

研究论文

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20170626

三维石墨毡阳极自呼吸微流体燃料电池性能数值模拟

黄澄澄^{1,2}, 叶丁丁^{1,2}, 朱恂^{1,2}, 李俊^{1,2}, 付乾^{1,2}, 张亮^{1,2}⁽¹⁾ 重庆大学低品位能源利用技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400030;⁽²⁾ 重庆大学工程热物理研究所, 重庆 400030)

摘要: 针对采用三维石墨毡可渗透阳极的空气自呼吸无膜微流体燃料电池, 建立了三维等温稳态数学模型, 对电池中燃料及电解液的流动和传输、电极过程动力学及电荷传递过程进行了模拟, 计算获得了具有石墨毡阳极的微流体燃料电池内的传质和燃料渗透特性, 研究了石墨毡厚度及反应物(燃料和电解液)流量对电池性能的影响。结果表明: 当入口流量为 $333 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 采用石墨毡可渗透阳极相比碳纸和碳布可渗透阳极, 极限电流密度和极限功率密度分别提升 12% 和 50%; 电池电压为 0.8 V 时燃料渗透引起的寄生电流密度仅占电流密度的 0.86%。电池性能随着石墨毡电极厚度增加而升高, 但增幅逐渐减小; 反应物流量增大, 电池的性能先增加后逐渐趋于稳定。

关键词: 微流体学; 燃料电池; 石墨毡; 可渗透阳极; 数值模拟; 传质; 流动

中图分类号: TM 911.4

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2017) S1-0125-08

Numerical study on performance of air-breathing microfluidic fuel cell with three-dimensional graphite felt anode

HUANG Chengcheng^{1,2}, YE Dingding^{1,2}, ZHU Xun^{1,2}, LI Jun^{1,2}, FU Qian^{1,2}, ZHANG Liang^{1,2}

⁽¹⁾ Key Laboratory of Low-Grade Energy Utilization Technologies & Systems, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400030, China; ⁽²⁾ Institute of Engineering Thermophysics, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: An air-breathing membraneless microfluidic fuel cell (MMFC) with a three-dimensional graphite felt anode is proposed and simulated. The graphite felt, used as anode catalyst layer as well as diffusion layer of fuel cell, provides more possibility to improve the performance of MMFCs owing to its large porosity. A single-phase, three-dimensional and isothermal steady flow model under acidic electrolyte condition is established for the proposed MMFC with comsol multiphysics. The characteristics of mass transfer and fuel crossover as well as the influence of flow rate of reactants and thickness of the graphite felt on the cell performance are discussed. The results show that comparing with the carbon paper and the carbon cloth flow-through anode, the maximum current density and the maximum power density of the MMFC with a graphite felt anode increased 12% and 50% at the flow rate of $333 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$, respectively. The ratio of parasitic current density caused by the fuel crossover to the output current density was 0.86%

2017-05-16 收到初稿, 2017-05-26 收到修改稿。

联系人: 朱恂。第一作者: 黄澄澄 (1992—), 女, 硕士研究生。

基金项目: 国家杰出青年科学基金项目 (51325602); 国家自然科学基金重点国际 (地区) 合作研究项目 (1620105011); 国家自然科学基金项目 (5313762)。

Received date: 2017-05-16.

Corresponding author: Prof. ZHU Xun, zhuxun@cqu.edu.cn

Foundation item: supported by the National Science Foundation for Distinguished Young Scholars of China (51325602), the Key International (Regional) Joint Research Projects of the National Natural Science Foundation of China (51620205011) and the National Natural Science Foundation of China (5313762).

when the cell voltage is 0.8 V. The current density and power density increase with increasing thickness of graphite felt and reactant flow rate, and then trend to be steady.

Key words: microfluidics; fuel cells; graphite felt; flow-through anode; numerical simulation; mass transfer; flow

引 言

高性能便携式移动电子设备的快速发展使得对高能量密度微型能量转换装置的要求也逐渐提高^[1], 其中, 微型燃料电池由于具有能量转化率高、启动速度快、运行平稳以及环境友好等优势, 受到了越来越多的关注。作为一种新兴的微型燃料电池, 无膜微流体燃料电池 (membraneless microfluidic fuel cell, MMFC) 在其微通道中使具有相同流量、相似密度和黏度的两股流体形成平行层流流动, 以实现燃料和氧化剂的天然分隔开^[2-3], 它去除了质子交换膜, 降低了电池成本, 同时避免了电池运行中由膜引起的老化等相关问题^[4-6], 因此, 极具发展潜力。

早期 MMFC 常采用溶解氧作为氧化剂, 但相比而言, 空气中的氧具有较高的浓度和扩散系数, 因此采用空气自呼吸阴极可以增强氧气传输^[7], 使阴极性能得以提升。在电池阳极, 反应物传输受限是关键, 研究发现采用可渗透阳极时电池性能比传统平面阳极提高 24.5%^[8]。碳纸和碳布是 MMFC 中常用的电极材料, 通常将催化剂负载于碳纸/碳布表面^[9-12]形成二维平面催化层, 这不能充分发挥可渗透阳极的优势, 因此需要寻求具有三维结构催化层的可渗透阳极。在全钒液流电池常用为碳电极^[13-16]的三维石墨毡, 由于具有较大的比表面积, 可通过电化学沉积等方式将催化剂负载于石墨毡孔隙内部形成三维结构催化层^[17], 为进一步提高无膜微流体燃料电池性能提供了极大的可能性。

本文以采用石墨毡为可渗透阳极的自呼吸 MMFC 作为研究对象, 建立了三维等温数学模型, 对电池中燃料及电解液的流动和传输、电极过程动力学及电荷传递过程进行模拟, 分析电池内燃料传质及渗透特性, 并讨论石墨毡阳极厚度及反应物流量 (燃料和电解液) 对电池性能产生的影响。

1 数值模拟

1.1 计算区域

图 1 所示为建立的几何模型区域。模型结构由

阳极燃料流道 (AC), 石墨毡阳极 (ACL), 电解液燃料混合液主流道 (简称“主流道”, MC) 以及空气自呼吸阴极 [包括多孔扩散层 (CDL) 和催化层 (CCL)] 4 部分组成。每个部分在 x - y 平面的几何尺寸完全相同。由于几何区域关于 y - z 平面对称, 因此选取几何区域的一半作为计算区域进行计算, 几何参数如表 1 所示。

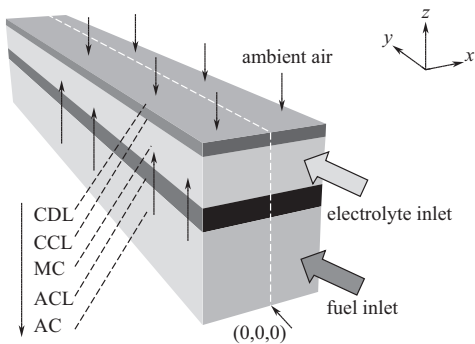


图 1 计算区域示意图

Fig. 1 Computational domain of present MMFC

表 1 几何区域尺寸参数

Table 1 Dimensional parameters of geometrical domain

Dimension parameter	Value/mm	Source
length of channel	20	estimated
width of channel	1.5	Ref. [8]
height of AC	1	Ref. [8]
height of MC	2	Ref. [8]
thickness of ACL	0.5	estimated
thickness of CCL	0.02	Ref. [8]
thickness of CDL	0.26	Ref. [8]

选用甲酸和稀硫酸混合物作为燃料, 稀硫酸作为电解液。燃料从阳极燃料流道入口通入, 垂直于流动方向渗透通过石墨毡电极, 反应的同时流入主流道, 与直接从主流道进入的电解液汇合, 并一起经主流道流出电池, 其间将形成一定的扩散混合区。周围空气中的氧气, 通过扩散作用依次进入阴极扩散层 (采用碳纸) 和阴极催化层, 在催化层内与从阳极传输而来的质子和从外电路传输而来的电子进行还原反应。在上述过程中所涉及的相关计算参数见表 2。

表 2 模型中使用的参数
Table 2 Properties used in model

Parameter	Value	Ref.
density, ρ	1000 kg·m ³	[8]
viscosity, μ	0. 001 Pa·s	[8]
diffusivity of fuel, D_f	5×10^{-10} m ² ·s ⁻¹	[8]
fuel inlet concentration, C_f	1000 mol·m ⁻³	
diffusivity of oxygen, D_O	$2. 1 \times 10^{-5}$ m ² ·s ⁻¹	[8]
oxygen mass fraction at air/cathode interface, $\omega_{O,O}$	0. 228	
porosity of anode, ϵ_a	0. 929	[18]
permeability of anode, K_a	$3. 46 \times 10^{-12}$ m ²	[18]
conductivity of anode, σ_a	1000 S·m ⁻¹	[18]
porosity of CDL, $\epsilon_{c,dl}$	0. 7	[19]
porosity of CCL, $\epsilon_{c,cl}$	0. 4	[19]
permeability of CDL, $K_{a,dl}$	$1. 0 \times 10^{-12}$ m ²	[19]
permeability of CCL, $K_{a,cl}$	$1. 5 \times 10^{-14}$ m ²	[19]
conductivity of CDL, $\sigma_{c,dl}$	$1. 15 \times 10^4$ S·m ⁻¹	[20]
conductivity of CCL, $\sigma_{c,cl}$	$7. 27 \times 10^5$ S·m ⁻¹	[21]
conductivity of electrolyte, σ_l	43 S·m ⁻¹	[8]
exchange current density of fuel, $i_{0,f}$	0. 1194 A·m ⁻²	[22]
exchange current of oxygen, $i_{0,O}$	0. 0015 A·m ⁻²	[23]
charge transfer coefficient of anode, α_a	0. 5	[8]
charge transfer coefficient of cathode, α_c	0. 5	[8]
reference concentration of fuel, $C_{f,ref}$	500	[8]
reference concentration of oxygen, $C_{O,ref}$	8. 5	[8]
number of electrons transferred of anode, n_a	1	[22]
number of electrons transferred of cathode, n_c	1	[22]

1. 2 基本假设

模型的建立考虑了电池中流动、传质、电极反应动力学和电荷传递等多场耦合关系，并对模型进行了如下假设：

- (1) 电池工作于稳态等温条件下；
- (2) 流体处于忽略体积力的不可压缩流体的层流流动状态；
- (3) 电极及电解液的物理性质均匀且各向同性；
- (4) 流道中 H⁺ 浓度基本不变，H⁺ 通过电迁移方式从阳极传输到阴极；
- (5) 模拟工况处于较低电流密度下，反应产生的二氧化碳完全溶解在溶液中；
- (6) 催化剂均匀分布在石墨毡阳极内部。

1. 3 控制方程及边界条件

1. 3. 1 流动方程 计算区域内的质量守恒方程用式 (1) 表示

$$\nabla \cdot \boldsymbol{u} = 0$$

(1)

主流道与阳极燃料流道内动量方程为

$$\rho(\boldsymbol{u} \cdot \nabla) \boldsymbol{u} = -\nabla P \boldsymbol{I} + \boldsymbol{u} \cdot \nabla (\nabla \boldsymbol{u} + (\nabla \boldsymbol{u})^T)$$

(2)

具有多孔结构的阴极扩散层、催化层和石墨毡阳极内的动量方程为

$$\frac{\rho}{\epsilon^2} [(\boldsymbol{u} \cdot \nabla) \boldsymbol{u}] = -\nabla P \boldsymbol{I} + \nabla \cdot \left[\frac{1}{\epsilon} \mu (\nabla \boldsymbol{u} + (\nabla \boldsymbol{u})^T) - \frac{2}{3} \frac{\mu}{\epsilon} (\nabla \cdot \boldsymbol{u}) \boldsymbol{I} \right] - \frac{\mu}{K} \boldsymbol{u}$$

(3)

式中, P 为局部压力, Pa; $\boldsymbol{u}$ 为液体流速, m·s⁻¹。

边界条件：设置进入阳极燃料流道和主流道的反应物流量相等，且为常数；设置出口为压力边界条件，恒为 1 个大气压；其余所有壁面为无滑移边界条件；与流道接触的多孔介质层界面压力连续。

1. 3. 2 物质传输 燃料从阳极侧燃料流道向主流道的传输用对流扩散方程描述

$$\nabla \cdot (-D_f^{\text{eff}} \nabla C_f) + \boldsymbol{u} \cdot \nabla C_f = S_f$$

(4)

其中，石墨毡阳极催化层内源相为

$$S_f = -\frac{\nu i_a}{2F}$$

(5)

式中, i_a 为阳极电流密度, A·m⁻²; ν 为消耗燃料的化学计量数, mol; F 为 Faraday 常数, C·mol⁻¹。

阳极燃料流道内源相为

$$S_f = 0$$

(6)

氧气从周围环境向多孔阴极扩散至催化层进行反应，传质过程采用 Maxwell-Stefan 方程进行描述

$$\nabla \cdot \left\{ -\rho_g \omega \sum_{j=1}^2 D_{Oj}^{\text{eff}} \left[\frac{M}{M_j} (\nabla \omega_j + \omega_j \frac{\nabla M}{M}) + (x_j - \omega_j) \frac{\nabla P}{P} \right] \right\} = S_O$$

(7)

式中, g 代表气体混合物。等号右边阴极催化层内源相为

$$S_O = -\frac{|i_c|}{2F} M_O$$

(8)

阴极扩散层内源相为

$$S_O = 0$$

(9)

选取 Bruggemann 方程对表征物质在多孔层内传输的扩散系数进行修正

$$D_i^{\text{eff}} = \epsilon^{1.5} D_i$$

(10)

边界条件：阳极燃料流道入口的燃料和主流道

电解液入口的电解液浓度恒定；主流道出口为对流出口；与周围空气接触的阴极界面上的氧的质量分数等于通常情况下空气中氧气的质量分数，氧气通过扩散进入阴极；甲酸燃料浓度由于在过电位较高的流道-阴极催化层截面发生完全氧化，设置为 0；其余壁面为零通量边界条件。

1.3.3 电荷守恒 在主流道中溶液的离子电势满足

$$\nabla \cdot (-\sigma_l \nabla \phi_l) = 0 \quad (11)$$

在阴极扩散层、催化层和石墨毡阳极中溶液的离子电势和电极电子电势方程分别为

$$\nabla \cdot (-\sigma_l^{\text{eff}} \nabla \phi_l) = 0 \quad (12)$$

$$\nabla \cdot (-\sigma_s^{\text{eff}} \nabla \phi_s) = 0 \quad (13)$$

式中，有效电导率为

$$\sigma_s^{\text{eff}} = (1 - \epsilon)^{1.5} \sigma_s \quad (14)$$

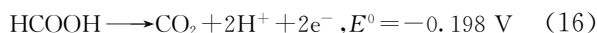
$$\sigma_l^{\text{eff}} = \epsilon^{1.5} \sigma_l \quad (15)$$

式中，下角标 l 和 s 分别代表电解液和电极；上角标 eff 表示有效值。

边界条件：阴极扩散层和阳极石墨毡边缘设置集电体，分别给定恒定电势，即相当于给定恒定电池电压；其余壁面为零通量边界条件。

1.3.4 电化学反应 在电池的石墨毡阳极和阴极催化层中，分别发生了燃料的电化学氧化和氧气的电化学还原反应，反应方程式如下（ E^0 表示标准电动势）：

阳极



阴极



反应产生的电流作为源相与物质守恒方程相耦合，利用 Butler-Volmer 方程对局部电流进行计算

$$i_a = ai_{0,f} \left(\frac{C_f}{C_{f,\text{ref}}} \right)^\beta \left[\exp \left(\frac{\alpha_a n F}{RT} \eta \right) - \exp \left(-\frac{\alpha_c n F}{RT} \eta \right) \right] \quad (18)$$

$$i_c = ai_{0,o} \left(\frac{C_o}{C_{o,\text{ref}}} \right)^\beta \left[\exp \left(\frac{\alpha_a n F}{RT} \eta \right) - \exp \left(-\frac{\alpha_c n F}{RT} \eta \right) \right] - \frac{2FN_{\text{crossover}}}{\eta} \quad (19)$$

$$\eta = \phi_s - \phi_l - E_{\text{eq}} \quad (20)$$

式中， a 为体积比表面积， $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ ； β 为反应级数； η 为过电势，V； R 为通用气体常数， $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ ； T 为热力学温度，K； N 表示燃料通量， $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ； ϕ 为局部电势，V； E_{eq} 表示平衡电势，V。下角标 ref 代表参考值。式（19）等号右边的最后一项表示燃料通过扩散渗透到主流道

与阴极催化层截面的通量，与阴极催化剂直接反应产生的寄生电流。

1.4 求解步骤

采用 Comsol Multiphysic 软件对所建立模型进行求解计算。整个计算区域采用规则的结构化六面体网格。计算前对模型的网格进行独立性检查。在原有网格的基础上，分别对网格数量进行了 20% 的减少和 20% 的增加，在其他参数相同的情况下，得到了几乎一致的结果。为节省计算成本，最终采用的网格数量为 225920。

2 结果及讨论

2.1 石墨毡阳极电池性能

2.1.1 可渗透阳极电池性能对比 为验证三维石墨毡阳极的优势，分别采用碳纸、碳布和石墨毡（厚 0.5 mm）作为可渗透阳极，在阳极燃料流道入口燃料浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，燃料和阴极电解液流量均为 $333 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ 的工况下，对 MMFC 性能进行了模拟，结果如图 2 所示。从图中可以看出，采用碳纸和碳布作为可渗透阳极时，电池的性能差别不大。而采用三维石墨毡可渗透阳极时电池性能有了明显的提高，其极限电流密度和最大功率密度分别为 $141.7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $20.8 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，比碳纸和碳布阳极的电池分别提高了 12% 和 50%。这主要是由于石墨毡孔隙率较大导致电池内部流动传质阻力减小，同时附着了更多的催化剂，反应位点更多，反应产生的电流密度和功率密度增大。

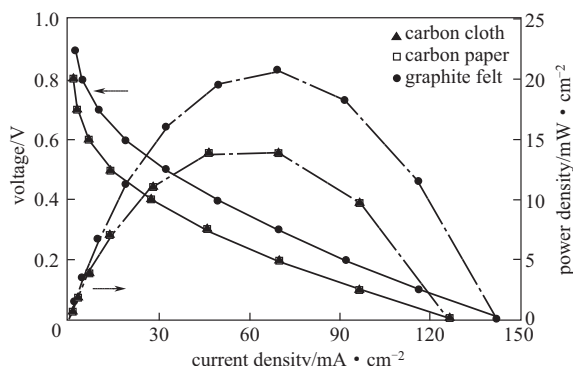


图 2 3 种材料可渗透阳极 MMFC 性能对比

Fig. 2 Performance comparison of three materials as flow-through anode in MMFC

此外，在相同情况下，三维石墨毡可渗透阳极 MMFC 的燃料利用率 $\eta [\eta = (Ai_a / nFC_{\text{in}}Q_{\text{in}}) \times$

100%], 其中 A 、 C_{in} 和 Q_{in} 分别为催化层与阳极燃料流道的接触面积、通入阳极燃料流道的燃料浓度和流量) 比碳纸/碳布可渗透阳极 MMFC 提高了 2.37 倍。因此, 研究证明使用三维石墨毡作可渗透阳极的电极材料可显著提高燃料的利用率及电池性能。

2.1.2 传质特性 图 3 示出了在前述工况下, 电压 0.8 V 和 0.2 V 时沿流动方向不同位置的 x - z 截面处, 燃料在燃料阳极流道、石墨毡阳极和主流道内浓度分布。当电压为 0.8 V 时, 电化学反应速率小, 消耗的燃料较少, 石墨毡阳极内的燃料浓度几乎保持不变, 渗透至主流道的燃料浓度依旧较高。因此, 沿着流动方向, 燃料与电解质的扩散混合区在主流道中的位置逐渐向阴极侧偏移, 同时扩散混合区域越来越宽 [图 3 (a)]。当电压为 0.2 V 时, 电化学反应剧烈, 燃料消耗量增大, 在 $y=0.01$ mm 时燃料在石墨毡阳极内部出现了明显的浓度梯度, 此后在主流道中依然出现了燃料与电解质的扩散混合区, 且混合区宽度逐渐增大, 但主流道中的燃料浓度明显较低 [图 3 (b)]。

在主流道中燃料和电解液的扩散混合容易造成两种液体相互渗透。当燃料渗透到阴极时, 会形成寄生电流, 降低电池性能。图 4 示出了在前述工况下寄生电流随电池电压的变化。从图可知, 寄生电流随着电池电压降低而减小, 也即燃料渗透随着电池电压降低而减小, 渗透效应在电池电压为 0.8 V 时最为严重。但需要指出的是, 此时寄生电流也只占电流密度的 0.86%, 因此, 在石墨毡阳极的 MMFC 中燃料渗透现象并不严重。

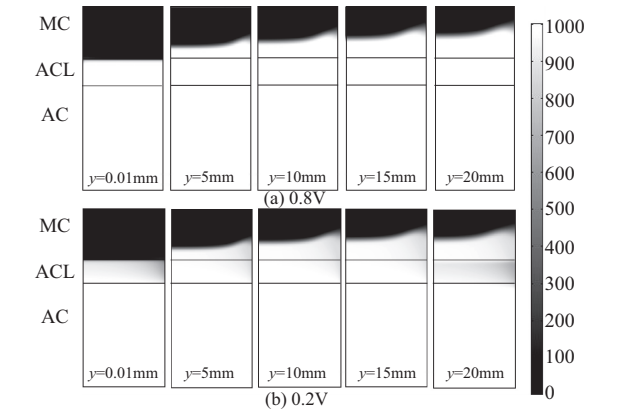


图 3 石墨毡电极 MMFC 沿流动方向不同 x - z 截面处的燃料浓度分布

Fig. 3 Fuel concentration distribution in flow direction in three-dimensional graphite felt MMFC/ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

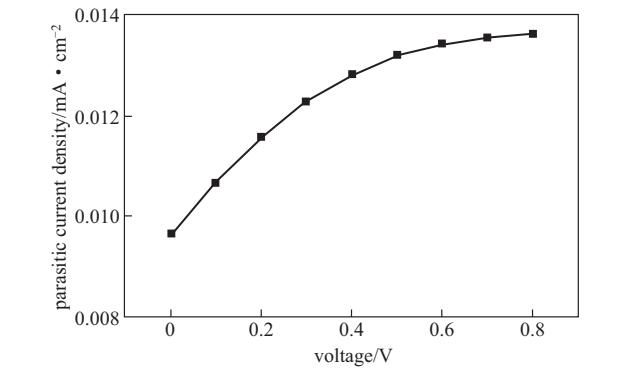


图 4 寄生电流随电池电压的变化

Fig. 4 Variation of parasitic current density along with cell voltage

2.2 催化层厚度对电池性能的影响

在入口反应物流量为 $100 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 、入口燃料和电解液浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下, 石墨毡厚度 (0.5、1、1.5 和 2 mm) 对 MMFC 性能的影响如图 5 所示。当石墨毡电极厚度从 0.5 mm 增加到 1.5 mm 时, 最高功率密度随之增大, 但其增量值逐渐减小。分析其主要原因: 一方面, 催化层厚度的增加, 导致催化剂反应活性区域增加, 燃料可在更多的反应位点上进行电化学氧化反应, 因此电池性能升高; 另一方面, 随着催化层增厚, 燃料渗透进入催化层的过程中, 流动及传质阻力均增大, 靠近主流道侧的催化层区域燃料的氧化反应相对不充分, 同时欧姆内阻增大, 进而导致性能增量越来越小。当石墨毡厚度为 2 mm 时, 电池性能已基本保持不变。这主要是因为此时由于有效化学反应面积增加引起的性能增加与流动、传质和欧姆阻力增加导致的性能减小基本达到平衡。

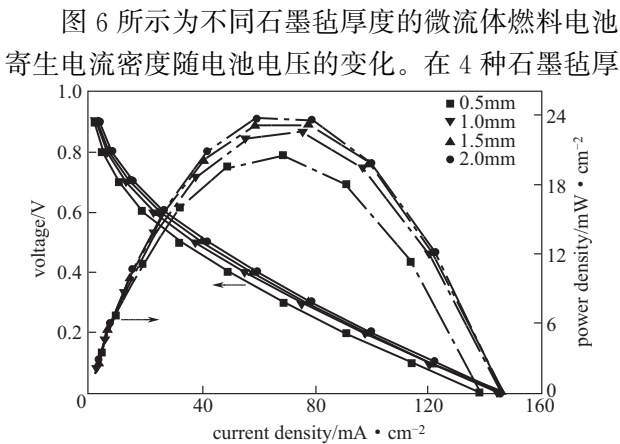


图 5 石墨毡阳极厚度对电池性能的影响

Fig. 5 Effect of graphite felt anode thickness on cell performance

度下, 寄生电流都随电压的减小而减小。在中高电压区域 ($0.5 \sim 0.9 \text{ V}$), 石墨毡厚度对电池寄生电流密度的影响不明显; 但是在中低电压区域 ($0 \sim 0.4 \text{ V}$), 寄生电流密度随着石墨毡厚度增加而增大。这是由于石墨毡厚度越小, 燃料甲酸流经石墨毡的阻力损失越小, 这使得进入主流道的燃料仍具有较高的流速, 特别是在平行于 x - y 平面的速度相对更大, 因此与来流的电解液在主流道中的扩散混合程度越小, 从而导致寄生电流密度最小。

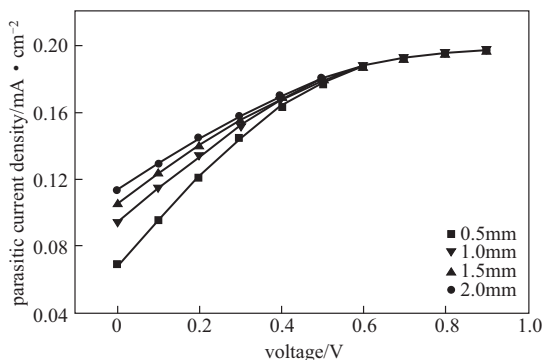


图 6 石墨毡阳极厚度对寄生电流密度的影响

Fig. 6 Effect of graphite felt anode thickness on parasitic current density

2.3 反应物流量对电池性能的影响

为了研究入口反应物流量对石墨毡阳极自呼吸微流体燃料电池性能的影响, 模拟中采用 20、50、100 和 $333 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ 4 个流量工况, 在燃料浓度 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、催化层厚度为 0.5 mm 时对电池性能进行模拟, 结果如图 7 所示。从图中可以看出, 入口流量从 20、50、100 $\mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ 依次增加时, 电池性能依次升高。当流量为 $20 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 由于流量过小, 导致该流量下燃料量较少, 因此较高电流密度区域 ($> 60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 出现了浓差极化, 限制了电池的性能。随着流量的增加, 极化现象得到一定程度的消除。但继续提高流量至 $333 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$, 电池性能基本维持不变。这主要是因为浓差极化消除后继续增大流量, 燃料传质已经不再是限制电池性能的主要因素, 此时电化学反应动力学和欧姆内阻成为影响电池性能的关键。

图 8 表示了不同反应物流量下燃料渗透效应导致阴极产生的寄生电流随电压的变化。由图可知, 低流量下 (20 和 $50 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$), 寄生电流的变化随着电压的增大而增大; 当电压 0.3 V 时, 两流量

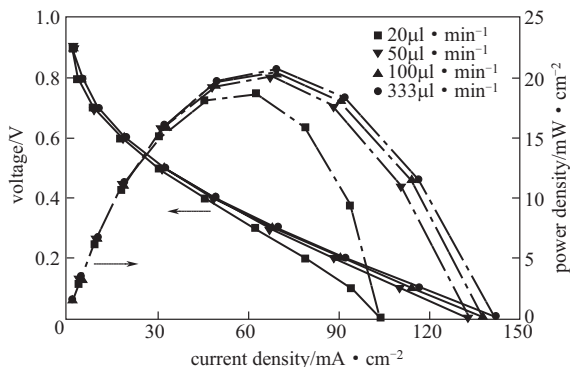


图 7 反应物流量对电池性能的影响

Fig. 7 Effect of reactant flow rate on cell performance

工况下燃料渗透引起的寄生电流密度占输出电流密度的 0.67% 和 0.46% 。而在中高流量下 (100 和 $333 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$), 寄生电流随电压的变化较小, 只占输出电流的 0.2% 。此外, 在低电压下, 低反应物流量所导致的燃料渗透量较小; 这是由于此时燃料负载量较低, 已在石墨毡电极内消耗殆尽, 因此进入主流道的燃料几乎为零。而在中高电压下, 低反应物流量下的燃料渗透量却远大于中高反应物流量下的渗透量; 这主要是中高反应物流量下, 进入主流道的燃料流速较高, 其与电解液间的扩散混合程度减弱, 从而导致寄生电流密度减小。

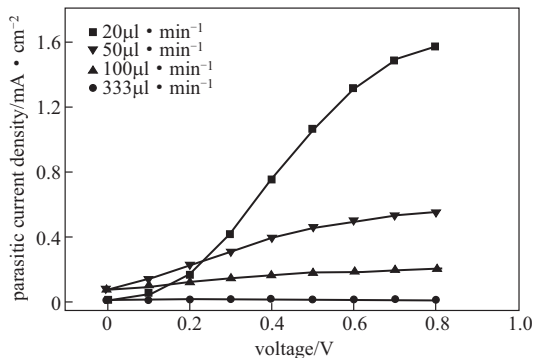


图 8 石墨毡阳极微流体燃料电池内寄生电流密度随反应物流量的变化

Fig. 8 Variation of parasitic current densities of graphite felt anode MMFC along with reactant flow rate

3 结 论

本文针对具有三维石墨毡可渗透阳极的自呼吸微流体燃料电池, 建立了单相等温的三维数学模型。验证了采用石墨毡三维阳极强化电池性能的理论可行性, 分析了电池内燃料传质及渗透特性, 讨论了石墨毡阳极厚度和反应物流量的影响, 得到了

以下主要结论。

(1) 采用三维石墨毡材料作阳极的自呼吸微流体燃料电池可提高燃料利用率和电池性能。

(2) 石墨毡电极厚度增加, 电流密度和功率密度随之增大, 后基本保持不变; 燃料渗透导致的寄生电流密度也随石墨毡厚度的增加而增大。

(3) 随着反应物流量增大, 电池性能不断升高后逐渐趋于稳定; 寄生电流密度随之呈减小趋势。

符 号 说 明

- C——浓度, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$
 D ——扩散系数, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
 E ——电动势, V
 F ——法拉第常数, $\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$
 i ——电力密度, $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$
 K ——渗透率, m^2
 M ——摩尔质量, $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
 N ——通量, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
 P ——压力, Pa
 R ——气体常数, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
 S ——源项
 T ——温度, T
 u ——速度, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
 x ——摩尔分数
 α ——电荷转移系数
 β ——反应级数
 ϵ ——孔隙率
 η ——过电势, V
 μ ——黏度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$
 ν ——化学计量数
 ρ ——密度, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
 σ ——电导率, $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$
 ϕ ——局部电势, V
 ω ——质量分数

上角标

- eff——有效值
 0——标准值

下角标

- a——阳极
 c——阴极
 cl——催化层
 crossover——渗透
 dl——扩散层
 eq——平衡态
 f——燃料
 g——气体
 l——电解液
 O——氧气

ref——参考值

s——固相电极

References

- [1] CHOU S K, YANG W M, CHUA K J, *et al.* Development of micro power generators—a review [J]. *Applied Energy*, 2011, **88** (1): 1-16
- [2] 张雁玲, 王红涛, 孟凡飞, 等. 微流体燃料电池发展现状 [J]. *化工进展*, 2016, **35** (1): 65-73.
ZHANG Y L, WANG H T, MENG F F, *et al.* Development status of microfluidic fuel cell [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, **35** (1): 65-73.
- [3] LI Z, KONG W, LI J, *et al.* Predicting the performance of microfluidic fuel cells [J]. *Journal of University of Science and Technology of China*, 2010, **40** (10): 1023-2018
- [4] 李丹, 宋天丹, 康敬欣, 等. 燃料电池用质子交换膜的研究进展 [J]. *电源技术*, 2016, **40** (10): 2084-2087.
LI D, SONG T D, KANG J X, *et al.* Development of proton exchange membrane for fuel cell [J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2016, **40** (10): 2084-2087.
- [5] QIN C, WANG J, YANG D, *et al.* Proton exchange membrane fuel cell reversal: a review [J]. *Catalyst*, 2016, **6** (12): 197-217.
- [6] JAHNKE T, FUTTER G, LATZ A, *et al.* Performance and degradation of proton exchange membrane fuel cells: state of the art in modeling from atomistic to system scale [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, **304** (1/2): 207-233.
- [7] KIM J H, KIM H K, HWANG K T, *et al.* Performance of air-breathing direct methanol fuel cell with anion-exchange membrane [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35** (2): 768-773.
- [8] ZHANG B, YE D D, SUI P C, *et al.* Computational modeling of air-breathing microfluidic fuel cells with flow-over and flow-through anodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, **259** (4): 15-24.
- [9] WANG Y, WANG C Y, CHEN K S. Elucidating differences between carbon paper and carbon cloth in polymer electrolyte fuel cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, **52** (12): 3965-3975.
- [10] FAIREWATHER J D, CHEUNG P, ST-PIERRE J, *et al.* A microfluidic approach for measuring capillary pressure in PEMFC gas diffusion layers [J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, **9** (9): 2340-2345.
- [11] RATHOURE A K, PRAMANIK H. Electrooxidation study of methanol using H_2O_2 , and air as mixed oxidant at cathode in air breathing microfluidic fuel cell [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, **41** (34): 15287-15294.
- [12] QIAN F, HE Z, THELEN M P, *et al.* A microfluidic microbial fuel cell fabricated by soft lithography [J]. *Bioresour. Technol.*, 2011, **102** (10): 5836-40.
- [13] CUNHA Á, MARTINS J, RODRIGUES N, *et al.* Vanadium redox flow batteries: a technology review [J]. *International Journal of Energy Research*, 2015, **39** (7): 889-918.

- [14] PARASURAMAN A, LIM T M, MENICTAS C, *et al.* Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, **101** (7): 27-40.
- [15] WANG S, ZHAO X, COCHELL T, *et al.* Nitrogen-doped carbon nanotube/graphite felts as advanced electrode materials for vanadium redox flow batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, **3** (16): 2164-2167.
- [16] WEBER A Z, MENCH M M, MEYERS J P, *et al.* Redox flow batteries: a review[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2011, **41** (10): 1137-1164.
- [17] CHENG T T, GYENGE E L. Novel catalyst-support interaction for direct formic acid fuel cell anodes: Pd electrodeposition on surface-modified graphite felt [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2009, **39** (10): 1925-1938.
- [18] YOU D, ZHANG H, JIAN C. A simple model for the vanadium redox battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, **54** (27): 6827-6836.
- [19] YANG W W, ZHAO T S. A two-dimensional, two-phase mass transport model for liquid-feed DMFCs [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, **52** (20): 6125-6140.
- [20] KRISHNAMURTHY D, JOHANSSON E O, JIN W L, *et al.* Computational modeling of microfluidic fuel cells with flow-through porous electrodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, **196** (23): 10019-10031.
- [21] SONG D, WANG Q, LIU Z, *et al.* Numerical optimization study of the catalyst layer of PEM fuel cell cathode[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, **126** (1/2): 104-111.
- [22] XUAN J, LEUNG D Y C, WANG H Z, *et al.* Air-breathing membraneless laminar flow-based fuel cells: do they breathe enough oxygen? [J]. *Applied Energy*, 2013, **104** (2): 400-407.
- [23] ZHANG H, XUAN J, XU H, *et al.* Enabling high-concentrated fuel operation of fuel cells with microfluidic principles: a feasibility study[J]. *Applied Energy*, 2013, **112** (4): 1131-1137.