proton Exchange Membrane, PEM)电解池技术是通过电解水制氢, 产生的氢能可以作为清洁能源加以使用。在电解池的阳极和阴极发生的电化学反应方程式如下:



PEM 电解池的反应物和生成物均对环境无污染, 同时还具有启动速度快、可再生、电流密度高等优点, 使其具有广泛的应用前景[1] [2]。此外, 电解池与燃料电池组合而成的一体式再生燃料电池因其具有很高的比能量和比功率, 在民用、航空航天及偏远地区的储能系统等领域内得到了较为广泛的应用[3] [4] [5]。

目前, 国内外对 PEM 电解池两相数值模拟研究的文献相当有限。王昭毅[6]建立了三维、两相、等温、瞬态的 PEM 电解池阳极侧的数学模型, 研究了阳极氧气浓度的分布和水浓度的分布规律。同时模型也探究了不同电流密度下、不同液态水进口流速时对氧气和液态水分布的影响。赵金刚[7]应用 VOF 模型对电解池点状流场内气液两相的流动进行了数值模拟。模型的计算区域包括点状流场、多孔介质扩散层。作者利用该模型主要研究了进口形状、电流密度、进口流速等工况下, 流场内气液两相流动的规律。Nie 等人[8]采用混合物模型的方法建立了 PEM 电解池阳极侧流场板内三维、两相、等温的数学模型。模型主要研究了流场板内气液两相的流动特征, 从而为电解池的设计提供有效的指导。Han 等人[9]基于多孔介质流动理论和电化学之间的关系建立了 PEM 电解池气体扩散层内两相传输数学模型, 研究了气体扩散

层内的传输性质及对 PEM 电解池电压和效率的影响。Aubras 等人[10]建立了二维、垂直流道方向的 PEM 电解池稳态模型，模型将催化层考虑为没有厚度的界面，求解了膜电极内的传热、传质和电荷守恒。模拟的结果表明，欧姆阻抗的降低能够提高 PEM 电解池的效率，且气泡的聚结现象与传质的改善相关。基于上述对电解池两相数值模拟的文献研究发现，电解池两相数值模拟的研究相对较少，研究的内容比较有限，且很少有文献去分析电解池内部温度分布规律。

本文拟建立沿流道方向的二维、两相、瞬态、传热传质及耦合电化学反应的全电池数学模型，研究 PEM 电解池内部的气液两相分布规律，温度的变化规律及电化学的瞬态响应规律。

## 2. 模型描述

### 2.1. 模型的计算区域及假设

本文针对质子交换膜电解池建立了二维、两相、非等温、瞬态及耦合电化学反应的数学模型。图 1 显示的是 PEM 电解池的结构示意图。二维模型的计算区域如图 2 所示，包括氧电极侧气体流道、气体扩散层、催化层，氢电极侧气体流道、气体扩散层、催化层，及基于 PEM 的电解质膜。流道左侧均为入口，右侧均为出口。

为了简化上述模型，对模型进行了以下假设：1) 在入口流速范围内，由于雷诺数较小，流动状态为层流[6]；2) 各层之间接触热阻忽略不计[11]；3) 质子交换膜对气体组分不可渗透[12]；4) 多孔介质均为各相同性[6]；5) 重力的影响忽略不计[11]；6) 所有的气体组分为不可压缩的理想气体[6]。

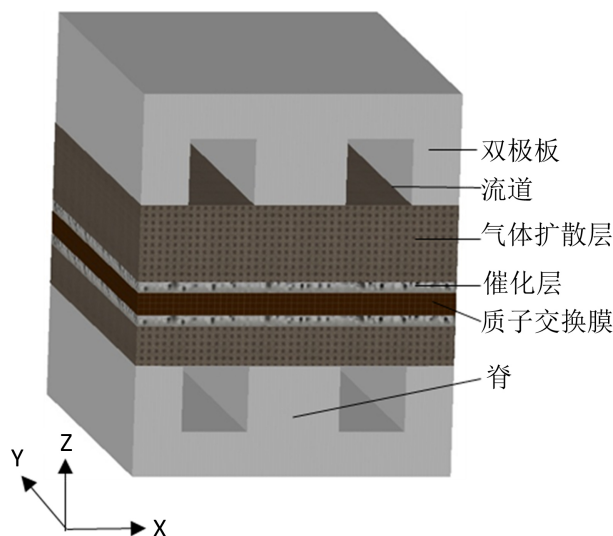


Figure 1. Schematic diagram of a PEM electrolyzer cell

图 1. PEM 电解池的结构示意图

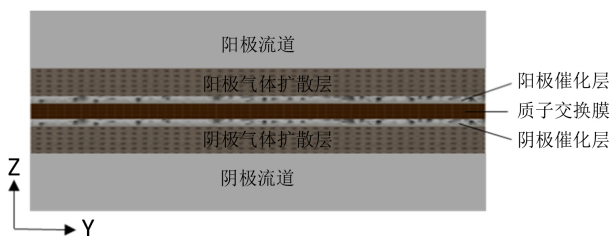


Figure 2. Computational domain of 2D model

图 2. 二维模型的计算区域

## 2.2. 控制方程

### 2.2.1. 电荷守恒

基于欧姆定律，多孔电极内电子的传输及质子交换膜内质子的传输方程如下：

$$\nabla \cdot \mathbf{i}_s = \nabla \cdot (-\sigma_s^{\text{eff}} \nabla \phi_s) = S_{\phi_s} \quad (1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{i}_m = \nabla \cdot (-\sigma_m^{\text{eff}} \nabla \phi_m) = S_{\phi_m} \quad (2)$$

式中， $\phi_s$  和  $\phi_m$  分别是电子电势和电解质电势， $\sigma_s^{\text{eff}}$  和  $\sigma_m^{\text{eff}}$  分别是有效的电子电导率和电解质电导率。对于各向同性的多孔介质， $\sigma_s^{\text{eff}} = \sigma_s$ ；对于质子交换膜， $\sigma_m^{\text{eff}} = \varepsilon_m^{1.5} \sigma_m$ 。源项  $S_{\phi_s}$  和  $S_{\phi_m}$  是与催化层内体电流密度相关。在阴极催化层内， $S_{\phi_s} = -i_c$  和  $S_{\phi_m} = i_c$ ；在阳极催化层内， $S_{\phi_s} = i_a$  和  $S_{\phi_m} = -i_a$ ； $i_c$  和  $i_a$  分别是阴极和阳极的体交换电流密度，可以用 Butler-Volmer 方程计算如下：

$$i_c = \alpha_v i_{c,\text{ref}} \left( \frac{C_{\text{H}_2}}{C_{\text{H}_2,\text{ref}}} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta_a}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c F \eta_c}{RT}\right) \right) \quad (3)$$

$$i_a = \alpha_v i_{a,\text{ref}} \left( \frac{C_{\text{O}_2}}{C_{\text{O}_2,\text{ref}}} \right) \left( \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta_a}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c F \eta_c}{RT}\right) \right) \quad (4)$$

式中， $\alpha_v$  是活化比表面积， $i_{\text{ref}}$  是参考交换电流密度。 $\eta_c$  和  $\eta_a$  分别是阴极和阳极的过电势，可用如下公式进行计算：

$$\eta_c = \phi_s - \phi_m \quad (5)$$

$$\eta_a = \phi_s - \phi_m - E_{\text{eq}} \quad (6)$$

式中， $E_{\text{eq}}$  是平衡电势，可用下式进行计算[13]：

$$E_{\text{eq}} = 1.229 - 9 \times 10^{-4} (T - 298.15) \quad (7)$$

### 2.2.2. 质量和动量的守恒

对于气体组分，描述其质量和动量守恒的方程如下：

$$\frac{\partial(\varepsilon_g^{\text{eff}} \rho_g)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_g \mathbf{u}_g) = S_m \quad (8)$$

$$\frac{\rho_g}{\varepsilon_g^{\text{eff}}} \left( \frac{\partial \mathbf{u}_g}{\partial t} + (\mathbf{u}_g \cdot \nabla) \frac{\mathbf{u}_g}{\varepsilon_g^{\text{eff}}} \right) = \nabla \cdot \left[ -pl + \frac{\mu}{\varepsilon_g^{\text{eff}}} (\nabla \mathbf{u}_g + (\nabla \mathbf{u}_g)^T) - \frac{2\mu}{3\varepsilon_g^{\text{eff}}} (\nabla \cdot \mathbf{u}_g) \mathbf{l} \right] - \left( \frac{\mu}{k} + \frac{S_m}{\varepsilon_g^{\text{eff}^2}} \right) \mathbf{u}_g + F \quad (9)$$

式中， $\rho_g$  是气体混合物的密度， $\mathbf{u}_g$  是气体混合物的速度矢量， $\varepsilon_g^{\text{eff}}$  是气体组分有效的孔隙率，其与材料的固有孔隙率和液态水的饱和度有关，可表示为：

$$\varepsilon_g^{\text{eff}} = \varepsilon_0 (1 - s) \quad (10)$$

### 2.2.3. 组分守恒

运用 Maxwell-Stefan 方程来描述气体组分的对流和扩散，方程如下：

$$\rho_g \frac{\partial \omega_i}{\partial t} - \nabla \cdot \left( \rho_g \omega_i \sum D_{ik}^{\text{eff}} \left( \nabla x_k + \frac{1}{p} [(x_k - \omega_k) \nabla p] \right) + D_i^T \frac{\nabla T}{T} \right) + \rho_g (\mathbf{u}_g \cdot \nabla) \omega_i = S_i \quad (11)$$

$$x_k = \frac{\omega_k}{M_k} M_n, \quad M_n = \left( \sum_i \frac{\omega_i}{M_i} \right)^{-1} \quad (12)$$

$$D_{ik}^{\text{eff}} = (\varepsilon_g^{\text{eff}})^{1.5} D_0 \quad (13)$$

式中,  $\omega_i$  是组分  $i$  的质量分数,  $x_k$  是组分  $k$  的摩尔分数,  $D_{ik}^{\text{eff}}$  是气体组分有效的扩散系数, 可通过 Bruggemann's 方程进行修正。  $D_0$  是二元气体组分的扩散系数。

#### 2.2.4. 液态水传输的守恒方程

液态水的连续性方程为:

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho_l)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_l \mathbf{u}_l) = S_l \quad (14)$$

式中,  $\rho_l$  是液态水的密度。由于液态水在电解池内部的传输是靠毛细压力所驱动的, 描述电解池内部毛细压力的经验公式[9]可被表示为:

$$p_c = p_l - p_g = f(s) \quad (15)$$

式中,  $p_l$  和  $p_g$  分别是液相和气压, 可通过达西定律进行求解, 表达式如下:

$$\mathbf{u}_g = -\frac{K_g}{\mu_g} \nabla p_g \quad (16)$$

$$\mathbf{u}_l = -\frac{K_l}{\mu_l} \nabla p_l \quad (17)$$

$$p_c = \sigma \cos \theta \left( \frac{\varepsilon}{K_0} \right)^{\frac{1}{2}} J(s) \quad (18)$$

$$J(s) = \begin{cases} 1.417(1-s) - 2.12(1-s)^2 + 1.263(1-s)^3, & 0 < \theta < 90^\circ \\ 1.417s - 2.12s^2 + 1.263s^3, & 90^\circ < \theta < 180^\circ \end{cases} \quad (19)$$

$$K_g = K_0(1-s)^3, \quad K_l = K_0s^3 \quad (20)$$

联立方程(14)~(17), 最终可得求解液态水饱和度的控制方程为:

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho_l s)}{\partial t} + \nabla \cdot \left( -\frac{\rho_l K_l}{\mu_l} \frac{dp_c}{ds} \right) \nabla s + \nabla \cdot \left( \frac{\rho_l \mu_g K_l}{\mu_l K_g} \mathbf{u}_g \right) = S_l \quad (21)$$

式中,  $\theta$  是多孔材料的接触角,  $K_0$  是多孔介质的固有渗透率。  $s$  是液态水饱和度, 被定义为液态水体积与多孔介质体积之比。  $S_l$  是表示液态水与水蒸气之间相变的源项, 用以下公式表示:

$$S_{v-1} = \begin{cases} k_c \varepsilon (1-s) \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{RT} (x_w p_g - p_{\text{sat}}), & x_w p_g \geq p_{\text{sat}} \\ k_e \varepsilon s \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{RT} (x_w p_g - p_{\text{sat}}), & x_w p_g < p_{\text{sat}} \end{cases} \quad (22)$$

式中,  $k_c$  和  $k_e$  分别是冷凝系数和蒸发系数,  $x_w$  是水蒸气的摩尔分数,  $p_{\text{sat}}$  是水蒸气的饱和压力, 可用下述公式进行计算:

$$\log_{10} \left( \frac{p_{\text{sat}}}{101325} \right) = -2.1794 + 0.02953(T - 273.15) - 9.1837 \times 10^{-5} (T - 273.15)^2 + 1.4454 \times 10^{-7} (T - 273.15)^3 \quad (23)$$

### 2.2.5. 能量守恒方程

通过假设所有的相都处于热平衡，能量守恒方程可被表示如下：

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_{i=g,l,s} (\varepsilon \rho C_p)_i T \right) + \nabla \cdot \left( \sum_{i=g,l} (\varepsilon \rho C_p u)_i T \right) = \nabla \cdot (k^{\text{eff}} \nabla T) + S_T \quad (24)$$

式中， $C_p$  和  $k^{\text{eff}}$  分别是比热容和有效的导热系数，下标  $g, l, s$  分别表示气相、液相和固相。在多孔介质内， $C_p$  和  $k^{\text{eff}}$  可用下式进行计算求解，

$$C_p = s C_{p,l} + (1-s) C_{p,g} \quad (25)$$

$$k^{\text{eff}} = \varepsilon s k_l + \varepsilon (1-s) k_g + (1-\varepsilon) k_s \quad (26)$$

式中， $k_l, k_g, k_s$  分别是液态水的导热系数、气体的导热系数和多孔的固体介质的导热系数。阳极气体扩散层的材料为钛网，阴极气体扩散层的材料为碳纸，它们各自的导热系数被列于表 1 中。 $S_T$  是热源，包括了可逆的电化学反应热，不可逆热，欧姆热和相变潜热。

**Table 1.** Physical parameters and basic conditions in this model

**表 1.** 模型中的物理参数和基本条件

参数(单位)	数值	参考文献
流道长度(m)	4.8e-2	假设
流道宽度(m)	1e-3	假设
气体扩散层厚度(m)	3e-4	假设
催化层厚度(m)	2.8e-5	假设
质子交换膜厚度(m)	1.78e-4	假设
工作电压(V)	1.8	计算
气体扩散层的空隙率	0.6	[11]
催化层的孔隙率	0.28	[11]
阳极/阴极压力(atm)	1/1	[11]
初始温度(K)	353.15	[9]
接触角	120	[12]
表面张力(N/m)	0.0625	[9]
液态水的动力粘度(Pa*s)	3.55e-4	[9]
液态水的密度(kg/m <sup>3</sup> )	988	[12]
质子交换膜的导电率(S/m)	9	[15]
气体扩散层的导电率(S/m)	1000	[4]
气体扩散层的渗透率(m <sup>2</sup> )	1e-12	[16]
催化层的渗透率(m <sup>2</sup> )	1e-13	[16]
阳极传输系数	0.5	[10]
阴极传输系数	0.5	[10]
冷凝系数(s <sup>-1</sup> )	100	[17]
蒸发系数(s <sup>-1</sup> )	100	[17]
碳的比热容(J/(kg*K))	894.4	[12]
碳的导热系数(W/(m*K))	$1.048 \times 10^{-6} T^2 - 2.869 \times 10^{-3} T + 2.979$	[12]
钛的比热容(J/(kg*K))	523	[4]
钛的导热系数(W/(m*K))	15.2	[4]
质子交换膜的导热系数(W/(m*K))	0.25	[12]

### 2.3. 初始条件和边界条件

模型的初始条件为：电池的温度为 353.15 K，阳极液态水饱和度为 0.2，操作压力为 1 atm；阴极侧的电子电势和电解质电势分别为： $\phi_s = 0$  和  $\phi_m = 0$ ；阳极侧的电子电势和电解质电势分别是： $\phi_s = V_{\text{cell}}$  和  $\phi_m = 0$ 。边界条件为：阳极流道入口处给定液态水饱和度为 0.2，温度为 353.15 K；阳极、阴极入口处均给定水蒸气质量分数为 1，平均速度为 0.3 m/s；阳极、阴极出口处给定压力为 1 atm；阳极、阴极流道与气体扩散层界面处给定电势为  $V_{\text{cell}} / 0 \text{ V}$ 。

### 2.4. 网格划分和模型验证

本文模型采用的是有限元法对前面所描述的控制方程进行离散化求解。模型的收敛条件设置为连续两次迭代之间，所有变量的相对残差均小于  $10^{-5}$ 。单元的数量对模型的计算结果会产生影响。倘若单元数过小，将会导致模拟计算出来的结果误差较大；单元数过大，又将会增加模拟的计算量。因此，选择一个合适的单元数既能提高模拟计算的精度，又能减少模拟计算量。本文选取电压为 1.8 V 时，电解池的电流密度作为单元数无关性验证的指标。模型共选取了七组单元数，通过分析，当单元数超过 22,000 时，单元数的增加对模拟计算的结果几乎没有影响，因此本文模型选取的单元数为 22,000。此外，本文还利用文献中的实验数据[14]对本文模型进行了验证，验证的结果如图 3 所示。从图中可以看出，模型验证的结果与实验数据吻合较好。

## 3. 结果分析与讨论

图 4 展示的是位于阳极催化层中心点处，液态水饱和度、温度、电流密度、氧气质量分数随时间的瞬态响应。从图中可以看出，电解池模式下，阳极催化层中心点处液态水饱和度随着时间的增加而逐渐的减小，最终到达稳态。因为电解池模式下反应物为液态水，液态水在该过程中不断的被消耗。液态水由瞬态到达稳态这一过程中所需要的时间大约为 10 s。而温度则随着时间的增大先急剧的减小，之后又缓慢上升而趋于稳定，电流密度的在该过程中的变化趋势则与温度相同。温度由瞬态到达稳态所需要的

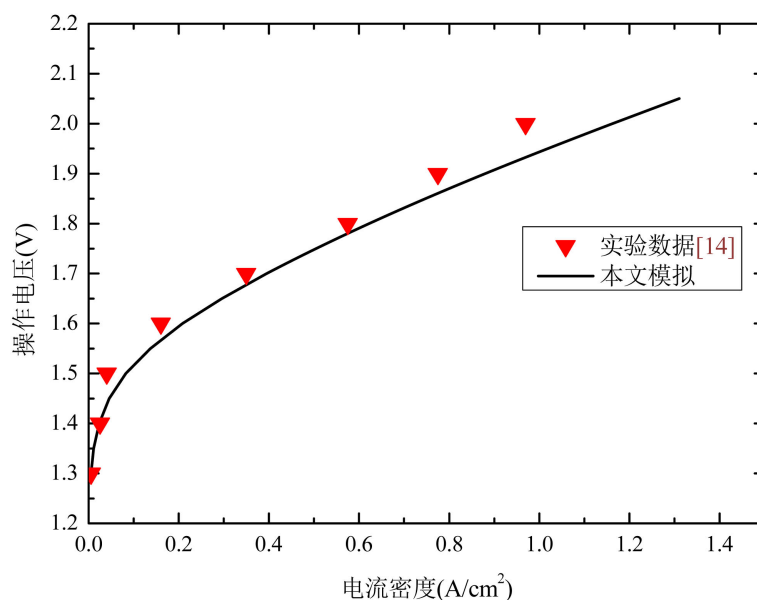


Figure 3. Comparison of the simulated PEM electrolyzer cell performance and the experimental data [14],  $T = 363.15 \text{ K}$

图 3. 模拟计算的电解池性能与实验数据之间的对比， $T = 363.15 \text{ K}$



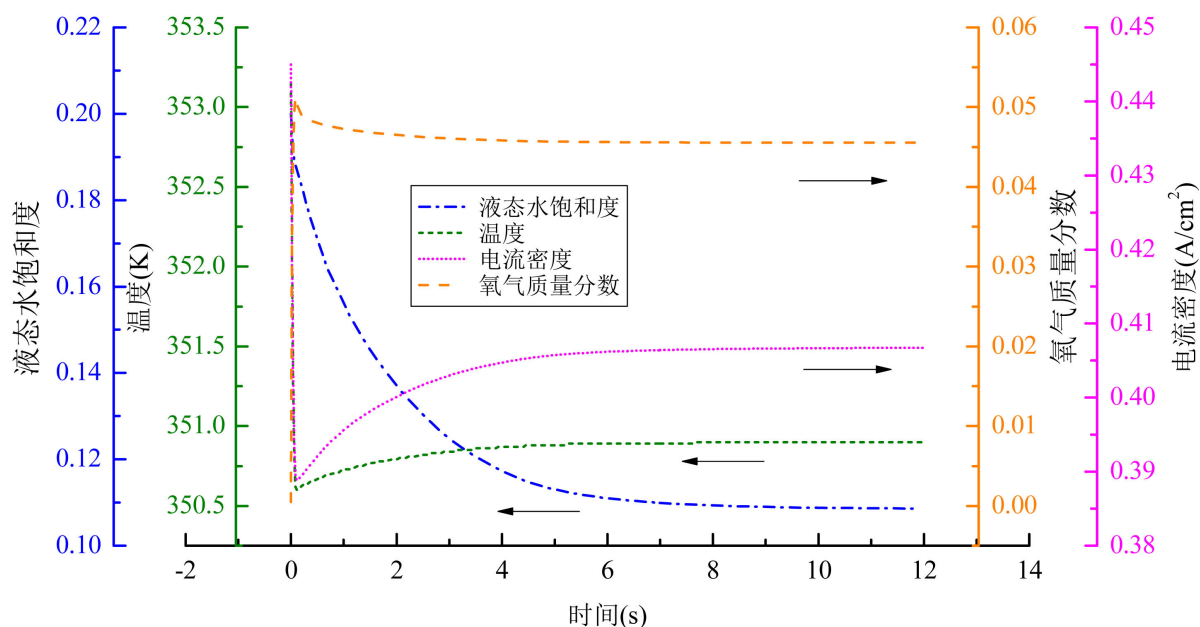


Figure 4. Dynamic responses of relevant parameters in the central point of the anode catalyst layer

图 4. 阳极催化层中心点处相关参数的瞬态响应

时间大约为 6 s。因为电解池模式刚开始时, 电池的工作电流密度较大, 电化学反应速率较快。因此, 电化学反应所需要吸收的热量就较多, 电池的温度出现了急剧的下降。同理, 之后由于电流密度的回升, 导致温度也出现了缓慢上升的趋势。氧气质量分数则随着时间的增加而迅速的增大, 最终也到达稳态。因为在电解池模式下, 电解液态水产生氧气, 因此氧气的质量分数会增大。电流密度和氧气质量分数从瞬态到达稳态的时间大致与温度相同。液态水饱和度从瞬态到达稳态的时间较温度、电流密度和氧气质量分数到达稳态的时间长。

图 5 是电解池阳极流道、阳极气体扩散层、阳极催化层内液态水平均饱和度随时间的瞬态响应。从图中可以看出, 在电解池模式下, 各层液态水平均饱和度均随着时间的增加而逐渐的减小, 最终趋于稳态的过程。因为电解池模式下液态水存在阳极侧每一层中, 液态水随着时间的增加不断的被电解, 导致各层液态水的含量随时间逐渐减小。其中, 催化层内液态水平均饱和度随时间的变化梯度最大, 而流道内液态水平均饱和度随时间的变化梯度最小。原因是电化学反应发生在催化层内, 液态水在该处被消耗, 因此催化层内液态水平均饱和度变化梯度是最大的。液态水平均饱和度在沿着阳极流道至催化层方向是逐渐减小的。因为流道内液态水的浓度始终高于气体扩散层和催化层, 液态水是沿着流道至气体扩散层方向逐渐递减, 加上催化层内的电化学反应, 导致催化层内的液态水饱和度值较其他两层而言相对较小。

图 6 所示是在四个不同时刻下, 液态水饱和度沿着 A-A 截面(距流道进口四分之一的截面)和 C-C 截面(距流道出口四分之一的截面)的分布。从图中可以看出, 沿着 A-A 截面和 C-C 截面, 液态水饱和度在 0.02 s 时的变化梯度均较小, 在 5 s 时的变化梯度均较大。因为在 0.02 s 时电解池的工作电流密度低于 5 s 时的工作电流密度。电流密度越大, 液态水的消耗量就越多, 变化的梯度也越大。液态水饱和度沿 A-A 截面和 C-C 截面减小的梯度随着时间的增加也在逐渐增大。沿着 A-A 截面至 C-C 截面方向, 液态水饱和度逐渐减小, 且 C-C 截面液态水饱和度随时间的变化梯度较 A-A 截面的变化梯度大。原因是在电解池模式下, 液态水涌入到流道内, 由于浓差驱动, 液态水在垂直流道方向通过对流和扩散到达气体扩散层和催化层。液态水在沿着流道方向从进口到出口逐渐减小, 出口处的液态水饱和度值较低。

图 7 则是在不同时刻下, 沿着 B-B 截面(流道的中心截面)的温度分布。从图中可以看出, 在上述四



个时刻下，B-B 截面各层的温度均低于电池的初始温度，说明在电解池模式下，电池内部总体表现为吸热反应，电池的总体温度是下降的。分析原因为电解池模式下，电解液态水所需要吸收的电化学反应热大于电池所产生的焦耳热。阳极区域内的温度变化梯度较阴极区域内温度的变化梯度大，主要是因为电解液态水的反应区域在阳极的催化层。比较上述四个时刻，在 0.1 s 时电池的最低温度值要低于其他三个时刻的最低温度值。原因是，在 0.1 s 时，电池的电流密度相比于其他三个时刻要小，电池所产生的焦耳热较少。电解池模式在上述四个时刻下，电池的最低温度均位于阳极催化层与质子交换膜交界面上。

在 0.02 s, 0.1 s, 0.5 s, 1 s 四个时刻下，沿着流动方向，催化层中心线上电流密度的值是逐渐减小的(见图 8)。

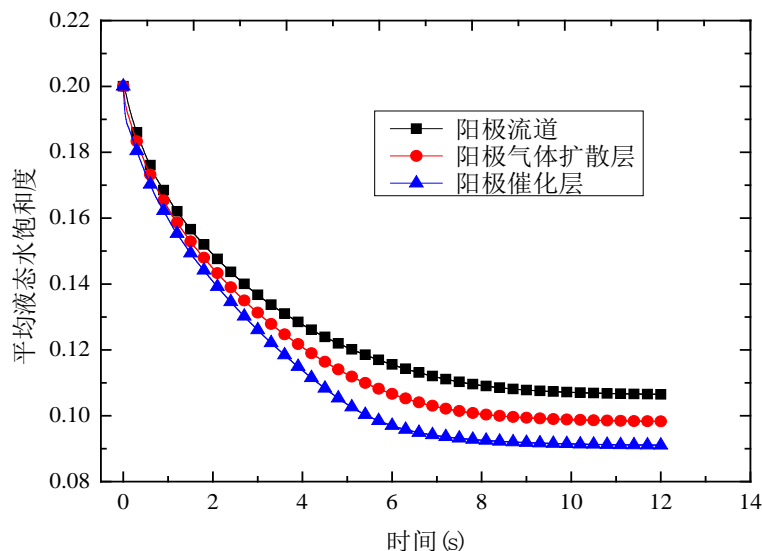


Figure 5. Transient responses of the average liquid water saturation in different layers

图 5. 各层液态水平均饱和度随时间的瞬态响应

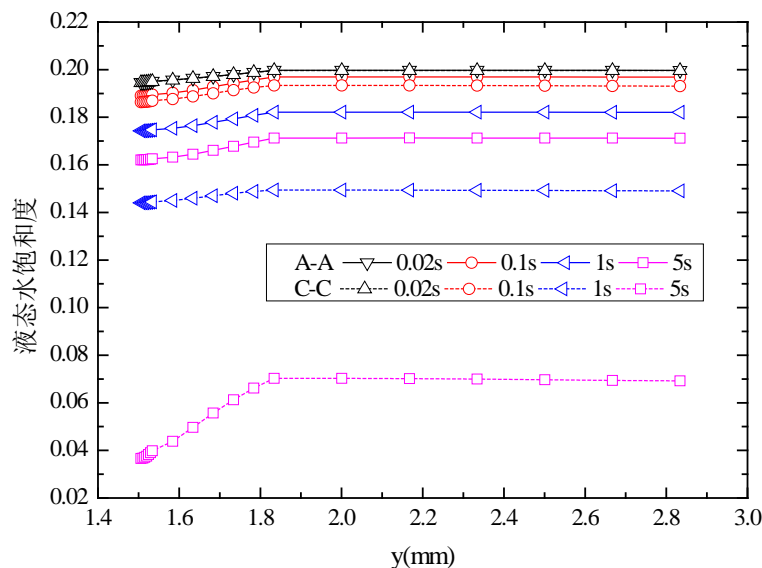


Figure 6. Liquid water saturation distribution along lines A-A and C-C at different times

图 6. 不同时刻，液态水饱和度沿 A-A 截面和 C-C 截面的分布

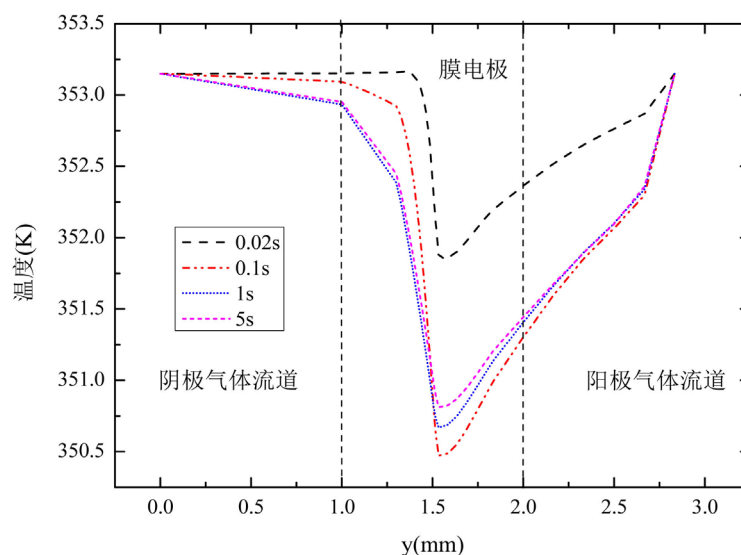


Figure 7. Temperature distribution along line B-B at different times

图 7. 不同时刻, 沿 B-B 截面的温度分布

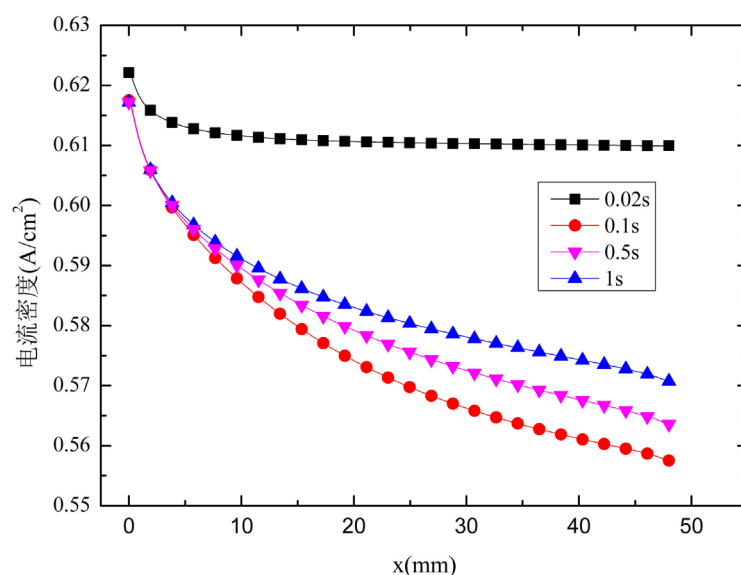


Figure 8. Current density distribution along the catalyst layer central line at different times

图 8. 不同时刻下, 催化层中心线上电流密度的分布

在 0.02 s 时, 电流密度减小的幅度最小, 而在 0.1 s 时电流密度减小的幅度最大。随着时间的推移, 催化层中心线上电流密度降低的幅度由起初的最小, 转变为先增大后减小的趋势。分析原因是电解池模式刚开始时, 液态水的浓度较高, 电流密度的值较高。随着电解反应的进行, 液态水逐渐被消耗, 浓度降低, 使反应速率有所下降, 电流密度的值从而减小。

图 9 所示为在 0.02 s, 0.1 s, 1 s, 5 s 四个时刻, 氢气质量分数沿着 A-A 截面(距流道进口四分之一的截面)和 C-C 截面(距流道出口四分之一的截面)的分布。从图中可以看出, 随着时间的增加, 氢气质量分数沿着 A-A 截面和 C-C 截面的变化梯度均在逐渐的减小。沿 C-C 截面氢气质量分数随时间的变化梯度较 A-A 截面的变化梯度大。氢气质量分数均沿着 A-A 截面至 C-C 截面方向逐渐增大, 且沿着气体流道至催

化层方向是逐渐增加的,在催化层内氢气的质量分数最大。原因是在催化层内发生电化学反应产生氢气,所以氢气在该处的浓度最大。

从图 10 中可以看出,电解池模式开始时,电池总体的反应为吸热反应,各层的平均温度在 1 s 内迅速下降到最小值。之后随着反应的进行,各层的平均温度又出现略微升高的趋势。这种趋势在催化层内表现的最为明显。温度的变化率由最初的较大转变为逐渐减小。原因是电解池模式开始时,电池电化学反应速率较快,所需要吸收的热量较多,因此电池的温度急剧下降。随着电化学反应速率的下降,电池所需要吸收的热量下降,由于活化极化热和欧姆热的存在,导致电池的温度会有所升高,但仍然低于电池的工作温度。

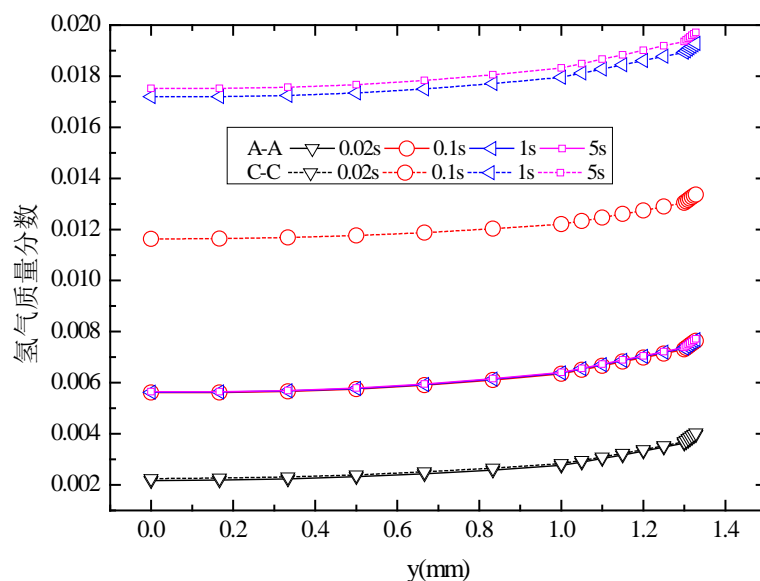


Figure 9. The hydrogen mass fraction distribution along the A-A and C-C lines at different times

图 9. 不同时刻, 氢气质量分数沿 A-A 截面和 C-C 截面的分布

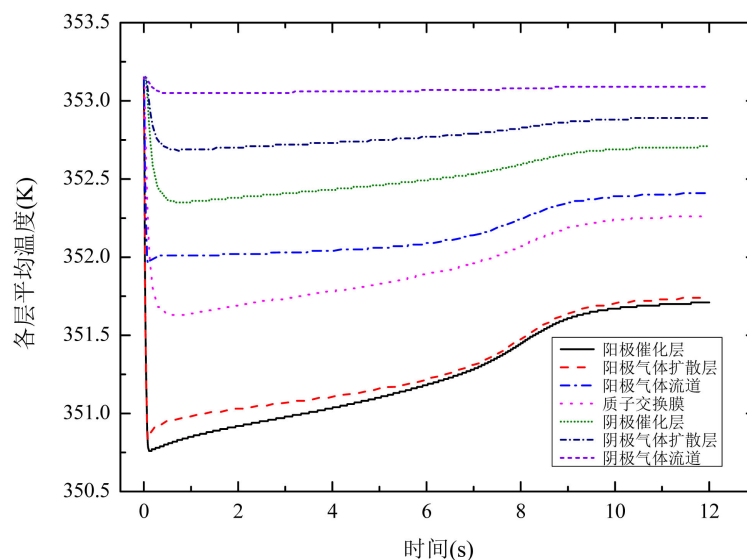
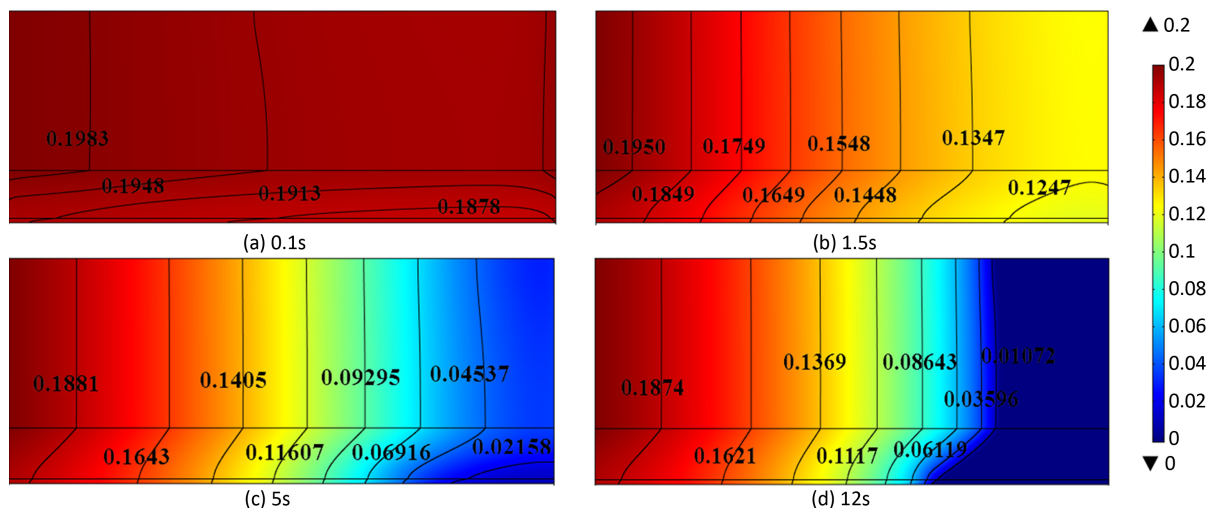


Figure 10. Transient responses of the average temperature in different layers

图 10. 各层平均温度随时间的瞬态响应



**Figure 11.** Transient responses of the average temperature in different layers

**图 11.** 各层平均温度随时间的瞬态响应

在四个不同的时刻下, 液态水饱和度分布云图(见图 11)。从图中可以看出, 沿着流道入口到出口方向, 液态水饱和度在逐渐减小。液态水饱和度在沿着流道至催化层方向也是逐渐递减的, 且在催化层中液态水饱和度值最小。原因是催化层内液态水被电解, 导致该处的液态水浓度较低。液态水在多孔的催化层和气体扩散层内的变化梯度较流道内的变化梯度大。原因是多孔介质的渗透率和孔隙率比流道小的多, 在多孔介质内的压力变化梯度较大。且随着时间的增加, 液态水饱和度在各层中的分布是逐渐减小的。

#### 4. 结论

本文通过建立二维质子交换膜电解池两相、瞬态、传热传质及耦合电化学反应的模型, 分析了电解池内部液态水、气体组分、温度、电流密度的瞬态响应规律, 从而得到如下结论:

- 1) 液态水饱和度、温度、电流密度、质量分数的瞬态响应规律是不同的; 液态水从瞬态到达稳态的时间较温度、电流密度、质量分数到达稳态的时间长。
- 2) 液态水在多孔介质内的变化梯度较流道内的变化梯度大; 靠近流道入口处截面上, 液态水饱和度的变化梯度较出口处截面上的变化梯度小。液态水饱和度在沿流道进口至出口方向和气体流道至催化层方向均逐渐减小, 且在催化层内液态水饱和度值最小。
- 3) 电解池的总体温度是下降的, 且电池的最低温度始终出现在阳极催化层中; 阳极区域内温度的变化梯度较阴极区域内温度的变化梯度大。电池的最低温度在 0.1 s 时出现了最小值, 此时电池的总温度降低了 3 K 左右。
- 4) 氢气质量分数在靠近流道入口处截面上的变化梯度较出口处截面上的变化梯度小; 氢气质量分数沿流道进口至出口方向和气体流道至催化层方向均逐渐增大, 且在催化层内氢气质量分数最大。

#### 基金项目

国家自然科学基金项目(51476003)。

#### 参考文献 (References)

- [1] 程俊, 叶芳, 张伟, 等. 储能用质子交换膜电解池的发展现状[J]. 化学与生物工程, 2015(1): 1-7.
- [2] Guo, Q., Ye, F., Guo, H., *et al.* (2017) Gas/Water and Heat Management of PEM-Based Fuel Cell and Electrolyzer

Systems for Space Applications. *Microgravity Science & Technology*, **29**, 1-15.

<https://doi.org/10.1007/s12217-016-9525-6>

- [3] Xiao, H., Dai, L.Y., Song, J., *et al.* (2017) Dynamic Response of a Unitized Regenerative Fuel Cell under Various Ways of Mode Switching. *International Journal of Energy Research*, **3**, 1-10. <https://doi.org/10.1002/er.3934>
- [4] Xiao, H., Guo, H., Ye, F., *et al.* (2016) Numerical Study of the Dynamic Response of Heat and Mass Transfer to Operation Mode Switching of a Unitized Regenerative Fuel Cell. *Energies*, **9**, 1015. <https://doi.org/10.3390/en9121015>
- [5] Wang, L.L., Guo, H., Ye, F., *et al.* (2016) Two-Dimensional Simulation of Mass Transfer in Unitized Regenerative Fuel Cells under Operation Mode Switching. *Energies*, **9**, 47. <https://doi.org/10.3390/en9010047>
- [6] 王昭毅. 质子交换膜电解池两相传质及性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京工业大学, 2014.
- [7] 赵金钢. 燃料电池和电解池内部两相流的数值模拟[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京工业大学, 2010.
- [8] Nie, J. and Chen, Y. (2010) Numerical Modeling of Three-Dimensional Two-Phase Gas-Liquid Flow in the Flow Field Plate of a PEM Electrolysis Cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**, 3183-3197. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.01.050>
- [9] Han, B., Mo, J., Kang, Z., *et al.* (2017) Modeling of Two-Phase Transport in Proton Exchange Membrane Electrolyzer Cells for Hydrogen Energy. *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**, 4478-4489. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.103>
- [10] Aubras, F., Deseure, J., Kadjo, J.J.A., *et al.* (2017) Two-Dimensional Model of Low-Pressure PEM Electrolyser: Two-Phase Flow Regime, Electrochemical Modelling and Experimental Validation. *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**, 26203-26216. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.211>
- [11] Cao, T.F., Lin, H., Chen, L., *et al.* (2013) Numerical Investigation of the Coupled Water and Thermal Management in PEM Fuel Cell. *Applied Energy*, **112**, 1115-1125. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.02.031>
- [12] Lei, X., Liu, X., Alaje, T., *et al.* (2014) A Two-Phase Flow and Non-Isothermal Agglomerate Model for a Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cell. *Energy*, **73**, 618-634. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.06.065>
- [13] Carmo, M., Fritz, D.L., Mergel, J., *et al.* (2013) A Comprehensive Review on PEM Water Electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**, 4901-4934. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.151>
- [14] Mitlitsky, F., Myers, B., Weisberg, A.H., *et al.* (1999) Reversible (Unitised) PEM Fuel Cell Devices. *Fuel Cells Bulletin*, **2**, 6-11. [https://doi.org/10.1016/S1464-2859\(00\)80110-8](https://doi.org/10.1016/S1464-2859(00)80110-8)
- [15] 张亚, 朱春玲. 质子交换膜燃料电池二维全电池两相流综合数值模型[J]. 化工学报, 2008, 59(1): 173-181.
- [16] Meng, H. (2007) A Two-Phase Non-Isothermal Mixed-Domain PEM Fuel Cell Model and Its Application to Two-Dimensional Simulations. *Journal of Power Sources*, **168**, 218-228. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.03.012>
- [17] Zamel, N. and Li, X.G. (2010) A Parametric Study of Multi-Phase and Multi-Species Transport in the Cathode of PEM Fuel Cells. *International Journal of Energy Research*, **32**, 698-721. <https://doi.org/10.1002/er.1384>

#### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2164-9219, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [se@hanspub.org](mailto:se@hanspub.org)