



# 质子交换膜燃料电池催化层模型研究进展与展望

郝明晟, 李印实\*, 何雅玲\*

西安交通大学能源与动力工程学院, 热流科学与工程教育部重点实验室, 西安 710049

\* 联系人, E-mail: [ysli@mail.xjtu.edu.cn](mailto:ysli@mail.xjtu.edu.cn); [yalinghe@mail.xjtu.edu.cn](mailto:yalinghe@mail.xjtu.edu.cn)

2022-01-01 收稿, 2022-02-27 修回, 2022-02-28 接受, 2022-03-02 网络版发表

国家重点研发计划(2021YFB4001305)资助

**摘要** 质子交换膜燃料电池是一种零/低碳排放的高效能量转换技术, 对我国实现“碳达峰、碳中和”战略目标具有重要意义. 催化层是直接决定电池性能与寿命的关键组件之一, 也是电池规模化商用的核心. 催化层具有复杂的多物理场多尺度耦合输运反应过程, 需要借助精确的数值模型来理解内部的传输与反应机制. 本文回顾了近年来氢燃料电池催化层模型的研究进展, 重点介绍了典型模型的建模思想, 讨论了不同模型的适用性, 简述了典型应用参考实例, 并对模型的未来研究方向提出了一些建议.

**关键词** 燃料电池, 质子交换膜, 催化层, 数值模型

质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)是将化学能直接转化为电能的能量转换技术, 具有转化效率高、工作温度低、产物无污染等优点. 因此, PEMFC可用于便携能源、交通运输、固定电站等领域, 起到减少环境污染、降低碳排放的作用, 具有广阔的市场前景. 据统计, 交通运输领域碳排放占整个社会碳排放总量的30%左右, 燃料电池汽车的规模化应用将对我国实现“碳达峰、碳中和”的目标起到重要作用<sup>[1]</sup>. 过去几年, 以丰田为代表的汽车制造商已经开始销售燃料电池汽车<sup>[2]</sup>. 然而, PEMFC受限于高催化剂成本<sup>[3]</sup>, 距离大规模商用仍有一段距离. 为此, 有必要对电池中的复杂物理化学过程进行深入研究, 阐明各部分的相互作用机制, 提升催化层的性能和寿命, 进而降低电池成本.

在质子交换膜燃料电池内部存在复杂的传输反应过程, 如图1所示. 反应物(氢气、氧气)首先沿气体通道(gas channel, GC)流动, 然后在对流和扩散的作用下依次穿过气体扩散层(gas diffusion layer, GDL)与微孔层

(micro porous layer, MPL)到达催化层(catalyst layer, CL), 最终在CL三相界面(triple-phase boundary, TPB)处发生氧化还原反应, 生成产物并放出热量. 由此可见, CL中不仅发生两相流动与物质输运过程, 同时还伴随有电化学反应与产热, 是电池中最复杂的关键组件之一.

催化层一般由碳载体、催化剂、离聚物和孔隙四相组成. 典型的电极制备方式是将分散良好的浆液沉积到基底上, 等溶液蒸发后, Pt颗粒、碳载体与离聚物形成一个复杂的多孔结构, 如图1所示: (1) 碳载体为Pt颗粒提供支撑, 同时传导电子; (2) 离聚物为质子和反应物气体<sup>[4]</sup>提供传导路径; (3) 孔隙为反应物和产物的传输提供通路; (4) Pt颗粒则是电化学反应的催化位点. 电化学反应在离聚物、孔隙和催化剂组成的三相交界处发生, TPB越多, 电池性能越高. CL的传输与反应能力共同决定了电池性能的高低.

数值模拟可以提供实验手段无法获得的细节与过程, 是揭示CL内部物质输运与反应特征的有力研究工

引用格式: 郝明晟, 李印实, 何雅玲. 质子交换膜燃料电池催化层模型研究进展与展望. 科学通报, 2022, 67: 2192-2211

Hao M S, Li Y S, He Y L. Model of catalyst layers for proton exchange membrane fuel cells: Progress and perspective (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 2192-2211, doi: [10.1360/TB-2022-0002](https://doi.org/10.1360/TB-2022-0002)

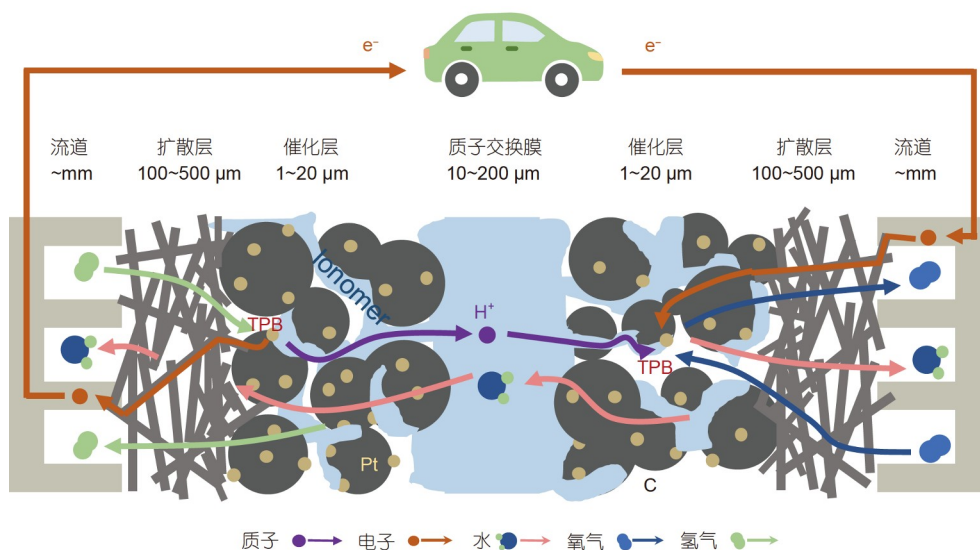


图1 (网络版彩色)膜电极内物质传输与电极反应示意图

Figure 1 (Color online) Schematic of mass transport and electrode reactions in the membrane electrode assembly

具。本文重点回顾了质子交换膜燃料电池阴极CL模型的研究进展, 主要关注基于连续性控制方程的数值工作, 对涉及分子动力学、密度泛函等理论的颗粒模型 (particle-based model)进行了简要介绍。按照CL假设的不同, 本文将模型划分为界面模型(interface model)、均质模型(homogeneous model)、团聚体模型(agglomerate model)和孔隙尺度模型(pore-scale model), 主要阐述各种CL模型的建模思想与控制方程, 并简述模型应用实例与适用范畴, 对模型未来的研究方向提出一些建议。

## 1 界面模型

界面模型忽略了CL的传质过程, 将CL视作允许物质进出的无限薄边界, 是最简单的CL模型, 如图2所示。本节按照建模方向和模型维度的不同, 介绍CL边界的数值模拟方法和相邻计算域中的控制方程。

### 1.1 界面模型原理与方程

界面模型通过设置在扩散层边界的物质通量表示CL内的反应消耗与产出。向外流出的物质通量表示反应物被消耗的过程, 向内流入的物质通量则表示产物生成的过程。电池运行中, 反应物沿流道传输的同时存在向膜侧的扩散, 扩散量应等于CL层的反应量。根据这一特点, 界面假设可应用在平行流道模型中, 通过设置边界上的物质通量, 替代模拟CL中的物质消耗, 如图3(a)

所示。早期模型甚至将GDL与CL一并应用界面假设视作无限薄界面, 流道中物质控制方程可表示为<sup>[5,6]</sup>

$$\frac{dM_i}{dx} = -hN_{i,y}(x), \quad (1)$$

式中,  $M_i(\text{mol s}^{-1})$ 为流道内物质 $i$ 的摩尔流量, 在PEMFC中 $i$ 一般指 $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ ;  $h(\text{m})$ 为流道宽度;  $N_{i,y}(x)$  ( $\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ )为垂直流道方向上流出的物质 $i$ 通量, 代表界面CL中消耗的物质 $i$ 的量。由于物质浓度在沿着流道方向上不断变化, 电化学反应导致的物质消耗处处不同, 因此 $N_{i,y}(x)$ 与流道长度 $x$ 有关。

界面模型也可用于垂直流道方向的二维建模<sup>[7,8]</sup>, 如图3(b)所示。在垂直流道模型中, GDL中的物质分布

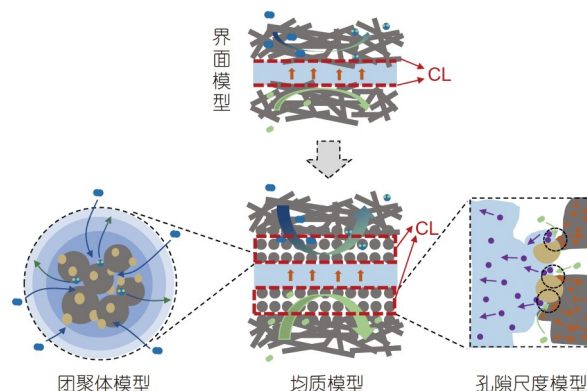


图2 (网络版彩色)催化层模型示意图

Figure 2 (Color online) Schematic of catalyst layer models

能被清晰地体现出来, 流道传输则被简化为具有恒定浓度的边界条件. 反应物通过恒定的传质系数扩散进入多孔介质, 边界方程如下<sup>[7]</sup>:

$$D_i \frac{\partial x_i}{\partial y} = H(x_i - \bar{x}_i), \quad (2)$$

式中,  $x_i$ 为物质*i*的质量分数,  $\bar{x}_i$ 为流道中的气体质量分数;  $D_i$ ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )为物质*i*的扩散系数;  $H$ ( $\text{m s}^{-1}$ )为从流道到多孔介质区域的物质传输系数. GDL中物质传输过程由二维达西定律和物料守恒方程表示:

$$u_g = -\frac{K}{\mu_g} \nabla p_g, \quad (3a)$$

$$\nabla \cdot (\rho_g u_g) = 0, \quad (3b)$$

$$D_i \nabla \cdot (\rho_g \nabla x_i) = \rho_g u_g \cdot \nabla x_i, \quad (3c)$$

式中,  $p_g$ (Pa)为气体压强,  $\rho_g$ ( $\text{kg m}^{-3}$ )为气体密度,  $u_g$ ( $\text{m s}^{-1}$ )为气体速度,  $K$ ( $\text{m}^2$ )为渗透率,  $\mu_g$ (Pa s)为气体动力黏度. 界面模型设置在GDL与膜的交接处:

$$D_i \frac{\partial x_i}{\partial y} = -kx_i, \quad (4)$$

式中,  $k$ ( $\text{m s}^{-1}$ )为恒定反应速率. CL中物质消耗速率与边界处物质的浓度相关.

上述两种模型都能简单模拟电池内的物质分布, 但均无法完整揭示电池内传质过程. 随着计算能力的发展, 能够更全面揭示电池内部过程的三维模型逐渐兴起, 如图3(c)所示. 三维界面模型中, 流道内的流动采用Navier-Stokes方程计算, 多孔介质中的流动通过达西定律进行计算, 整个计算域中遵守物料、电荷守恒. 电池中除了CL外, 其他任何组件内都不会发生电化学反应, 所以各种守恒控制方程都不涉及反应源项. 由于界面模型的假设, 仅在GDL与膜的边界处存在由电流

密度决定的多项通量<sup>[9]</sup>:

$$n \cdot N_{\text{O}_2} = \frac{i}{4F} M_{\text{O}_2}, \quad (5a)$$

$$n \cdot N_{\text{H}_2\text{O}} = -\frac{i}{2F} M_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (5b)$$

$$n \cdot (\sigma_s \nabla \phi_s) = -i, \quad (5c)$$

$$n \cdot (\sigma_n \nabla \phi_n) = i, \quad (5d)$$

$$n \cdot u = \frac{i}{4F} M_{\text{O}_2} - \frac{i}{2F} M_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (5e)$$

式中,  $n$ 为垂直界面的法向量;  $F$ 为法拉第常数( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ );  $M_{\text{O}_2}$ 与 $M_{\text{H}_2\text{O}}$ ( $\text{g mol}^{-1}$ )分别为氧气与水的摩尔质量;  $\sigma_s$ 与 $\sigma_n$ ( $\text{S m}^{-1}$ )分别为电极与电解质的电导率;  $\phi_s$ 与 $\phi_n$ (V)分别为电极电势与电解质电势;  $i$ ( $\text{A m}^{-2}$ )为电流密度, 通过Butler-Volmer(BV)方程求解. 式(5a)和(5b)表示物质消耗通量, 式(5c)和(5d)表示电流通量, 式(5e)表示边界动量通量. 模拟结果能得到除CL外, 整个电池的三维物质浓度分布. BV方程可以参考下式:

$$i = i_0 \left[ \frac{C_{\text{R}}}{C_{\text{R}}^{\text{ref}}} e^{\left(\frac{\alpha n \eta F}{RT}\right)} - \frac{C_{\text{O}}}{C_{\text{O}}^{\text{ref}}} e^{\left(-\frac{(1-\alpha) n \eta F}{RT}\right)} \right], \quad (6)$$

式中,  $i_0$ ( $\text{A m}^{-2}$ )为交换电流密度,  $C_{\text{R}}^{\text{ref}}$ 和 $C_{\text{O}}^{\text{ref}}$ ( $\text{mol m}^{-3}$ )分别为还原物与氧化物的参考浓度,  $\eta$ (V)为过电势,  $\alpha$ 为电荷转移系数;  $R$ 为气体常数( $8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ );  $T$ (K)为反应温度.

此外, 界面模型还有一种添加边界源项的计算方式. 该方法会在最贴近GDL与膜边界的网格中加入非零反应源项, 代表发生在催化层内的电化学反应<sup>[10,11]</sup>. 反应源项可表示为

$$S_i = -\frac{M_i}{n_i F} i, \quad (7)$$

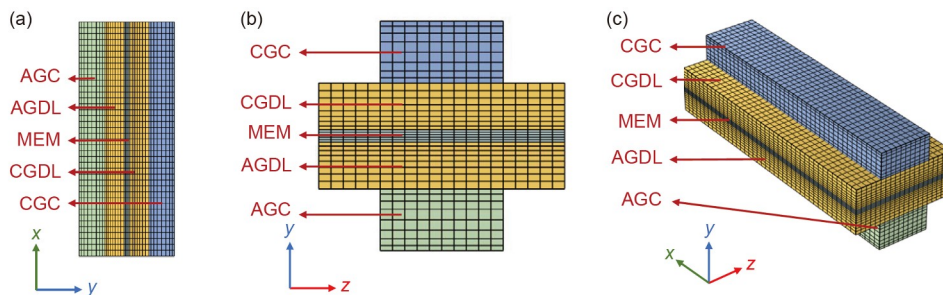


图3 (网络版彩色)界面模型示意图. (a) 二维平行流道模型; (b) 二维垂直流道模型; (c) 三维模型  
Figure 3 (Color online) Schematics of the interface model. (a) A two-dimensional model along the flow channel; (b) a two-dimensional model normal to the flow channel; (c) a three-dimensional model

式中,  $M_i$ 为物质 $i$ 的摩尔质量,  $n_i$ 为一个物质 $i$ 分子反应后对应生成或消耗的电子数. 边界源项法相当于将GDL的边界网格当作超薄CL, 只不过该CL具有与GDL相同的物质传输特性. 对于流道和GDL中的物质分布, 边界源项法同样能取得良好的模拟效果.

## 1.2 水传输的研究

PEMFC的放电性能会受到水分含量的强烈影响. 若电池中含水过多, 液态水将堵塞多孔介质的孔隙, 从而出现阴极淹没现象. 此时, 反应物气体难以输送至CL, 电池活化损失、浓差损失增大, 最终使放电性能大幅下降. 若电池含水过少, 会导致膜润湿性差, 膜的离子电导率下降, 致使电池欧姆损失增加, 最终同样导致放电性能下降. 因此, 合理地控制电池中的含水量, 对电池的高性能稳定运行至关重要. 界面模型因为设置简单和运行快速的特点, 成为研究燃料电池水管理的有力工具.

对于新兴的超薄CL, 由于物理结构符合界面模型假设, 适合采用界面模型揭示电池中的电流密度、压力分布和水传输方式之间的关系<sup>[12]</sup>. 同时, 界面模型还能对超薄CL燃料电池设计提供指导, 以发展更先进的高性能超薄CL. 此外, 流道水传输的非稳态两相研究同样适合采用界面模型. 流道的瞬态两相流需要计算资源较大, 且CL内的物质传输不是研究重点, 此时采用界面模型能起到简化计算的效果. 例如, 电池流道用流体体积法(volume of fluid, VOF)模拟, CL采用界面模型建模, 能在较短的时间内给出电流密度和产水率的空间分布信息, 方便对流道设计进行快速预估分析<sup>[13]</sup>.

## 1.3 界面模型适用性

界面模型相比其他CL模型在方程设置和计算上更加简化, 适用于研究GDL和GC内物质传输对全电池的影响. 对于复杂的数值计算, 采用界面模型可以节约一定的计算时间, 同时取得足够满意的全电池模拟效果. 此外, 对于CL厚度足以忽略的超薄CL电池, 界面模型是一个很好的近似, 能够在不影响模型准确性的前提下, 提高计算效率.

但另一方面, 界面模型中CL被过度简化, 使得模型失去揭示CL内部物质传输和反应过程的能力. 界面模型中无法体现三相界面对电化学反应的影响, 同样也无法探究低铂催化层中传质阻力的来源. 这些不足在一些情况下会导致模拟失真, 因此不建议在高精度或

者重点关注CL传质的电池模型中使用界面假设.

## 2 均质模型

均质模型假设碳载体、催化剂、离聚物和孔隙均匀分布在具有一定厚度的CL中, 且CL内任意位置都能发生电化学反应. 与界面模型相比, 均质模型的主要区别在于考虑了CL内的传输与反应过程, 但多数的CL控制方程并未涉及微观传质过程. 随着对CL认识的发展, CL的传质与反应方程逐渐被替换为涵盖更多微观传输与反应机理的修正方程. 因此, 本文将均质模型分为简单均质模型和修正均质模型.

### 2.1 简单均质模型原理与方程

均质模型假设CL内所有传输系数及电化学反应系数各处相同, 主要控制方程包括质量守恒方程、动量守恒方程、能量守恒方程、物料守恒方程和电荷守恒方程. 方程中添加了非零源项表示电化学反应的影响, 电流大小由式(6)求出. 一组等温均质模型内的控制方程为<sup>[14]</sup>

$$\frac{\partial(\rho\varepsilon)}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon\rho u) = S_m, \quad (8a)$$

$$\frac{\partial(\rho\varepsilon u)}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon\rho uu) = -\varepsilon \nabla p + \nabla \cdot (\varepsilon\mu \nabla u) + S_u, \quad (8b)$$

$$\frac{\partial(\varepsilon C_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon u C_i) = \nabla \cdot (D_i^{\text{eff}} \nabla C_i) + S_c, \quad (8c)$$

$$\nabla \cdot (\sigma_n^{\text{eff}} \nabla \phi_n) + S_f = 0, \quad (8d)$$

式中,  $\rho(\text{kg m}^{-3})$ 为流体密度;  $\mu(\text{Pa s})$ 为流体的动力黏度;  $\varepsilon$ 为计算域的孔隙率, 对于流道可以取1;  $u(\text{m s}^{-1})$ 为流体流速;  $p(\text{Pa})$ 为流体压力;  $C_i(\text{mol m}^{-3})$ 为物质 $i$ 的摩尔浓度;  $D_i^{\text{eff}}(\text{m}^2 \text{s}^{-1})$ 为物质 $i$ 的有效扩散系数;  $\sigma_n^{\text{eff}}(\text{S m}^{-1})$ 为电解质的有效电导率. 式(8a)~(8d)分别为质量、动量、物料和电荷守恒方程. 其中, CL的物料守恒源项与式(7)一致, 其他源项可以参考如下设置:

$$S_m = 0, \quad (9a)$$

$$S_u = -\frac{\mu}{K} \varepsilon^2 u, \quad (9b)$$

$$S_c = i. \quad (9c)$$

能量守恒控制方程可以参考下式<sup>[15]</sup>:

$$(\rho c_p) \frac{\partial T}{\partial t} + (\rho c_p)(u \cdot \nabla T) = \nabla \cdot (k^{\text{eff}} \nabla T) + S_T, \quad (10a)$$

$$S_T = \eta i + i^2 \left( \frac{1}{\sigma_s^{\text{eff}}} + \frac{1}{\sigma_n^{\text{eff}}} \right), \quad (10b)$$

式中,  $S_T(\text{J m}^{-3} \text{s}^{-1})$ 为CL内的产热, 包含反应热与电流热效应产热;  $c_p(\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1})$ 为比热容;  $k^{\text{eff}}(\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1})$ 为有效导热系数;  $\sigma_s^{\text{eff}}(\text{S m}^{-1})$ 为固相有效导电系数. 5个守恒方程与式(6)联立即可求解催化层内的全部反应过程.

早期的一维仿真已有采用均质假设的案例<sup>[16]</sup>, 这类模型能用于探索过电位、质子导电率、CL孔隙率、CL表面积等参数对电池性能的影响<sup>[17]</sup>. 现在大多数均质假设则被应用到二维、三维模型中<sup>[14,15,18-20]</sup>, 来更全面地揭示电池内物质分布, 三维模型如图4(a)所示. 这里需要注意, 均质模型仅表示CL的构成物质均匀分布, 它与催化层内的气液物相分布无关. 因此, 可以结合不同流动理论建立多相流均质模型, 流动控制方程不局限于式(8a)与(8b). 例如, 两流体模型(two fluid model)<sup>[20,21]</sup>、多相混合模型(multiphase mixture model)<sup>[22]</sup>、VOF<sup>[15]</sup>等都能与均质模型结合, 用于揭示液态水在电池内的分布与传输情况, 体现CL水淹对电池性能的影响. 这方面已有大量研究工作可以参考<sup>[23-25]</sup>.

在上述控制方程中, 传输系数均含上标eff, 表示该项系数取有效值. 研究中常用Bruggeman假设进行修正<sup>[26,27]</sup>:

$$D_i^{\text{eff}} = D_i \varepsilon_v^{\frac{3}{2}}, \quad (11a)$$

$$\sigma_n^{\text{eff}} = \sigma_n \varepsilon_n^{\frac{3}{2}}, \quad (11b)$$

$$\sigma_s^{\text{eff}} = \sigma_s \varepsilon_s^{\frac{3}{2}}, \quad (11c)$$

式中,  $\varepsilon_s$ 、 $\varepsilon_n$ 和 $\varepsilon_v$ 分别为CL中的固相占比、离聚物相占比和孔隙相占比. CL的各相组分占比通过下式求出<sup>[26,27]</sup>:

$$\varepsilon_s = \left( \frac{1}{\rho_{\text{Pt}}} + \frac{1 - \omega_{\text{Pt}}}{\omega_{\text{Pt}} \rho_c} \right) \frac{m_{\text{Pt}}}{L}, \quad (12a)$$

$$\varepsilon_s + \varepsilon_n + \varepsilon_v = 1, \quad (12b)$$

$$\omega_n = \frac{\rho_n \varepsilon_n}{\rho_n \varepsilon_n + \left( \frac{1}{\omega_{\text{Pt}}} \right) \left( \frac{m_{\text{Pt}}}{l_{\text{CL}}} \right)}, \quad (12c)$$

式中,  $\rho_n$ 和 $\rho_{\text{Pt}}(\text{kg m}^{-3})$ 分别为离聚物与催化剂颗粒的密度,  $l_{\text{CL}}(\text{m})$ 为CL的厚度;  $m_{\text{Pt}}(\text{mg cm}^{-2})$ 为CL的Pt载量,  $\omega_{\text{Pt}}$ 为碳载体上Pt颗粒的质量百分比,  $\omega_n$ 为离聚物在CL中的质量占比. 通过式(12), 可将CL制备过程中的设计参数与各组分的体积分数建立直接关系. 结合式(11)和(12), 可对离聚物含量、孔隙率、厚度和铂载量4个催化层设计参数进行数值优化<sup>[26]</sup>.

## 2.2 修正均质模型原理与方程

在低铂膜电极研究中发现, CL厚度会随着催化剂载量的减少而减小, 但CL的传输阻力反而随载量减小而增大<sup>[28]</sup>. 为了理解这种反常现象, 一种修正了传质过程的CL模型被提出<sup>[29]</sup>. 模型假设CL内除了宏观传质阻力外, 在Pt颗粒周围还存在局部传质阻力. 这一阻力被认为与Pt表面覆盖的液态水和离聚物薄膜有关, 修正后的传质阻力分布如图4(b)所示. 与实验结果对比显示, 修正模型能正确反映低铂化电极的传质阻力变化趋势. 该模型后来被进一步优化, 更多的传质影响因素, 例如Pt表面氧化物覆盖等, 被纳入模型修正<sup>[30]</sup>. 但是即便如此, 模型计算出的极化曲线在高电流密度下仍会偏离实验结果, 说明低铂电极内的传质假设不完善, 有待后续更深入的研究分析.

此外, 实验还发现, 低铂电极的性能下降会超出模拟预测值. 一个可能的原因是Pt表面有限的氧气吸附速率制约了低铂电极的反应能力<sup>[31]</sup>, 据此提出了一个氧消耗速率修正方程<sup>[32]</sup>:

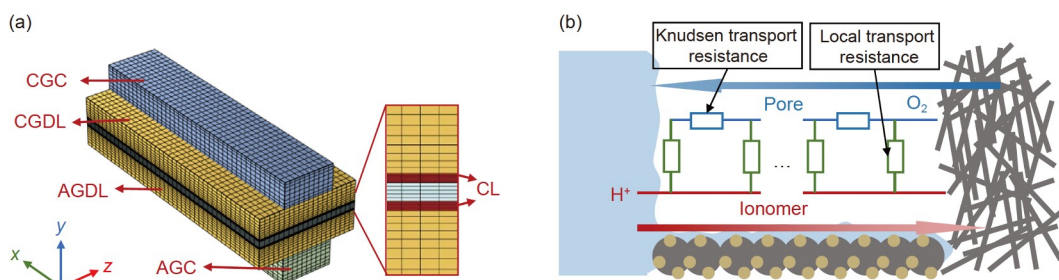


图4 (网络版彩色)均质模型示意图. (a) 三维均质模型; (b) 修正均质模型

Figure 4 (Color online) Schematics of the homogenous model. (a) A three-dimensional homogenous model; (b) a modified homogenous model

$$\frac{1}{R_{\text{ORR}}} = \frac{1}{i_0 \left( \frac{C_{\text{O}_2}}{C_{\text{O}_2}^{\text{ref}}} \right)^b e^{\left( \frac{\eta}{b} \right)}} + \frac{1}{\frac{C_{\text{O}_2}}{C_{\text{O}_2}^{\text{ref}}} i_a}, \quad (13)$$

式中,  $R_{\text{ORR}}$  ( $\text{A cm}^{-3}$ ) 为氧还原反应总速率,  $C_{\text{O}_2}^{\text{ref}}$  ( $\text{mol m}^{-3}$ ) 为氧气的参考浓度,  $b$  ( $\text{V}$ ) 为氧还原反应的Tafel斜率,  $i_a$  ( $\text{A cm}^{-3}$ ) 为氧吸附的等效电流密度. 式(13)右侧第一项是氧还原反应速率的倒数, 第二项是氧气吸附速率的倒数. 若电池过电势较小, 等式右侧第一项数值较大, 此时总反应速率由氧还原反应速率决定. 若过电势较大, 则等式右侧第二项较大, 总反应速率受氧气吸收速率的限制. 通过模型与实验数据的拟合, 能得出极限吸附速率的大小. 运用这种修正模型进行研究, 结果发现, Pt载量梯度分布的电极能缓解氧吸附速率限制导致的性能下降<sup>[32]</sup>.

### 2.3 流场优化研究

均质模型能够更全面地揭示电池中的物理化学过程, 是全电池优化的有力工具. 目前, 众多学者采用这类模型对电池流场进行优化研究, 以获得较为精确的模拟结果.

均质模型可用于分析蛇形、平行、叉指形和Z形4种传统流场对电池性能的影响, 结果发现, 蛇形和叉指形流场的电池具有较高放电性能, 但同时压力损失较大<sup>[33]</sup>. Z形流场的性能次之. 平行流场输送能力最差, 放电性能也最差<sup>[34]</sup>. 此外, 叉指形流场的肋宽对电池性能、均匀性等有强烈影响, 加工制作前需要对流道进行优化研究<sup>[33]</sup>.

均质模型也适用于新流道的性能预测, 例如波浪形流道<sup>[35]</sup>. 模拟结果显示, 波浪形流道能增大CL气体供应量, 增强产物水流出电池的能力, 改善水淹情况, 从而提升高电流密度下的电池性能. 此外, 均质模型能与机器学习结合设计新式流道, 其中均质模型用于计算电池性能, 机器学习用于提供设计参数. 例如, 采用遗传算法研究流道内挡板的最优设计, 计算结果显示, 挡板数为16时, 电池性能提升最大, 相比无挡板流道电池性能提升了10.9%<sup>[36]</sup>.

### 2.4 均质模型适用性

均质模型计算用时适中, 能相对完整地模拟全电池中的物理化学过程, 揭示物质分布的特点. 此外, 均质模型还能结合各种修正, 更准确地预测低铂电极性

能, 指导电池优化设计, 具有较大的应用潜力.

但实验观测发现, CL并非各种物质的均匀混合物, 而是由碳载体、Pt颗粒和离聚物组成的不规则团聚结构, 部分团聚体外表面还被离聚物包裹<sup>[37-39]</sup>, 与均质假设明显不吻合. 此外, 在低铂载量研究中, 均质模型预测的放电性能多数与实验结果不符, 尤其是高电流密度下, 均质模型常高估输出电流<sup>[30]</sup>. 因此, 均质模型不适合高精度的模拟, 特别是对低铂电极的深入研究.

## 3 团聚体模型

团聚体是指由碳载体、Pt颗粒和离聚物构成的混合物团块, 团块的表面覆盖有离聚物, 内部分布催化反应活性位点. 大量的团聚体相互连接构成CL, 反应物则需要通过多段传输过程才能到达活性位点进行反应, 如图2所示. 团聚体模型是在均质模型的基础上, 对反应物的复杂传质过程进行更细致模拟的一种修正模型. 因为贴合实际的假设与更好的拟合效果, 团聚体模型逐渐成为CL模拟的主流方法之一. 目前, 关于团聚体模型中催化反应的活性位点分布, 主要有3种不同的观点: (1) 活性位点均匀布满整个团聚体内部; (2) 活性位点离散地分布在内部一些点上; (3) 活性位点分布在团聚体表面. 根据这3种不同的活性位点分布观点, 本文将团聚体模型分为经典团聚体模型、颗粒团聚体模型和膜层模型.

### 3.1 经典团聚体模型原理与方程

按团聚体几何形状的不同, 经典团聚体模型主要可以分为平板团聚<sup>[40,41]</sup>、柱形团聚<sup>[42,43]</sup>和球形团聚<sup>[44]</sup>. 几何形状会对预测的放电性能产生影响, 不同几何假设优化出的最佳CL设计参数也不同<sup>[45]</sup>. 在相同CL设计参数下, 球形结构具备最好的传质能力, 表现出最佳性能, 平板结构则表现出最差性能. 因为平板结构应用相对较少且性能不突出, 本文主要介绍柱形团聚和球形团聚的建模方程.

在柱形团聚中, 反应物气体沿团聚体之间的孔隙扩散的同时, 伴随有沿柱形径向的扩散, 反应强度跟所处位置的反应物浓度有关<sup>[42,46,47]</sup>, 可以建立如下的偏微分方程:

$$D^{\text{eff}} \frac{\partial^2 C(x,r)}{\partial r^2} + D^{\text{eff}} \frac{1}{r} \frac{\partial C(x,r)}{\partial r} - \frac{i}{nF} = 0, \quad (14)$$

式中,  $D^{\text{eff}}$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) 为团聚体内的有效扩散系数,  $C(x,r)$

(mol m<sup>-3</sup>)为团聚体内坐标(x,r)处的物质浓度. 方程的边界条件为

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad (r = 0), \tag{15a}$$

$$C = C(x, r_a) \quad (r = r_a), \tag{15b}$$

式中, C(x,r<sub>a</sub>)(mol m<sup>-3</sup>)为在团聚体外表面上的反应物浓度, r<sub>a</sub>(m)为团聚体半径. 通过偏微分方程和边界条件可以得到团聚体内反应物浓度分布的解析解, 结合式(6)求得电流密度分布.

由于整个计算过程较复杂, 团聚体模型研究中常用有效系数来简化计算<sup>[46,47]</sup>:

$$E_c = \frac{3\phi \coth(3\phi) - 1}{3\phi^2}, \tag{16a}$$

$$\phi = \frac{r_a}{2} \sqrt{\frac{K_c}{D^{\text{eff}}}}, \tag{16b}$$

式中, E<sub>c</sub>为柱形团聚体的有效系数, 表示团聚体内实际反应消耗量与假设浓度不变时的反应消耗量之比; K<sub>c</sub>(s<sup>-1</sup>)为电化学反应速率. 团聚体内的反应物消耗量可以按下式求解:

$$N_R = E_c K_c C(x, r_a), \tag{17}$$

式中, N<sub>R</sub>(mol m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>)为反应消耗速率. 若团聚体表面没有离聚物薄膜覆盖, C(x,r<sub>a</sub>)等于孔隙中的反应物浓度, 若被离聚物薄膜覆盖, 则需考虑反应物气体在薄膜内的物质传输<sup>[46,47]</sup>:

$$N_R = a_n D_n \frac{C_0(x) - C(x, r_a)}{\delta}, \tag{18}$$

式中, a<sub>n</sub>(m<sup>2</sup> m<sup>-3</sup>)为单位空间电极内的离聚物薄膜表面

积, D<sub>n</sub>(m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)为离聚物内的扩散系数, C<sub>0</sub>(x)(mol m<sup>-3</sup>)为CL孔隙中的反应物浓度. 利用膜层传输通量与团聚体内物质消耗量相等的关系, 联立式(17)与(18)可以求解出团聚体表层的反应物浓度. 与均质模型相比, 柱形团聚体模型不需要额外的传质限制或者离子导通率限制就能取得良好的拟合效果, 但是建立柱形团聚体模型需要更多的物性参数与微观结构参数, 这些参数的引入降低了模型的可靠性<sup>[48]</sup>.

球形团聚体与柱形团聚体建模思想相似, 不过反应物浓度仅在径向变化, 经典球形团聚示意图如图5(a)所示. 控制方程与边界条件为<sup>[44]</sup>

$$\frac{D^{\text{eff}}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial C(r)}{\partial r} \right] - \frac{i}{nF} = 0, \tag{19a}$$

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad (r = 0), \tag{19b}$$

$$C = C(r_a) \quad (r = r_a), \tag{19c}$$

通过同样方法可以定义球形团聚有效系数<sup>[49,50]</sup>:

$$E_s = \frac{3}{\phi^2} (\phi \coth \phi - 1), \tag{20a}$$

$$\phi = r_a \sqrt{\frac{K_c}{D^{\text{eff}}}}. \tag{20b}$$

部分研究者还采用了其他近似形式的有效系数<sup>[51,52]</sup>:

$$E_r = \frac{\tanh \phi_r}{\phi_r}, \tag{21a}$$

$$\phi_r = L \sqrt{\frac{K_c}{D^{\text{eff}}}}, \tag{21b}$$

式中, L(m)为特征长度, 对于球形L=R/3, 对于柱形L=R/2.

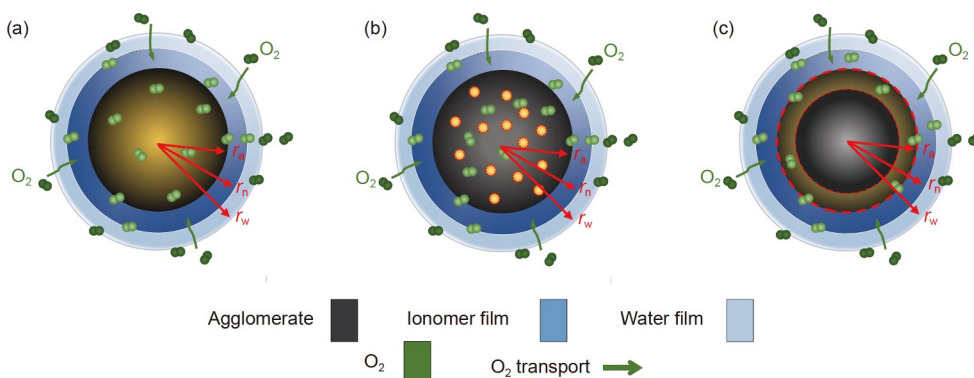


图5 (网络版彩色)团聚体模型示意图. (a) 经典团聚体; (b) 颗粒团聚体; (c) 膜层团聚体  
Figure 5 (Color online) Schematics of the agglomerate model. (a) A classic agglomerate model; (b) a particle agglomerate model; (c) a film agglomerate model

与均质模型的对比研究表明,球形团聚体能更好地体现高电流密度下的浓差损失<sup>[53]</sup>。因为更接近实验观测到的几何结构,球形团聚体模型是被使用最多的经典团聚体模型。

除了标准的球形结构外,一些改进的几何结构被相继提出,例如带原生孔隙的球形团聚体<sup>[37]</sup>和几何重叠的球形团聚体<sup>[54]</sup>。原生孔隙假设为均布在球团上的圆锥形孔洞,孔洞内充满水,反应物气体在原生孔隙内同步进行反应与扩散。相比球体假设,该几何假设更接近实际的多孔碳载体结构。模型预测的极化曲线和效率系数跟两组不同的实验结果都能吻合得很好,可用于揭示不同电流密度下团聚体有效系数的影响因素<sup>[37]</sup>。几何重叠的团聚体模型以部分重叠的两个球体为对象进行分析,重叠的几何结构更凸显实际碳载体结构相互联通的特点。模拟结果表明,在团聚体较小时,重叠几何结构对PEMFC性能的影响可以忽略,因此标准球体几何假设能满足常规CL研究的需求。

虽然团聚体有效系数方程相对固定,但不同研究采用的团聚体模型仍有不少区别。例如,团聚体内部扩散系数取值上一直存有争议。早期研究中多假设团聚体内部孔隙充满水或者离聚物,近年来的研究则偏好假设团聚体内部孔隙部分被水或者离聚物占据,这些假设对应了不同的扩散系数取值。已有模拟研究对比了团聚体内部充满离聚物和充满水这两种假设,发现在其他条件相同的情况下,充满离聚物的团聚体会表现出更均匀的反应速率分布<sup>[55]</sup>。

团聚体外的传输过程也存在不同的建模方式。较常见的方式是将薄膜内传质过程用简化的一维菲克定律表示,然后计算中借助跨膜通量等于团聚体内部消耗量的守恒关系,联立求解团聚体内的物质消耗<sup>[52]</sup>。部分研究在此基础上考虑到离聚物薄膜不完全覆盖团聚表面的情况<sup>[50]</sup>。此外,还有将离聚物薄膜内的扩散传质结合进团聚体控制方程中,直接进行解析求解的方式<sup>[51]</sup>。除了对薄膜内的扩散建模外,实验中发现,还需考虑在薄膜边界上的界面传输阻力<sup>[56]</sup>。在与实验结果的对比中发现,模型为了取得良好的拟合效果,设置的离聚物薄膜厚度或者团聚体颗粒大小会远远超出观测值。据此,研究人员推断出薄膜中的溶解过程和传质机理不同于厚膜,薄膜表面应该存在界面传质阻力,并且该阻力是高电流密度下的主要传质阻力。这一结论也使得传统实验测得的传质系数不再适用于离聚物薄膜,团聚体模型的部分参数取值更加不确定。

### 3.2 颗粒团聚体模型原理与方程

模拟研究发现,当Pt负载成倍增加时,经典团聚模型却预测出几乎不变的电流密度,表明经典团聚模型无法准确捕捉催化剂负载变化带来的影响<sup>[57]</sup>。这主要是由于实际的Pt颗粒并非均匀分布于CL内部,不符合经典团聚体的分布假设。因此,具有离散分布活性位点的颗粒团聚体被提出,以期望能增强模型的可靠性,团聚体结构如图5(b)所示<sup>[57]</sup>。Pt颗粒的数量可以从下式计算出:

$$N_{\text{Pt}} = m_{\text{Pt}} \frac{r_a^2}{r_{\text{Pt}}^2 l_{\text{cl}} \rho_{\text{Pt}} (1 - \varepsilon_v)}, \quad (22)$$

式中,  $r_{\text{Pt}}(\text{m})$  为Pt颗粒半径。团聚体内的物料守恒方程和Pt表面边界条件为<sup>[58]</sup>

$$\nabla \cdot (D^{\text{eff}} \nabla C) = 0, \quad (23a)$$

$$D^{\text{eff}} \frac{\partial C}{\partial n} = k_{\text{clc}} C, \quad (23b)$$

式中,  $n$  表示垂直Pt表面的方向;  $k_{\text{clc}}(\text{m s}^{-1})$  表示与浓度无关的电化学反应系数,从式(6)简化得到。模型假设团聚体内仅通过扩散传质,只有Pt颗粒表面具备反应活性。Pt表面的物质消耗以流出通量的方式进行数值计算。模拟结果表明,采用颗粒团聚假设得到的内部反应物浓度分布更不均匀,对催化剂负载和分布更加敏感。负载越多,催化剂颗粒分布越靠近外层,电池性能越好。改进后的团聚体模型可以提供更好的性能预测。

此外,内部具有离散颗粒的三维团聚体模型被提出,用于探究CL内部的扩散及反应过程<sup>[39,58-60]</sup>。三维模型的模拟结果表明,在高Pt载量下,反应物会在团聚体表面全部消耗完,而在低Pt载量下,反应物能扩散到球形团聚体内部,经典团聚体模型则无法体现这种差异<sup>[60]</sup>。

### 3.3 膜层模型原理与方程

膜层模型的几何结构与团聚体模型一致,但是膜层模型不考虑团聚体内部的反应扩散过程。反应物气体只需穿过围绕在团聚体外部的离聚物薄膜和水膜,抵达团聚体外表面,就能发生电化学反应,气体不再向内传输<sup>[61]</sup>。建模重点在于考虑各层传质阻力对表面反应速率的影响,一种反映传质阻力影响的关系式为<sup>[62]</sup>

$$j = \frac{4FC_{\text{O}_2}}{\left(\frac{C_{\text{O}_2}}{j_{\text{idea}}}\right) + R_{\text{ion}} + R_{\text{liq}}}, \quad (24)$$



式中,  $j_{\text{idea}}$  ( $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$ ) 为理想的气体消耗量;  $R_{\text{ion}}$  和  $R_{\text{liq}}$  ( $\text{s m}^{-1}$ ) 分别为离聚物薄膜的传质阻力与水膜的传质阻力.  $\left(\frac{C_{\text{O}_2}}{j_{\text{idea}}}\right)$  为不考虑外层传质阻力时, 理想电化学反应的等效传质阻力, 这是由于电化学反应不能立刻消耗完Pt表面所有反应物造成的传质阻力. 另一种更细致的表面传质过程为<sup>[63]</sup>

$$\left(R_{\text{w,int}} + \frac{\delta_{\text{w}}}{D_{\text{O}_2,\text{w}}} + R_{\text{e,int}} + \frac{\delta_{\text{e}}}{D_{\text{O}_2,\text{ion}}} + R_{\text{Pt,int}}\right) N_{\text{O}_2} = C_{\text{O}_2}^{\text{g}} - C_{\text{O}_2}^{\text{Pt}}, \quad (25)$$

式中,  $R_{\text{w,int}}$ 、 $R_{\text{e,int}}$ 、 $R_{\text{Pt,int}}$  ( $\text{s m}^{-1}$ ) 分别为气相与水膜之间的界面传质阻力、水膜与离聚物薄膜之间的界面传质阻力、离聚物薄膜与Pt颗粒之间的界面传质阻力,  $\frac{\delta_{\text{w}}}{D_{\text{O}_2,\text{w}}}$  与  $\frac{\delta_{\text{e}}}{D_{\text{O}_2,\text{ion}}}$  分别为水膜中的扩散阻力和离聚物薄膜中的扩散阻力,  $C_{\text{O}_2}^{\text{g}}$  ( $\text{mol m}^{-3}$ ) 为多孔介质中的氧气浓度,  $C_{\text{O}_2}^{\text{Pt}}$  ( $\text{mol m}^{-3}$ ) 为Pt表面的氧气浓度. 式(25)表明, 氧气从孔隙中传输到达Pt活性位点上, 需要经过5段传输过程, 包括: (1) 从气相到水膜的溶解过程; (2) 水膜中的扩散过程; (3) 水膜到离聚物薄膜的析出溶解过程; (4) 离聚物薄膜内的扩散过程; (5) 从离聚物膜析出, 吸附到Pt活性位点的过程. 式(25)中氧气通量  $N_{\text{O}_2}$  与电化学反应的消耗相等:

$$N_{\text{O}_2} = -\frac{i}{4F}. \quad (26)$$

联立上述两式, 可以得到局部电流大小与孔隙中氧气浓度的关联式. 使用建立的关联式与经典团聚体模型进行对比, 结果发现, 对于半径小于150 nm的团聚体, 不需要采用经典团聚体模型, 膜层模型已经能足够精确地预测电池性能<sup>[63]</sup>.

后续研究在此基础上对膜层模型进行了改进, 例如考虑团聚体内部孔道的影响<sup>[64]</sup>, 以及修正水膜平衡浓度<sup>[65]</sup>等. 前者考虑到内部孔道延长了气体传质路程, 因而在方程中增加了一项传质阻力. 后者根据实验数据, 对反应物平衡浓度重新进行拟合, 模型的微观结构如图5(c)所示. 模拟结果可揭示CL设计参数对传输阻力的影响, 给出最优的CL设计<sup>[65]</sup>.

### 3.4 催化层设计优化

团聚体模型细化了CL结构, 能反映更多CL设计参

数对电池性能的影响, 可以用于指导CL优化设计. 从球形团聚体的模拟结果中发现, 中等电流密度下性能主要受团聚体尺度上局部传质的影响, 而在高电流密度下性能主要受CL尺度上孔隙传质的影响<sup>[66]</sup>. 膜层模型被用于研究设计参数对电池性能的影响, 模型中考虑了氧化铂的存在<sup>[67]</sup>. 结果发现, 铂载量、电化学比表面积和Pt/C比的提高都能增强电池性能. 较低的I/C比有利于极限电流密度提高, 过高的I/C比反而会导致性能的下降. 碳颗粒半径则对电池性能的影响较小.

具有重建三维结构的团聚体模型也被用于催化层的优化研究<sup>[39]</sup>. 该模型首先生成具有固定半径和原生孔隙的碳颗粒, 然后在表面随机放置一定数量的Pt颗粒. 模型的控制方程涵盖了界面溶解析出、团聚体内部扩散以及活性位点处的反应等全过程. 结果表明, 局部传输阻力随Pt负载的降低而增加, 可以通过在碳颗粒外部沉积更多Pt、减小团聚大小和减薄离聚物薄膜等方法来降低传输阻力.

### 3.5 团聚体模型适用性

相比均质模型, 经典团聚体模型可以在保障计算效率的基础上细化CL内的传输过程, 增强模型的预测能力, 为CL的优化设计提供理论指导. 目前, 大多数全电池模型都通过耦合团聚体模型来得到更准确的预测结果.

尽管团聚体模型具有诸多优势, 但由于实验测量能力所限, 团聚体模型的部分参数缺少实验数据支撑<sup>[68]</sup>. 例如, 因为缺乏离聚物薄膜中的导电、溶解系数, 模型中大多采用假设的参数值. 而假设值可能与实际值不符, 导致模型的准确性下降. 近年来, 已经有研究发现, 测量数值与假设数值存在偏差<sup>[69]</sup>, 未来需要对这些关键参数取值开展更深入的研究.

除此之外, 团聚体模型参数是不随位置变化的, 即假设CL内任意位置具有相同的均匀结构, 与实验观测的无序结构不符, 增大了模型预测出现偏差的可能性. 如实验中I/C比的变化会改变CL形貌, 进而显著影响传质阻力. 但若采用经典团聚假设, 模型预测的传质阻力变化就会较小, 严重偏离实验结果<sup>[70]</sup>. 此外, 其他一些模拟研究表明, 团聚体分布的均匀性<sup>[71]</sup>与团聚体直径变化与否<sup>[72]</sup>都会对物质传输以及电池性能产生显著影响. 这些研究揭示了当前团聚体模型的不足之处, 对于过高和过低的参数设置, 模型存在较大的预测误差<sup>[73]</sup>, 证明了考虑CL不均匀分布特点的重要性. 因此, 团聚

体模型比较适合揭示变化规律, 想要更精确地预测电池性能, 仍需对CL微观结构进行更精细的建模.

## 4 孔隙尺度模型

孔隙尺度模型大致可分为基于物理规则求解和基于控制方程求解两类<sup>[74]</sup>. 前者是在理想化的多孔介质网络上添加规则来捕捉物理过程, 典型代表有孔隙网络模型<sup>[75]</sup>(pore-network model). 后者则是通过不同数学方法求解复杂微观结构中的控制方程, 包括计算流体力学<sup>[76]</sup>(computational fluid dynamics)、格子玻尔兹曼方法<sup>[77]</sup>(lattice Boltzmann method)等. 不论采用哪种方法进行模拟, 多孔介质的准确重建都是正确模拟的先决条件, 重建结构的真实程度将显著影响模拟的结果. 因此, 本文按CL重建方式的不同, 将模型划分为有序重建模型、随机重建模型、生长重建模型、图像重建模型和函数重建模型, 主要介绍各类模型中的典型重建方法.

### 4.1 有序重建模型原理与重建方法

有序重建模型是指由几何结构按照固定规律重复的CL模型. 根据文献<sup>[78]</sup>的研究步骤, 采用立方几何重建的有序CL结构如图6(a)所示. CL被简化为两相, 包括实现电子和离子传导的固相以及进行反应物、产物传输的孔隙相. 每一相都是由相同的六面体单元组合而成, 并且从气体扩散层到膜的方向上, 几何单元不断重复, 两相交替占有网格单元. 该模型可用于探究孔径、厚度和孔隙率对CL性能的影响.

此外, 还有采用球体<sup>[79]</sup>重建的CL模型. 球体代表催化层中的固相构成, 它们有序排布在整个CL内, 模型主

要用于研究气体在这种结构中的反应扩散过程. 近年来, 还出现由团聚体作为晶胞结构重建的CL模型<sup>[80,81]</sup>, 进一步提高了重建结构的复杂程度. 模型被用于研究不同压力下, CL孔径分布和孔隙率的变化.

需要注意的是, 虽然有序重建方法比较简单, 而且重建用时较短, 但是重建结构与实验观测到的无序不规则结构差别显著, 使用前需要充分考虑.

### 4.2 随机重建模型原理与重建方法

随机重建是生成无序CL结构的一种简单方法. 早期的随机重建同样只有孔隙相和固相两相, 空间中任意一点可以由离散的二元相函数定义:

$$Z(\vec{r}) = \begin{cases} 0, & \vec{r} \text{ 是孔隙相,} \\ 1, & \vec{r} \text{ 是固相.} \end{cases} \quad (27)$$

重建规则要求相函数的统计平均值等于孔隙率, 孔隙率可以从实验测得:

$$\varepsilon = \langle Z(\vec{r}) \rangle. \quad (28)$$

一种两相随机重建的方法如下<sup>[82]</sup>: (1) 借助随机数生成函数, 为空间中每一个单元生成一个在区间[0,1]内均匀分布的随机数; (2) 设置一个阈值, 将随机数小于阈值的单元定义为孔隙相, 随机数大于阈值的单元定义为固相, 使得最终的相统计平均值等于孔隙率. 重建的CL进行数值计算前需要扫描确定孔隙相和固相的连通性, 因为非联通区域缺乏传质传荷能力, 无法进行电化学反应.

上述方法重建出的固相不具有球形结构, 不符合实际形貌, 并且缺少对三相界面的考虑. 为此, 后来发

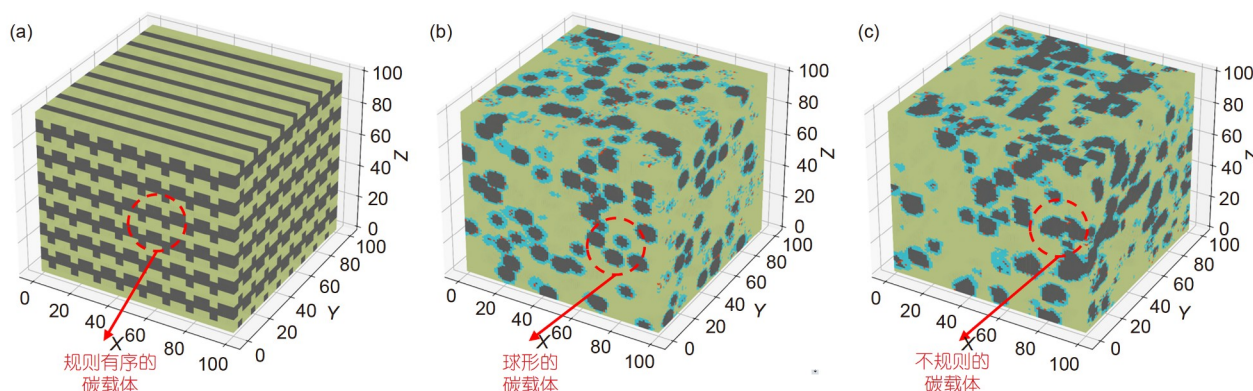


图6 (网络版彩色)重建结构示意图. (a) 有序重建结构; (b) 随机重建结构; (c) 生长重建结构

Figure 6 (Color online) Schematics of the reconstructed structure. (a) The regular reconstruction structure; (b) the stochastic reconstruction structure; (c) the process-based reconstruction structure

展出采用球形碳颗粒重建的三相CL模型,重建策略如下<sup>[83]</sup>: (1) 使用随机数生成初始碳球的中心坐标; (2) 生成随机数确定下一颗碳球是否要重叠,需要重叠,则生成的下一颗碳球与现有碳球重叠部分不少于规定值,不需要重叠,则生成的下一颗碳球与现有碳球重叠部分不能超过指定值; (3) 重复上述过程(2)直到满足孔隙率,或者计算域无法放入更多碳球; (4) 将所有在碳球内的网格单元设置为碳相; (5) 将所有在碳球外,但是距碳球中心小于离聚物膜厚加碳球半径的网格单元设置为离聚物相; (6) 将剩余网格单元标记为孔隙相. 这种重建方法中碳颗粒的半径也可通过随机数<sup>[84]</sup>或者粒径分布规律<sup>[85]</sup>来设置,从而生成更符合观测结果的不均匀碳载体结构. 为了更好探究电化学反应过程,近年来还发展出具有四相物质的CL模型,碳载体表面增加了Pt颗粒,并限制电化学反应只能在Pt颗粒表面发生<sup>[86]</sup>. 按该方法重建出的催化层结构如图6(b)所示.

上述方法能构建出无序催化层,但重建结构完全由随机数决定,导致模拟结果可靠性较低. 若重建区域设置较小,重建结构受随机数影响很大,每次计算的有效扩散系数都不同,数值结果不稳定<sup>[83]</sup>. 若计算区域设置过大,重建的CL微观结构接近均匀分布,CL性能趋于均质模型预测的性能. 此外,已有研究发现,上述随机方法重建的CL的渗透率远小于实际值<sup>[87]</sup>,说明重建的结构不能正确反映催化层结构特点. 为此,模型重建中需引入对碳颗粒分布的考虑,在随机生成的基础上对碳颗粒和离聚物分布作出额外的假设来修正模型. 相关碳颗粒分布假设的研究也表明,不同的分布假设会影响CL性能<sup>[88]</sup>. 与实验观测的结合促使一种椭圆形团簇分布的修正方法被提出<sup>[87]</sup>,CL内的碳颗粒假设会聚集成椭圆形团簇. 这种修正方法提高了模拟与实验结果的匹配程度,同时表明随机重建需要更多体现CL结构特点的分布修正来提高准确性. 除此之外,还有一种采用团聚体随机重建CL的方法. 先根据随机数与概率密度求解生成团聚体<sup>[89]</sup>,然后采用重建的团聚体随机填充到CL中,重建出具有一定孔隙率的CL. 这种建模过程参考了实验制备过程,具有一定的科学性,也是随机重建的一种修正方向.

综上所述,典型的随机重建模型不需要太多CL信息,就能较快速地重建出CL的微观结构,但是重建的结构可能随机性过强,不具备实际微观结构特点. 此外,重建的范围大小会对重建结构的传质性能产生影响,使用前需要确定合适的范围.

### 4.3 生长重建模型原理与重建方法

生长重建是基于CL制备流程设计重建方法,属于一种特殊的随机重建. 重建特点在于模拟了碳颗粒围绕中心“生长”的团聚过程,具体重建方法如下<sup>[90]</sup>: (1) 在计算域中随机选择多个网格单元,称为“种子”,作为团聚体成核的中心; (2) 把“种子”处网格单元设置为碳相,然后将与碳相相邻的网格单元添加进“生长集合”; (3) 从“生长集合”中随机挑选一个单元设为碳相,新增碳相必与原有碳相相邻,象征原有碳相向这个方向“生长”; (4) 更新“生长集合”后,重复步骤(3)直到碳载体“生长”到目标体积分数; (5) 基于类似的流程沉积Pt和离聚物. 重建中允许与多个碳相接触的同个网格单元在生长集合中多次出现,这会增加它被选中为新增碳相的概率,符合材料倾向于降低表面能的特点.

还有一种多次生成碳种子的生长重建方法,主要步骤是<sup>[91,92]</sup>: (1) 对域中每一个单元生成一个随机数,挑选随机数小于预设阈值的单元作为碳相种子; (2) 从碳相种子出发,为周围最邻近的6个方向上的单元生成随机数,如果数值小于阈值就将这一相设置为碳相,如果有单元连接了两个碳相,那么这一单元也设置为碳相; (3) 重复步骤(1)和(2),直到碳相体积分数满足要求; (4) 给与碳相相邻的单元分配随机数,如果数值小于指定的概率,该项被设置为Pt相; (5) 在剩下的计算单元中采用与碳相生成类似的方法生成离聚物相. 按这一方法重建出的CL结构如图6(c)所示. 该方式在步骤(1)选出碳相“种子”后,也可将距“种子”半径 $R$ 以内的单元全部设置为碳相,这样重建出的CL结构更能体现碳颗粒的球形几何特点<sup>[77]</sup>.

生长重建模型考虑了CL制备流程,建立的结构具有更好的连通性. 相当于在随机重建的基础上,对碳颗粒连续分布作出修正,但是仍不能保证符合真实结构.

### 4.4 图像重建模型原理与重建方法

图像重建模型是由实验拍摄的微观结构图像直接重建出的三维CL模型,对CL结构没有假设简化,还原度最高. 常用的一种图像重建技术是纳米X射线计算机断层扫描(nano-scale X-ray computed tomography, Nano-CT),利用孔隙和固体材料吸收辐射能力的不同,得到的X射线照片能依据明暗变化还原出固体形貌. 不少研究者使用这种方法来重建材料的3D模型<sup>[93-96]</sup>,但是由于分辨率限制(约50 nm),无法区分出Pt颗粒和离

聚物膜, 只能够重建团聚体和孔隙通道的形貌. 此外, Nano-CT的原始图像数据需要先经过降噪和二值化处理才能用于重建, 处理中设置的阈值大小会对重建结构的形貌造成影响. 并且, 由于碳颗粒内部存在无法拍摄出的原生孔隙, 最终重建结构的孔隙率会小于理论推算值.

聚焦离子束扫描电子显微镜(focused ion beam-scanning electron microscopy, FIB-SEM)断层扫描技术也是一种经常被采用的图像技术<sup>[97]</sup>. 它能以5 nm分辨率重建CL, 可用于研究催化层的孔径分布情况, 但同样无法区分出离聚物薄膜. 为了建模计算, 重建的团聚体表面需以数值的方式添加一层固定厚度的离聚物薄膜<sup>[98]</sup>.

FIB-SEM和Nano-CT两种技术在捕获CL微观结构与传输特性方面各有特点<sup>[99]</sup>. 以相同的孔隙率为目标分割数据集后, 两种技术重建的模型具有相似的孔隙连通性、弯曲度和扩散系数, 但FIB-SEM模型测量的孔径分布更偏小并有明显的各向异性. 在自动分割数据集的时候, FIB-SEM的孔隙率会明显偏离实验测量结果. 从两种方法获得的原始数据来看, FIB-SEM的数据仅能代表CL外层15%厚度的区域, 并且可能因为处理过程中切片操作和内部结构可见的特点, 导致存在更多的错误数据以及噪声. 但是相比Nano-CT, FIB-SEM具有更快的数据获取速度, 有进一步改进与发展的潜力. 此外, 高角环形暗场-扫描透射显微镜(high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscope)也被研究人员用于获得CL数据, 图片中可以清楚地观察到碳载体周围环绕的离聚物薄膜<sup>[100]</sup>. 近年来还发展出多种图像技术相结合的混合重建方法, 能以更高的分辨率(1 nm)重建CL中的结构<sup>[101]</sup>.

尽管上述图像重建技术能生成非常接近真实CL的重建模型, 但都需要指定阈值以区分图像数据中的固相和孔隙相, 阈值的设置为CL结构带来不确定性. 此外, 与Pt颗粒大小和膜厚度相比, 大部分图像的分辨率过大, 难以体现出碳载体表面的细节. 并且, 如果用于成像的材料尺寸太小, 重建结构将不具有物理代表性; 如果成像的材料尺寸过大, 重建耗时会过长. 总之, 目前的图像重建模型仍有不足, 具有巨大的发展潜力.

#### 4.5 函数重建模型原理与重建方法

函数重建模型是根据统计函数进行重建的CL模型, 使用的统计函数由实验数据总结, 能够体现催化层

结构的特点. 广义上, 所有使用函数限制CL物质分布的重建模型都属于这一类. 本文主要介绍模拟退火重建模型.

模拟退火重建方法会在重建中控制碳球颗粒的随机移动, 使结构趋近统计函数计算的结构最优值<sup>[102]</sup>. 主要方法如下: (1) 随机分布初始球体; (2) 选择一个碳颗粒进行随机移动, 移动位移由方程给定; (3) 计算运动后的“能量”变化和球体重叠率, 决定是否接受运动; (4) 修改温度变量 $T$ , 重复步骤(2)和(3)直到收敛. 其中“能量”通过下式定义:

$$E = \sum_j a_j \sum_i [f_j(i) - f_{j,0}(i)]^2, \quad (29)$$

式中,  $f_j(i)$ 和 $f_{j,0}(i)$ 分别表示当前系统的统计函数和参考系统的统计函数, 常用的统计函数有空间相关性函数<sup>[103]</sup>.  $E$ 越小说明重建结构越接近真实物理结构,  $\Delta E$ 表示随机移动后结构真实性的变化, 随机移动被接受的概率通过下式计算:

$$P(\Delta E) = \begin{cases} 1, & \Delta E \leq 0, \\ e^{-\frac{\Delta E}{T}}, & \Delta E > 0. \end{cases} \quad (30)$$

模拟退火算法中没有对统计函数作出任何额外限制, 这使它成为随机重建CL结构的有力工具. 甚至可以对同一组数据使用多种不同的统计函数进行重建, 独立生成具有不同结构的CL模型<sup>[104]</sup>.

除了上述建模方法, 还有一种基于高斯分布的函数重建模型. 这种重建技术对符合高斯分布的随机分布进行数值处理, 使得处理后的结果符合实验测得的统计函数, 从而重建出接近真实结构的CL<sup>[105,106]</sup>. 重建的CL能用于揭示电极内部的物质分布<sup>[76,107]</sup>.

总之, 函数重建模型能够生成具有物理代表性的CL结构, 完整反映出CL特点, 最具开发潜力. 但模型重建效果由原始图像数据和统计函数决定, 因此存在与图像重建模型同样的问题, 如何提升图像数据质量成为高精度重建的主要挑战.

#### 4.6 孔隙尺度传质与电极性能研究

孔隙尺度模型重建了完整的CL结构, 因此能直接用数值方法研究CL中的有效传质系数. 例如, 随机重建模型分析了催化层设计参数与有效传输系数的关系<sup>[108]</sup>. 结果表明, 有效氧气扩散系数和有效水蒸气扩散系数都随碳球直径的增大而增大. 有效热导率则会随孔隙率增加而降低, 随离聚物体积分数增加而增加.

函数重建模型用LBM方法计算了重建结构中的各项有效传输系数,发现模拟预测的曲折度远大于Brinkman关系近似值,尤其对孔隙相中的物质传输和固相中的电荷传输<sup>[109]</sup>。此外,还有不采用控制方程,通过随机游走模型研究孔隙率和离聚物含量对相对扩散系数影响的方法<sup>[110]</sup>。结果表明,有效扩散系数随着孔隙率的增加而增大,随离聚物含量增加而减少,当离聚物占比超过0.59时,相对扩散系数趋近于0。

除了用于探究催化层的各种有效传输系数,孔隙尺度模型还能清晰地揭示CL设计参数对电极性能影响的作用过程。随机重建模型对比了150°接触角的疏水表面和20°的亲水表面对CL性能的影响<sup>[111]</sup>。结果发现,疏水表面条件下,CL孔隙被水堵塞严重,具有更低的孔隙率和氧气扩散能力。亲水表面条件下,CL固相则被液态水覆盖更多,暴露了更少的反应活性位点。综合对比后,疏水表面具有更强的反应能力。另外,还有模型研究了Pt/C和I/C对电极性能的影响<sup>[112]</sup>。结果表明,更高的Pt/C产生更薄的CL,增强了氧气传输和电池性能。更高的I/C会阻碍传质,但同时会覆盖更多Pt颗粒增加活性面积。在研究所选的比例范围内,活性面积对反应速率影响更大,因此最高的I/C产生了最佳性能。电池电压与离聚物膜层厚度分布的关系也被通过孔隙尺度模拟发现。结果表明,同一电流密度下,电池电压随离聚物厚度分布标准差的减小而增大<sup>[113]</sup>。

#### 4.7 孔隙尺度模型适用性

孔隙尺度模型完整重建了整个CL结构,在传质计算中不依赖宏观经验关联式,具有更高的计算准确度,同时能直接反映微观传质过程,为电池研究提供微观解释。但是受限于微尺度观测技术和重建方法的不足,建立的微观结构不一定能正确反映实际结构。例如,纯随机的重建方式存在CL特征缺失的问题,导致在大尺寸重建结构上的计算结果接近均质假设结果。图像重建的方法存在图像分辨率、阈值设置等问题,并且处理过程会破坏微观结构。基于图像数据的统计重建模型最具有物理代表性,但是原始图像数据也受到实验方法的影响。因此,目前仍然无法完美重建出具有代表性的CL结构。

此外,孔隙尺度模型虽然能更加精确地复现CL内的反应过程,但是由于尺度过小,难以耦合宏观全电池模型,导致目前全电池模拟中仍主要使用均质模型或者团聚体模型。因此,成功建立多物理场多尺度耦合的

全电池模型,并在合理的计算时长内求解,是孔隙尺度模型所面临的一个挑战。

## 5 颗粒模型

随着建模尺度的不断缩小,基于连续介质假设建立的方程会失效,模拟需要考虑分子、原子级别的相互作用<sup>[114]</sup>。颗粒模型就是一类研究分子、原子级别的运动与反应过程的模型,例如密度泛函理论(density functional theory, DFT)、分子动力学(molecular dynamics, MD)、动力学蒙特卡洛方法(kinetic Monte Carlo, KMC)等。

DFT是基于Kohn-Sham方程,通过计算电子密度来模拟原子间吸附、断裂、脱附等过程的量子力学方法,常用于研究CL内的电化学反应过程。基于DFT的研究可详细描述催化反应中自由能的变化,模拟结果能很好地解释活化极化,为催化剂设计提供指导<sup>[115]</sup>。MD是基于牛顿运动定律,通过充分考虑分子受到的相互作用力来揭示分子运动轨迹的有力工具。因此,MD能够体现反应中各种物质分子的传输特点,主要用于模拟物质传输过程<sup>[116]</sup>。此外,MD还可用于研究催化层的形成过程<sup>[117]</sup>,计算出不同浆液成分的理论CL形貌。KMC方法属于蒙特卡洛方法的一种,这类方法通过模拟大量的随机过程来近似获得研究问题的结果<sup>[118]</sup>。KMC同样可以描述CL内的物质传输以及电极表面的吸附、解附等反应过程,有助于理解微观反应机理<sup>[119,120]</sup>。与DFT相比,KMC能够模拟更宽的尺度范围,被认为是一种有效连接不同计算尺度的桥梁。

虽然上述模型能反映纳米尺度下物质传输与反应的特点,但受制于计算资源,都缺乏模拟宏观过程的能力。相对于整个CL,颗粒模型模拟的时间尺度与空间尺度太小,即便是对微米级的CL区域进行模拟,也会涉及上千万分子的复杂运算,因而颗粒模型常用于小尺度微观区域模拟,计算结果难与宏观现象对应一致。不过,颗粒模型能够从理论上揭示微观过程,增强研究人员对电极反应过程的理解,对CL优化研究具有重要指导意义。如何更好地在宏观电池模型中发挥颗粒模型的优势仍是一大挑战。

## 6 总结和展望

PEMFC模型对理解电池内传输与反应过程,优化设计电池结构,推动电池商业化起到重要作用。为了建立更加精确的电池模型,本文回顾了PEMFC的CL模型

研究进展,对各类CL模型的建模思想和应用进行了简要介绍。尽管已有多种建模方法,但CL模型仍然存在诸多不足与挑战。例如,界面模型具有设置简单、计算速度快的特点,但过度简单的假设致使在高电流密度下模拟容易失真。均质模型完整地模拟了电池内的反应与传质过程,具备指导电池设计与优化的能力。然而,均质假设不符合实验观察到的CL图像,因此模型不适用于对CL进行高精度的研究。团聚体模型能更准确地拟合极化曲线,但是部分参数难以通过实验测量,只能根据拟合效果设置,降低了模型的准确性。孔隙尺度模型重建了CL复杂结构,理论上具有最高精度,但受限于实验观测的分辨率,重建结构与实际仍有差别。颗粒模型则针对微观过程进行精确模拟,却缺乏与宏观模拟结合的能力。因此,基于当前CL模型的发展现状,有必要深入开展以下研究工作。

(1) 发展更先进的微观观测手段。多种观测方法已被用于探索CL结构,推动了CL相关研究的发展。然而,这些微观观测方法均难以准确地反映CL内的微观细节,例如FIB-SEM方法存在切片误差,Nano-CT方法存在分辨率过低等问题。因此,目前仍缺乏可靠的CL信息作为建模依据,无法准确揭示CL内传质与反应的特点。发展高精度、高准确性的观测方法对CL高精度建模具有重要意义。此外,也要发展原位观测手段,探究电池内部的微观反应过程。一方面,可以加强对电池内部复杂物理化学过程的理解;另一方面,能通过物质分布情况验证CL模型的准确性,丰富模型验证手段,弥补极化曲线验证的不足。

(2) 建立耦合多物理场的多相CL模型。在电池运行过程中,复杂的多物理场耦合作用过程对精确建模提出巨大挑战。例如,CL温度分布会对物质传输系数、物性参数和电化学反应能力产生影响,进而导致不同的流场分布。而流场分布与物质传输系数共同决定物质传输能力,从而影响电化学反应速率。电化学反应速率又决定流场与温度场的源项大小,对流场与温度场分布产生影响。此外,发生电化学反应的三相界面需要耦合物质-电荷-质子3种传输过程,使反应位点存在较多限制。并且,反应产生的液态水会阻碍气相反应物传输,提高流场模拟的难度。因此,多数模型对CL内的多物理场耦合反应过程进行了简化,例如恒温假设、两相流动简化以及反应界面简化。为了更精确地揭示CL内部物理化学过程,需要结合实验加深对反应过程的认识,在建模中体现多相多物理场耦合的反应机理,建

立更吻合物理实际的数值模型。

(3) 建立低Pt、非Pt的CL模型。低Pt化、非Pt化是燃料电池发展的必然趋势,而现有电池研究多以常规Pt催化剂为对象,少数研究通过团聚体假设考虑到低Pt化影响。然而,随着对低Pt研究的不断深入,团聚体模型无法准确地预测低Pt电极中浓差极化变化。因此,有必要建立更精确的CL模型阐明低Pt传质反应规律。此外,针对非Pt电池的模型研究很少,多数模型无法体现非Pt电极不同的反应过程机理。未来应该更多对低Pt和非Pt的CL进行研究,通过实验手段分析其中不同的反应机理,从而有针对性地建立CL模型,为低Pt、非Pt催化剂的合成提供方向。除此之外,模型可用于探索CL新结构,更充分发挥低Pt、非Pt催化剂的传输反应特性。

(4) 建立耦合衰减机理模型。PEMFC运行中,Pt颗粒会发生迁移、团聚与脱落,导致电化学比表面积的损失。不合理的流场设计以及频繁的启停过程,易造成碳载体的腐蚀。装配不当、局部热点以及内部反应过程产生的羟基自由基则会导致膜的失效。上述3种可能的衰减过程,最终都将致使电池性能和寿命下降。多数模型没有对此类衰减过程进行考虑,无法准确预测电池性能长时间运行的变化,而电池性能的衰减显然会对工程应用造成负面影响。据此,需充分研究电池运行中的衰减机理,建立高精度的衰减模型,查明衰减过程中的关键因素,为结构优化、电池延寿提供技术支持。在此基础上,可对投入使用的PEMFC电池建立数字孪生模型,预测电池剩余寿命,提前预警异常问题,保障运行安全。

(5) 建立跨尺度模型。电池内部既存在毫米级的流道流动过程,也存在纳米级的催化剂表面吸附过程,空间尺度跨度极大。现有CL模型基本无法兼顾宏观与微观中的全部物理化学过程。界面模型、均质模型以及团聚体模型主要对宏观过程进行模拟,建模中依赖经验关联式,无法揭示介观与微观的底层机理。孔隙尺度模型和颗粒模型则分别针对介观与微观模拟,仅能对CL中微纳尺度区域建模,难与宏观过程耦合。为此,需深入理解微观结构与全电池性能的关系,研究模型跨尺度耦合方法,充分发挥现有微观建模方法优势,开发计算速度快、传输反应机理完备的多尺度模型。

(6) 探索电池设计新范式。PEMFC具有多项输入参数,任意参数变化都将对电池性能造成影响,导致电池的多参数优化极为繁琐,并且不同实验研究的参数分析结论不通用,每项电池研究不可避免地需要大量计

算或实验工作。为减少研究工作量,提高结论普遍性,可结合相似原理<sup>[121]</sup>总结电池模拟中输入输出参数内在关联,构建反映电池特性的无量纲关键参数,建立电池相似理论,得到更简洁与普遍的结论。此外,可将物

理模型与机器学习深度融合,验证设计参数对性能的敏感性,深入挖掘电池各项参数的影响规律,开发智能化电池模型,充分发挥智能优势,实现电池设计自动优化。

## 参考文献

- 1 Wang C F, Cao F, Li M J, et al. Research status and future development of thermal management system for new energy vehicles under the background of carbon neutrality (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2021, 66: 4112–4128 [王丛飞, 曹锋, 李明佳, 等. 碳中和背景下新能源汽车热管理系统研究现状及发展趋势. *科学通报*, 2021, 66: 4112–4128]
- 2 Yoshida T, Kojima K. Toyota MIRAI fuel cell vehicle and progress toward a future hydrogen society. *Interface Mag*, 2015, 24: 45–49
- 3 Ganesan A, Narayanasamy M. Ultra-low loading of platinum in proton exchange membrane-based fuel cells: A brief review. *Mater Renew Sustain Energy*, 2019, 8: 18
- 4 O'Hayre R, Barnett D M, Prinz F B. The triple phase boundary: A mathematical model and experimental investigations for fuel cells. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: A439
- 5 Nguyen T V, White R E. A water and heat management model for proton-exchange-membrane fuel cells. *J Electrochem Soc*, 1993, 140: 2178–2186
- 6 Yi J S, Nguyen T V. An along-the-channel model for proton exchange membrane fuel cells. *J Electrochem Soc*, 1998, 145: 1149–1159
- 7 Bradean R, Promislow K, Wetton B. Transport phenomena in the porous cathode of a proton exchange membrane fuel cell. *Numer Heat Transf A-Appl*, 2002, 42: 121–138
- 8 Natarajan D, Van Nguyen T. A two-dimensional, two-phase, multicomponent, transient model for the cathode of a proton exchange membrane fuel cell using conventional gas distributors. *J Electrochem Soc*, 2001, 148: A1324
- 9 Lobato J, Cañizares P, Rodrigo M A, et al. Three-dimensional model of a 50 cm<sup>2</sup> high temperature PEM fuel cell. Study of the flow channel geometry influence. *Int J Hydrog Energy*, 2010, 35: 5510–5520
- 10 Berning T, Djilali N. A 3D, multiphase, multicomponent model of the cathode and anode of a PEM fuel cell. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: A1589
- 11 Berning T, Lu D M, Djilali N. Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell. *J Power Sources*, 2002, 106: 284–294
- 12 Chan K, Eikerling M. Water balance model for polymer electrolyte fuel cells with ultrathin catalyst layers. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 2106–2117
- 13 Ferreira R B, Falcão D S, Oliveira V B, et al. 1D + 3D two-phase flow numerical model of a proton exchange membrane fuel cell. *Appl Energy*, 2017, 203: 474–495
- 14 Um S, Wang C Y, Chen K S. Computational fluid dynamics modeling of proton exchange membrane fuel cells. *J Electrochem Soc*, 2000, 147: 4485
- 15 Le A D, Zhou B. A general model of proton exchange membrane fuel cell. *J Power Sources*, 2008, 182: 197–222
- 16 Bernardi D M, Verbrugge M W. Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte. *AIChE J*, 1991, 37: 1151–1163
- 17 You L. A parametric study of the cathode catalyst layer of PEM fuel cells using a pseudo-homogeneous model. *Int J Hydrog Energy*, 2001, 26: 991–999
- 18 Pasaogullari U, Wang C Y. Two-phase modeling and flooding prediction of polymer electrolyte fuel cells. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: A380
- 19 Kumar A, Reddy R G. Effect of channel dimensions and shape in the flow-field distributor on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells. *J Power Sources*, 2003, 113: 11–18
- 20 Zhang G, Jiao K. Three-dimensional multi-phase simulation of PEMFC at high current density utilizing Eulerian-Eulerian model and two-fluid model. *Energy Conv Manag*, 2018, 176: 409–421
- 21 He G, Ming P, Zhao Z, et al. A two-fluid model for two-phase flow in PEMFCs. *J Power Sources*, 2007, 163: 864–873
- 22 Basu S, Li J, Wang C Y. Two-phase flow and maldistribution in gas channels of a polymer electrolyte fuel cell. *J Power Sources*, 2009, 187: 431–443
- 23 Anderson R, Zhang L, Ding Y, et al. A critical review of two-phase flow in gas flow channels of proton exchange membrane fuel cells. *J Power Sources*, 2010, 195: 4531–4553
- 24 Ferreira R B, Falcão D S, Oliveira V B, et al. Numerical simulations of two-phase flow in proton exchange membrane fuel cells using the volume of fluid method—A review. *J Power Sources*, 2015, 277: 329–342

- 25 Zhang G, Jiao K. Multi-phase models for water and thermal management of proton exchange membrane fuel cell: A review. *J Power Sources*, 2018, 391: 120–133
- 26 Song D, Wang Q, Liu Z, et al. Numerical optimization study of the catalyst layer of PEM fuel cell cathode. *J Power Sources*, 2004, 126: 104–111
- 27 Marr C, Li X. Composition and performance modelling of catalyst layer in a proton exchange membrane fuel cell. *J Power Sources*, 1999, 77: 17–27
- 28 Wang C, Cheng X, Lu J, et al. The experimental measurement of local and bulk oxygen transport resistances in the catalyst layer of proton exchange membrane fuel cells. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8: 5848–5852
- 29 Sakai K, Sato K, Mashio T, et al. Analysis of reactant gas transport in catalyst layers effect of Pt-loadings. *ECS Trans*, 2009, 25: 1193–1201
- 30 Ono Y, Mashio T, Takaichi S, et al. The analysis of performance loss with low platinum loaded cathode catalyst layers. *ECS Trans*, 2010, 28: 69–78
- 31 Cheng X J, Shen S Y, Wang C, et al. Analysis and outlook of mass transport in ultralow Pt loading proton exchange membrane fuel cells (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2021, 66: 4240–4255 [程晓静, 沈水云, 王超, 等. 质子交换膜燃料电池超低铂化过程中物质传输的分析与展望. *科学通报*, 2021, 66: 4240–4255]
- 32 Kulikovskiy A A. Polarization curve of a PEM fuel cell with the account of a finite rate of oxygen adsorption on Pt surface. *Int J Hydrog Energy*, 2014, 39: 19018–19023
- 33 Weng F B, Su A, Jung G B, et al. Numerical prediction of concentration and current distributions in PEMFC. *J Power Sources*, 2005, 145: 546–554
- 34 Jang J, Yan W, Li H, et al. Three-dimensional numerical study on cell performance and transport phenomena of PEM fuel cells with conventional flow fields. *Int J Hydrog Energy*, 2008, 33: 156–164
- 35 Li W, Zhang Q, Wang C, et al. Experimental and numerical analysis of a three-dimensional flow field for PEMFCs. *Appl Energy*, 2017, 195: 278–288
- 36 Li W Z, Yang W W, Wang N, et al. Optimization of blocked channel design for a proton exchange membrane fuel cell by coupled genetic algorithm and three-dimensional CFD modeling. *Int J Hydrog Energy*, 2020, 45: 17759–17770
- 37 Sadeghi E, Putz A, Eikerling M. Hierarchical model of reaction rate distributions and effectiveness factors in catalyst layers of polymer electrolyte fuel cells. *J Electrochem Soc*, 2013, 160: F1159–F1169
- 38 Xing L, Liu X, Alaje T, et al. A two-phase flow and non-isothermal agglomerate model for a proton exchange membrane (PEM) fuel cell. *Energy*, 2014, 73: 618–634
- 39 Chen L, Zhang R, He P, et al. Nanoscale simulation of local gas transport in catalyst layers of proton exchange membrane fuel cells. *J Power Sources*, 2018, 400: 114–125
- 40 Gloaguen F, Convert P, Gamburzev S, et al. An evaluation of the macro-homogeneous and agglomerate model for oxygen reduction in PEMFCs. *Electrochim Acta*, 1998, 43: 3767–3772
- 41 Gloaguen F, Leger J M, Lamy C. Electrochemical oxidation of methanol on platinum nanoparticles electrodeposited onto porous carbon substrates. *J Electrochem Soc*, 1997, 27: 1052–1060
- 42 Giner J, Hunter C. The mechanism of operation of the teflon-bonded gas diffusion electrode: A mathematical model. *J Electrochem Soc*, 1969, 116: 1124
- 43 Lin G, He W, Van Nguyen T. Modeling liquid water effects in the gas diffusion and catalyst layers of the cathode of a PEM fuel cell. *J Electrochem Soc*, 2004, 151: A1999
- 44 Celiker H, Al-Saleh M A, Gultekin S, et al. A mathematical model for the performance of rane metal gas diffusion electrodes. *J Electrochem Soc*, 1991, 138: 1671–1681
- 45 Jain P, Biegler L T, Jhon M S. Sensitivity of PEFC models to cathode layer microstructure. *J Electrochem Soc*, 2010, 157: B1222
- 46 Ridge S J, White R E, Tsou Y, et al. Oxygen reduction in a proton exchange membrane test cell. *J Electrochem Soc*, 1989, 136: 1902–1909
- 47 Iczkowski R P, Cutlip M B. Voltage losses in fuel cell cathodes. *J Electrochem Soc*, 1980, 127: 1433–1440
- 48 Sui P C, Chen L D, Seaba J P, et al. Modeling and optimization of a PEMFC catalyst layer. *SAE Trans*, 1999, 108: 729–737
- 49 Sahraoui M, Bichioui Y, Halouani K. Three-dimensional modeling of water transport in PEMFC. *Int J Hydrog Energy*, 2013, 38: 8524–8531
- 50 Yin K M. Parametric study of proton-exchange-membrane fuel cell cathode using an agglomerate model. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: A583
- 51 Yoon W, Weber A Z. Modeling low-platinum-loading effects in fuel-cell catalyst layers. *J Electrochem Soc*, 2011, 158: B1007
- 52 Siegel N P, Ellis M W, Nelson D J, et al. Single domain PEMFC model based on agglomerate catalyst geometry. *J Power Sources*, 2003, 115: 81–89
- 53 Broka K, Ekdunge P. Modelling the PEM fuel cell cathode. *J Appl Electrochem*, 1997, 27: 281–289
- 54 Kamarajugadda S. Generalized flooded agglomerate model for the cathode catalyst layer of a polymer electrolyte membrane fuel cell. *J Power Sources*, 2012, 208: 328–339



- 55 Wang Q, Eikerling M, Song D, et al. Structure and performance of different types of agglomerates in cathode catalyst layers of PEM fuel cells. *J Electroanal Chem*, 2004, 573: 61–69
- 56 Kudo K, Suzuki T, Morimoto Y. Analysis of oxygen dissolution rate from gas phase into Nafion surface and development of an agglomerate model. *ECS Trans*, 2010, 33: 1495–1502
- 57 Cetinbas F C, Advani S G, Prasad A K. A modified agglomerate model with discrete catalyst particles for the PEM fuel cell catalyst layer. *J Electrochem Soc*, 2013, 160: F750–F756
- 58 Min T, Chen L, Gao Y, et al. Pore-scale study of gas transport in catalyst layers of PEMFCs. *Energy Procedia*, 2019, 158: 1479–1484
- 59 Sousa T, Rangel C M. Pore scale modelling of a cathode catalyst layer in fuel cell environment: Agglomerate reconstruction and variables optimization. *J Solid State Electrochem*, 2016, 20: 541–554
- 60 Chen L, Kang Q, Tao W. Pore-scale study of reactive transport processes in catalyst layer agglomerates of proton exchange membrane fuel cells. *Electrochim Acta*, 2019, 306: 454–465
- 61 Shen S, Cheng X, Wang C, et al. Exploration of significant influences of the operating conditions on the local O<sub>2</sub> transport in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 26221–26229
- 62 Carcadea E, Varlam M, Marinouiu A, et al. Influence of catalyst structure on PEM fuel cell performance—A numerical investigation. *Int J Hydrog Energy*, 2019, 44: 12829–12841
- 63 Hao L, Moriyama K, Gu W, et al. Modeling and experimental validation of Pt loading and electrode composition effects in PEM fuel cells. *J Electrochem Soc*, 2015, 162: F854–F867
- 64 Xie B, Zhang G, Xuan J, et al. Three-dimensional multi-phase model of PEM fuel cell coupled with improved agglomerate sub-model of catalyst layer. *Energy Conv Manag*, 2019, 199: 112051
- 65 Liang J, Li Y, Wang R, et al. Cross-dimensional model of the oxygen transport behavior in low-Pt proton exchange membrane fuel cells. *Chem Eng J*, 2020, 400: 125796
- 66 Kamarajugadda S, Mazumder S. Numerical investigation of the effect of cathode catalyst layer structure and composition on polymer electrolyte membrane fuel cell performance. *J Power Sources*, 2008, 183: 629–642
- 67 He P, Mu Y T, Park J W, et al. Modeling of the effects of cathode catalyst layer design parameters on performance of polymer electrolyte membrane fuel cell. *Appl Energy*, 2020, 277: 115555
- 68 Kudo K, Jinnouchi R, Morimoto Y. Humidity and temperature dependences of oxygen transport resistance of Nafion thin film on platinum electrode. *Electrochim Acta*, 2016, 209: 682–690
- 69 Liu H, Epting W K, Litster S. Gas transport resistance in polymer electrolyte thin films on oxygen reduction reaction catalysts. *Langmuir*, 2015, 31: 9853–9858
- 70 Wang C, Cheng X, Yan X, et al. Respective influence of ionomer content on local and bulk oxygen transport resistance in the catalyst layer of PEMFCs with low Pt loading. *J Electrochem Soc*, 2019, 166: F239–F245
- 71 Molaemanesh G R, Akbari M H. Agglomerate modeling of cathode catalyst layer of a PEM fuel cell by the lattice Boltzmann method. *Int J Hydrog Energy*, 2015, 40: 5169–5185
- 72 Epting W K, Litster S. Effects of an agglomerate size distribution on the PEFC agglomerate model. *Int J Hydrog Energy*, 2012, 37: 8505–8511
- 73 Darling R. A comparison of models for transport resistance in fuel-cell catalyst layers. *J Electrochem Soc*, 2018, 165: F1331–F1339
- 74 Mukherjee P P, Kang Q, Wang C Y. Pore-scale modeling of two-phase transport in polymer electrolyte fuel cells—Progress and perspective. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 346–369
- 75 El Hannach M, Pauchet J, Prat M. Pore network modeling: Application to multiphase transport inside the cathode catalyst layer of proton exchange membrane fuel cell. *Electrochim Acta*, 2011, 56: 10796–10808
- 76 Mukherjee P P, Wang C Y. Direct numerical simulation modeling of bilayer cathode catalyst layers in polymer electrolyte fuel cells. *J Electrochem Soc*, 2007, 154: B1121
- 77 Chen L, Zhang R, Kang Q, et al. Pore-scale study of pore-ionomer interfacial reactive transport processes in proton exchange membrane fuel cell catalyst layer. *Chem Eng J*, 2020, 391: 123590
- 78 Wang G, Mukherjee P P, Wang C Y. Direct numerical simulation (DNS) modeling of PEFC electrodes. *Electrochim Acta*, 2006, 51: 3139–3150
- 79 Antoine O, Bultel Y, Durand R, et al. Electrocatalysis, diffusion and ohmic drop in PEMFC: Particle size and spatial discrete distribution effects. *Electrochim Acta*, 1998, 43: 3681–3691
- 80 Malekian A, Salari S, Stumper J, et al. Effect of compression on pore size distribution and porosity of PEM fuel cell catalyst layers. *Int J Hydrog Energy*, 2019, 44: 23396–23405
- 81 Salari S, Stumper J, Bahrami M. Direct measurement and modeling relative gas diffusivity of PEMFC catalyst layers: The effect of ionomer to carbon ratio, operating temperature, porosity, and pore size distribution. *Int J Hydrog Energy*, 2018, 43: 16704–16718
- 82 Wang G, Mukherjee P P, Wang C Y. Optimization of polymer electrolyte fuel cell cathode catalyst layers via direct numerical simulation

- modeling. *Electrochim Acta*, 2007, 52: 6367–6377
- 83 Lange K J, Sui P C, Djilali N. Pore scale simulation of transport and electrochemical reactions in reconstructed PEMFC catalyst layers. *J Electrochem Soc*, 2010, 157: B1434
- 84 Chen L, Zhang R, Min T, et al. Pore-scale study of effects of macroscopic pores and their distributions on reactive transport in hierarchical porous media. *Chem Eng J*, 2018, 349: 428–437
- 85 Mu Y T, Weber A Z, Gu Z L, et al. Mesoscopic modeling of transport resistances in a polymer-electrolyte fuel-cell catalyst layer: Analysis of hydrogen limiting currents. *Appl Energy*, 2019, 255: 113895
- 86 Chen L, Kang Q, Tao W. Pore-scale numerical study of multiphase reactive transport processes in cathode catalyst layers of proton exchange membrane fuel cells. *Int J Hydrog Energy*, 2021, 46: 13283–13297
- 87 Salomov U R, Chiavazzo E, Asinari P. Pore-scale modeling of fluid flow through gas diffusion and catalyst layers for high temperature proton exchange membrane (HT-PEM) fuel cells. *Comput Math Appl*, 2014, 67: 393–411
- 88 Lange K J, Sui P C, Djilali N. Determination of effective transport properties in a PEMFC catalyst layer using different reconstruction algorithms. *J Power Sources*, 2012, 208: 354–365
- 89 Inoue G, Kawase M. Effect of porous structure of catalyst layer on effective oxygen diffusion coefficient in polymer electrolyte fuel cell. *J Power Sources*, 2016, 327: 1–10
- 90 Siddique N A, Liu F. Process based reconstruction and simulation of a three-dimensional fuel cell catalyst layer. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 5357–5366
- 91 Chen L, Wu G, Holby E F, et al. Lattice boltzmann pore-scale investigation of coupled physical-electrochemical processes in C/Pt and non-precious metal cathode catalyst layers in proton exchange membrane fuel cells. *Electrochim Acta*, 2015, 158: 175–186
- 92 Zhang R, Min T, Chen L, et al. Pore-scale and multiscale study of effects of Pt degradation on reactive transport processes in proton exchange membrane fuel cells. *Appl Energy*, 2019, 253: 113590
- 93 Litster S, Epting W K, Wargo E A, et al. Morphological analyses of polymer electrolyte fuel cell electrodes with nano-scale computed tomography imaging. *Fuel Cells*, 2013, 13: 935–945
- 94 Epting W K, Gelb J, Litster S. Resolving the three-dimensional microstructure of polymer electrolyte fuel cell electrodes using nanometer-scale X-ray computed tomography. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 555–560
- 95 Liu Z, Wu H. Numerical modeling of liquid-gas two-phase flow and heat transfer in reconstructed porous media at pore scale. *Int J Hydrog Energy*, 2016, 41: 12285–12292
- 96 Cetinbas F C, Wang X, Ahluwalia R K, et al. Microstructural analysis and transport resistances of low-platinum-loaded pefc electrodes. *J Electrochem Soc*, 2017, 164: F1596–F1607
- 97 Duan K J, Roswitha Z, Sui B J. Pore-scale modelling of reconstructed catalyst layer for high-temperature proton-exchange membrane fuel cell (in Chinese). *J Chongqing Univ*, 2021, <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1044.N.20210527.1705.006.html> [段康俊, Roswitha Z, 隋邦傑. 高温质子交换膜燃料电池催化层孔尺度模拟. *重庆大学学报*, 2021, <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1044.N.20210527.1705.006.html>]
- 98 Zhang X, Gao Y, Ostadi H, et al. Method to improve catalyst layer model for modelling proton exchange membrane fuel cell. *J Power Sources*, 2015, 289: 114–128
- 99 Wargo E A, Kotaka T, Tabuchi Y, et al. Comparison of focused ion beam versus nano-scale X-ray computed tomography for resolving 3-D microstructures of porous fuel cell materials. *J Power Sources*, 2013, 241: 608–618
- 100 Lopez-Haro M, Guétaz L, Printemps T, et al. Three-dimensional analysis of Nafion layers in fuel cell electrodes. *Nat Commun*, 2014, 5: 5229
- 101 Cetinbas F C, Ahluwalia R K, Kariuki N N, et al. Agglomerates in polymer electrolyte fuel cell electrodes: Part I. Structural characterization. *J Electrochem Soc*, 2018, 165: F1051–F1058
- 102 Kim S H, Pitsch H. Reconstruction and effective transport properties of the catalyst layer in PEM fuel cells. *J Electrochem Soc*, 2009, 156: B673
- 103 Berryman J G. Measurement of spatial correlation functions using image processing techniques. *J Appl Phys*, 1985, 57: 2374–2384
- 104 Singh R, Akhgar A R, Sui P C, et al. Dual-beam FIB/SEM characterization, statistical reconstruction, and pore scale modeling of a PEMFC catalyst layer. *J Electrochem Soc*, 2014, 161: F415–F424
- 105 Quiblier J A. A new three-dimensional modeling technique for studying porous media. *J Colloid Interface Sci*, 1984, 98: 84–102
- 106 Mukherjee P P, Wang C Y. Stochastic microstructure reconstruction and direct numerical simulation of the pefc catalyst layer. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: A840
- 107 Mukherjee P P, Wang C Y, Kang Q. Mesoscopic modeling of two-phase behavior and flooding phenomena in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochim Acta*, 2009, 54: 6861–6875
- 108 Lange K J, Sui P C, Djilali N. Pore scale modeling of a proton exchange membrane fuel cell catalyst layer: Effects of water vapor and temperature. *J Power Sources*, 2011, 196: 3195–3203
- 109 Wu W, Jiang F. Microstructure reconstruction and characterization of PEMFC electrodes. *Int J Hydrog Energy*, 2014, 39: 15894–15906

- 110 Wang F, Li X, Tan J, et al. Pore-scale prediction of the oxygen effective diffusivity in porous battery electrodes using the random walk theory. *Int J Heat Mass Transf*, 2022, 183: 122085
- 111 Fathi H, Raoof A, Mansouri S H. Insights into the role of wettability in cathode catalyst layer of proton exchange membrane fuel cell; pore scale immiscible flow and transport processes. *J Power Sources*, 2017, 349: 57–67
- 112 Hou Y, Deng H, Pan F, et al. Pore-scale investigation of catalyst layer ingredient and structure effect in proton exchange membrane fuel cell. *Appl Energy*, 2019, 253: 113561
- 113 Hattori T, Suzuki A, Sahnoun R, et al. Development of the overpotential simulator for polymer electrolyte fuel cells and application for optimization of cathode structure. *Appl Surf Sci*, 2008, 254: 7929–7932
- 114 Sui P C, Zhu X, Djilali N. Modeling of PEM fuel cell catalyst layers: Status and outlook. *Electrochem Energ Rev*, 2019, 2: 428–466
- 115 Liu H H, Hsueh K L, Hong C W. DFT analysis on the Pt with nano-carbon frames for low temperature fuel cell applications. *Electrochim Acta*, 2018, 259: 598–605
- 116 Tokumasu T, Fukushima A, Mabuchi T, et al. Large-scale molecular dynamics simulations for analyses of transport phenomena in polymer electrolyte fuel cell. *J Comput Chem Jpn*, 2013, 12: 8–15
- 117 Xiao Y, Dou M, Yuan J, et al. Fabrication process simulation of a PEM fuel cell catalyst layer and its microscopic structure characteristics. *J Electrochem Soc*, 2012, 159: B308–B314
- 118 Dai H F, Yuan H, Yu L, et al. A review of modeling for proton exchange membrane fuel cells (in Chinese). *J Tongji Univ (Nat Sci Ed)*, 2020, 48: 880–889 [戴海峰, 袁浩, 鱼乐, 等. 质子交换膜燃料电池建模研究评述. 同济大学学报(自然科学版), 2020, 48: 880–889]
- 119 Zhdanov V P. Simulations of processes related to H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> PEM fuel cells. *J Electroanal Chem*, 2007, 607: 17–24
- 120 Quiroga M A, Franco A A. A multi-paradigm computational model of materials electrochemical reactivity for energy conversion and storage. *J Electrochem Soc*, 2015, 162: E73–E83
- 121 Bai F, Lei L, Zhang Z, et al. Application of similarity theory in modeling the output characteristics of proton exchange membrane fuel cell. *Int J Hydrog Energy*, 2021, 46: 36940–36953

Summary for “质子交换膜燃料电池催化层模型研究进展与展望”

## Model of catalyst layers for proton exchange membrane fuel cells: Progress and perspective

Mingsheng Hao, Yinshi Li\* & Ya-Ling He\*

*Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering of Ministry of Education, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*

\* Corresponding authors, E-mail: [ysli@mail.xjtu.edu.cn](mailto:ysli@mail.xjtu.edu.cn); [yalinghe@mail.xjtu.edu.cn](mailto:yalinghe@mail.xjtu.edu.cn)

The proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) is one of the most high-efficient energy conversion devices with zero carbon emission, which is of great significance to achieve the strategic goal of “carbon emission peak and carbon neutrality”. The catalyst directly determines the cell performance and is the core in the large-scale commercial application of PEMFCs. Due to the complex multi-physics and multi-scale process in catalyst layers, it is necessary to establish an accurate numerical model to reveal the internal mechanisms of transport and reactions. The present work reviews the progress of modeling catalyst layers, and the models can be divided into five types: Interface model, homogeneous model, agglomerate model, pore-scale model and particle model. The modeling ideas are introduced, and their typical applications are discussed.

The interface model assumes that the catalyst layer is infinitely thin, so it is simple to set up and fast to calculate. It can be used to study the reaction process in fuel cells except the catalyst layer. However, due to the excessively simple assumption, the simulation under high current densities disagrees with the experiment result, which limits the application of the model. The homogeneous model assumes uniform distribution of substances in the catalyst layer. This model completely simulates the reaction and mass transfer process in the cell and has the ability to guide the cell optimization. However, the homogeneity hypothesis does not conform to the image of the catalyst layer observed in the experiment, so the model is not suitable for the study of the catalyst layer with high precision. The agglomerate model assumes that the substances in the catalyst layer agglomerate into a specific geometric shape. There are more parameters about catalyst layers in the agglomerate model, so it can be used to optimize the structure of the catalyst layer. However, some parameters are difficult to be measured experimentally and can only be assumed, which makes the model less scientific. In addition, it also takes the homogeneity hypothesis. The pore-scale model reconstructs the complex structure of the catalyst layer. It has the highest accuracy in theory but lacks perfect reconstruction methods. Regular reconstruction, stochastic reconstruction and process-based reconstruction cannot reflect the real structure characteristics of catalyst layers. Image-based reconstructions and statistical function-based reconstructions are limited by the image resolution and experimental error. Therefore, the pore-scale model is not a perfect model for catalyst layers. The particle model can accurately simulate microcosmic processes, but lacks the ability to combine with macroscopic simulations. So, the catalyst layer model still needs to be further developed.

It is suggested to develop advanced experiment methods to ensure the accuracy of catalyst layer model parameters and verify the prediction result of the model. In addition, more complete catalyst layer model with multi-scale and multi-physics should be further developed, incorporating microscopic model results into macroscopic models, thus to fully understand the influence of the microscopic process of catalyst layers on the cell performance. It is also suggested that more research on low platinum, non-platinum catalysts as well as cell performance degradation should be carried out and new models considering their different reaction process and degradation mechanisms should be developed in the future. Moreover, similarity analysis approach is suggested to be adopted for cell models, which can reveal output characteristics and save cell optimization time.

**fuel cell, proton exchange membrane, catalyst layer, numerical model**

doi: [10.1360/TB-2022-0002](https://doi.org/10.1360/TB-2022-0002)