

ACTIVE LAYER CATHODE OF FUEL CELL WITH POLYMER ELECTROLYTE: THE FLOODING PROCESS IN SUPPORT GRAINS

Yu.G. Chirkov¹, V.I. Rostokin²

¹A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS
31/5 Leninskiy ave., Moscow, 119991, Russia
Tel.: 8 (495) 955-40-31, fax: 8 (495) 952-08-46, e-mail: olga.nedelina@gmail.com

²National Research Nuclear University (MEPhY)
31 Kashirskoe sh., Moscow, 115409, Russia,
e-mail: viktor.rostockin@yandex.ru

This paper presents a computer simulation the active layer cathode of a fuel cell with polymer electrolyte. We simulate both (1) the transport structure of the active layer and (2) the structure of support grains (that is, agglomerates of carbon particles with supported platinum). Our calculations of the volt-ampere characteristics of the active layer take into account ohmic and diffusion limitations (the transport of protons and oxygen) that inevitably arise in support grains. We study gradual flooding process in pores of support grains. The investigation demonstrates that full flooding gas pores of support grains leads to a sharp decrease of overall current.

Keywords: cathode of fuel cell with polymer electrolyte, active layer, computer simulation, ohmic and diffusion limitations in support grains, flooding process in active layer, calculation of cathode overall currents

ПРОЦЕСС ЗАТОПЛЕНИЯ ВОДОЙ АКТИВНОГО СЛОЯ КАТОДА ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С ТВЕРДЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Ю. Г. Чирков¹, В. И. Ростокин²

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119071 Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4
Тел.: +7(495) 955-40-31, факс: 8 (495) 952-08-46, e-mail: olga.nedelina@gmail.com

²Национальный исследовательский ядерный университет(МИФИ)
115409 Москва, Каширское шоссе, д. 31,
e-mail: viktor.rostockin@yandex.ru

Проведено полное компьютерное моделирование активного слоя катода топливного элемента с полимерным электролитом. Моделировались не только транспортная структура активного слоя, но также структура зерен подложки (агломераты углеродных частиц, на поверхность которых нанесена платина). Рассчитаны поляризационные кривые активного слоя с учетом омических и диффузионных ограничений (подача протонов и кислорода), которые неизбежно возникают в зернах подложки. Изучен процесс постепенного затопления водой газовых пор в зернах подложки. Продемонстрировано, что полное затопление газовых пор зерен подложки способно привести к резкому снижению величин габаритных токов.

Ключевые слова: катод топливного элемента с полимерным электролитом, активный слой, компьютерное моделирование, учет омических и диффузионных ограничений в зернах подложки, процесс затопления активного слоя, расчет габаритных токов катода

Постановка задачи

Низкотемпературные (типичная рабочая температура – 80⁰С) водородно-кислородные (воздушные) топливные элементы с твердым полимерным электролитом (нафионом) и платиной в качестве катализатора (PEMFC) продолжают оставаться среди основных кандидатов на роль автономной и экологически чистой

электроэнергии для космических и наземных установок. Наиболее проблемный их узел – активный слой катода, где идет очень вяло текущий процесс восстановления кислорода до воды.

В активном слое катода PEMFC генерация электрического тока (электрохимический процесс восстановления кислорода до воды) совершается в зернах подложки (агломераты углеродных частиц с находящейся на них платиной). В [1, 2] было продемонстрировано, что величины генерируемого габаритного тока в активном слое катода существенным образом зависят от того, насколько газопоры в зерне подложки оказываются заполненными водой. Проблема отвода образующейся в топливном элементе воды отсутствовала в первых двух поколениях топливных элементов с водными растворами электролитов [3, 4], но стала одной из главных в третьем поколении – в системах с твердым полимерным электролитом.

Организация оптимального влагообмена в мембранно-электродном блоке (МЭБ) – один из важных факторов, влияющих на функционирование и срок службы PEMFC. Вопросы влагообмена в PEMFC подробно анализировались во многих статьях и обзорах [5-13]. К сожалению, детально разбирая процессы влагообмена в МЭБ в целом – в мембранах нафтона, в микропористых слоях, в газодиффузионных слоях, в камерах для подачи газов, – обычно мало внимания уделяется влагообмену в активном слое катода и, главное, в зернах подложки, где, собственно, и происходит важнейшее: генерация тока и образование продукта электрохимической реакции – воды. Цель данной работы – продемонстрировать то, как можно вести расчеты процессов затопления водой как отдельных зерен подложки (тонкие активные слои), так и всего активного слоя катода произвольной толщины PEMFC.

Генерация тока в отдельном зерне подложки (тонкие активные слои)

Процедуры компьютерного моделирования отдельного зерна подложки подробно изложены в [14-16]. Модель зерна подложки представлена на рис.1. Будем дальше для определенности полагать, что согласно данным работы [16] объемная концентрация (доля) углеродной компоненты в зернах подложки (предполагается, что зерна всех типов в активном слое идентичны) $g_c = 0.279$, концентрация нафтона – $g_{ii} = 0.420$, концентрация пустот – $g_{gg} = 0.301$ (естественно, в модельном кубе зерна подложки $g_c + g_{ii} + g_{gg} = 1$). В модельном кубе размером $10 \times 10 \times 10$ было принято, что $L = 100 \text{ нм} = 10^{-5} \text{ см}$ – размер ребер зерен подложки (а также зерен нафтона и зерен-пустот), $d = 10 \text{ нм} = 10^{-6} \text{ см}$ – размер ребер углеродных частиц-кубиков, находящихся в зернах подложки, $\delta = 2 \text{ нм} = 2 \times 10^{-7} \text{ см}$ – размер ребер частиц-кубиков нафтона в зернах подложки.

Расчеты показали, что при принятых выше предположениях полная поверхность углеродного кластера в зерне подложки $S_0 = 9.72 \times 10^{-10} \text{ см}^2$. Но тут следует отметить, что в зернах подложки генерация тока возможна лишь в тех локусах поверхности углеродного кластера, которые находятся в контакте с протонным кластером. То есть, реально электрохимические процессы идут не на всей поверхности углеродного кластера $S_0 = 9.72 \times 10^{-10} \text{ см}^2$, а лишь на ее части $S_{in} = 5.20 \times 10^{-10} \text{ см}^2$.

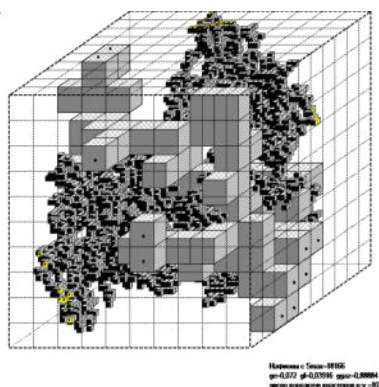


Рис.1. Модельное представление зерна подложки. Кластер из крупных серых кубиков в центре зерна подложки – канал для транспорта электронов. Кластер из мелких кубиков нафтона (помечены черным цветом) позволяет осуществлять транспорт протонов от границ зерна подложки к поверхности углеродного

кластера, на поверхности которого находится катализатор – платина. Остальное пространство модельного куба - поры-пустоты (канал для подачи кислорода и отвода образующихся паров воды).

Fig.1. Model cube of support grain. Cluster from gray cubes – channel for electrons. Cluster from black cubes – channel for protons. Remaining volume of support grain – gas pores, channel for oxygen molecules.

Также в [16] было показано, что в таком зерне подложки величина эффективного коэффициента кнудсеновской диффузии газа в порах зерна подложки (при условии, что все поры свободны от влаги) $D_{kn} = 1.50 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Оценки также показывают, что если газовые поры в зерне подложки полностью заполнены водой, то эффективный коэффициент диффузии кислорода D_w в них значительно уменьшится, достигнув величины $D_w = 4.1 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$.

В дальнейших расчетах еще будем считать, что рассматриваются тонкие активные слои, такие, что в них все зерна равнодоступны по толщине активного слоя для проведения электрохимического процесса. И в таком случае достаточно изучить процессы затопления водой отдельного зерна подложки. Кроме того, полагаем, что состав активного слоя катода таков: $g = 0.5$ (это объемная доля активного слоя, приходящаяся на зерна подложки), $g_{\text{gas}} = 0.5$ (объемная доля, приходящаяся на зерна-пустоты) и $g_i = 0$ (зерна нафiona в активном слое отсутствуют, но нафion конечно же имеется в зернах подложки, так что активный слой в целом обладает протонной проводимостью). В результате выбора подобной структуры активного слоя катода с нафionом практически в каждом зерне подложки имеет место диффузия молекул кислорода вглубь зерна подложки лишь с одной из 6-ти его граней, сопровождающаяся поглощением кислорода на доступных электрокатализу участках поверхности углеродного кластера. Таким образом, можно вести расчеты одномерного процесса диффузии кислорода в зерне подложки.

Методика расчета генерируемых в зернах подложки токов изложена в [1]. Было показано, что величину генерируемого в зерне подложки тока i , А можно рассчитывать по такой формуле:

$$i = [nFD^*D_{kn}c_0Li_0S_{in}]^{1/2}(c/c_0)e^{n/2}\tanh[(i_0 S_{in}/nFD^*D_{kn}c_0L)^{1/2}e^{n/2}]. \quad (1)$$

В ней число электронов, участвующих в электрохимическом процессе восстановления кислорода $n = 4$, число Фарадея $F = 9.65 \times 10^4 \text{ Кл/моль}$, эффективный кнудсеновский коэффициент диффузии, как отмечалось выше, $D_{kn} = 1.50 \times 10^{-5}$, растворимость кислорода в нафione при давлении $p^* = 101 \text{ кПа}$ $c_0 = 5 \times 10^{-6} \text{ г-моль/см}^3$, ребро кубика зерна подложки $L = 10^{-5} \text{ см}$, ток обмена при температуре $t = 80^\circ\text{C}$ $i_0 = 1.01 \times 10^{-7} \text{ А/см}^2$, поверхность, на которой в зерне подложки идет электрохимический процесс $S_{in} = 5.20 \times 10^{-10} \text{ см}^2$, а величины приведенной растворимости кислорода в нафione c/c_0 , поляризации катода η и приведенного

Таблица 1. Зависимость эффективного коэффициента диффузии кислорода $D \times 10^5 \text{ см}^2/\text{с}$ от степени затопления пор зерна подложки водой g_w

Table 1. Dependence of effective diffusion oxygen coefficient $D \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{c}$ on degree flooding pores in support grains g_w

g_w	0	0.0117	0.0235	0.0578	0.0775	0.1174	0.1761	0.1878	0.1995	0.2347
$D \times 10^5$	1.50	5.9610^{-1}	3.9010^{-1}	2.0210^{-1}	1.5110^{-1}	7.3910^{-2}	3.4410^{-2}	2.5010^{-2}	1.9010^{-2}	4.1010^{-4}

эффективного коэффициента диффузии D^* зависят от времени (ибо идет процесс заполнения пор зерна подложки водой). При этом приведенный коэффициент диффузии кислорода в зерне подложки

$$D^* = D/D_{kn} \quad (2)$$

изменяется в пределах от 1.0 (когда в зерне подложки нет воды) до значения $D^* = (4/1.5) \times 10^{-4}$ (когда зерно полностью затоплено водой). Зависимость истинного коэффициента диффузии D от степени затопления пор в зернах подложки водой g_w была рассчитана в [1] и приведена в таблице 1 и на рис.2.

Начнем теперь рассматривать процесс постепенного затопления пор зерна подложки водой (для определенности будем считать, что в активном слое катода $c/c_0 = 1$). Предполагаем далее, что вначале поры зерна подложки полностью свободно от воды. Тут необходимо отметить, что специальные исследования структуры зерен подложки показали, что максимальная возможная степень заполнения пор зерен подложки водой не 0.301, как это следовало ожидать, а величина меньшая - 0.2347.

Коэффициент диффузии в полностью свободном от воды зерне подложки 1.50×10^{-5} см²/с, в полностью затопленном водой зерне подложки при $g_w = 0.2347$ коэффициент диффузии $D = 4.1 \times 10^{-9}$ см²/с (мы полагаем, что коэффициент диффузии кислорода в воде имеет величину 6.25×10^{-7} см²/с).

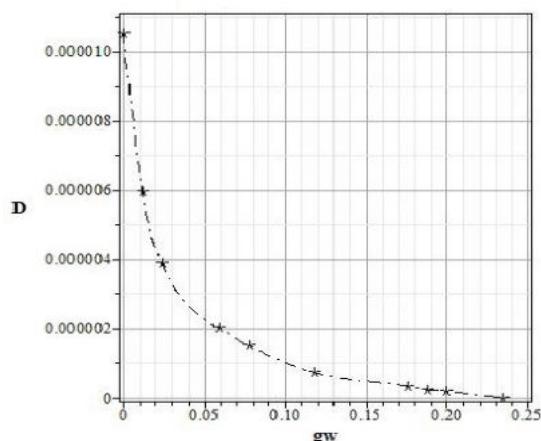


Рис.2. Зависимость величины эффективного коэффициента диффузии кислорода в зерне подложки D от степени заполнения пор зерна подложки водой g_w .

Fig.2. Dependence of effective diffusion oxygen coefficient D cm²/c on degree flooding pores in support grains g_w

С учетом данных рис.2 и таблицы 1 согласно формуле (1) можно рассчитать, как изменяется по мере заполнения зерна подложки водой генерируемый в зерне подложки ток i . Эти данные, рассчитанные для набора потенциалов от 0.8 до 0.4 В, представлены на рис.3. Генерируемые в зернах подложки токи очень малы, $\sim 10^{-10}$ А. По мере снижения потенциала разброс между начальным (при $g_w = 0$) и конечным (при $g_w = 0.2347$) значениями величины тока i возрастает.

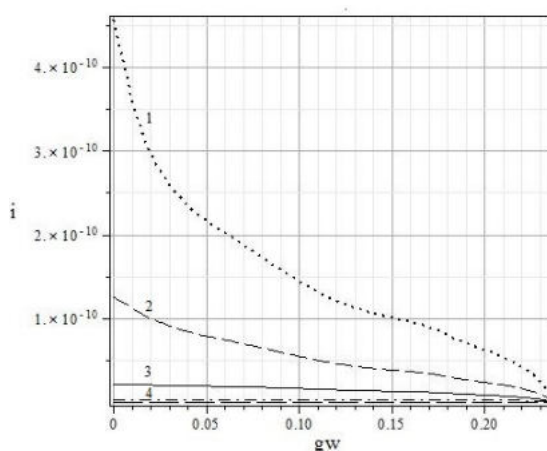


Рис.3. Зависимость генерируемого в зерне подложки тока i от степени заполнения пор зерна подложки водой g_w для пяти значений потенциала катода E , В: 1 – 0.4, 2 – 0.5, 3 – 0.6, 4 – 0.7, 5 – 0.8.

Fig.3. Dependence of current i in support grain on degree flooding pores in support grains g_w for 5 meanings of cathode potential E , V: 1 – 0.4, 2 – 0.5, 3 – 0.6, 4 – 0.7, 5 – 0.8.

Необходимо отметить, что в формуле (1) величина поляризации η оценивалась в зависимости от величины потенциала E по следующим формулам:

$$\eta = (1.05 - E)/2.6 \times 10^{-2}, \text{ если } E_{st} \geq E \geq E^* \quad (3)$$

$$\eta = (1.05 - 0.825)/2.6 \times 10^{-2} + (0.825 - E)/5.2 \times 10^{-2}, \text{ если } E \leq E^*, \quad (4)$$

где $E_{st} = 1.05$ В – стационарный потенциал катода, $E^* = 0.825$ В – потенциал точки излома на поляризационной кривой. Пример расчета поляризации: если $E = 0.6$, то $\eta = 12.98$, $e^{12.98} = 4.33 \times 10^5$, $e^{6.49} = 6.58 \times 10^2$.

Теперь можно поставить вопрос о том, как при генерации тока во времени протекает процесс заполнения пор зерен подложки водой. На рис.4. для ряда значений потенциала катода (кислородный электрод, при температуре 80⁰С и давлении 101 кПа) топливного элемента с нафиемом и платиной указан рост g_w со временем. Естественно, чем ниже потенциал катода, тем заполнение зерен подложки водой протекает быстрее.

Методика расчетов кривых на рис.4 такова. За время Δt выделяется $i \Delta t 2 \times 18 / 4F = 9i \Delta t / F$ г или, что то же, см³ воды, что эквивалентно заполнению доли объема зерна подложки – $\Delta g_w = 9i \Delta t / FL^3$. Так как входящий в уравнение (1) параметр D зависит от g_w (данные табл.1 и рис.2), то есть $D = f(g_w)$, то получаем уравнение

$$d g_w / d t = 9i (D = f(g_w)) / FL^3. \quad (5)$$

С начальным условием (зерно полностью свободно от воды)

$$\text{при } t = 0 \quad g_w = 0. \quad (6)$$

Естественно, чем ниже потенциал катода E , тем за меньшее время зерно подложки оказывается полностью затопленным водой (рис.4).

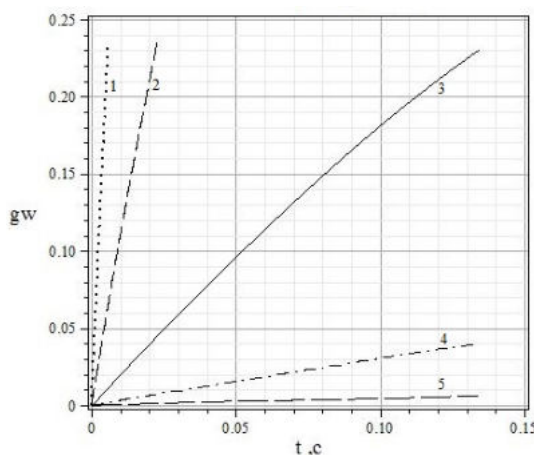


Рис.4. Зависимость степени заполнения пор зерна подложки водой g_w от времени t для пяти значений потенциала катода E , В: 1 – 0.4, 2 – 0.5, 3 – 0.6, 4 – 0.7, 5 – 0.8.

Fig.4. Dependence of degree flooding pores in support grains g_w on time t . Potential E , V: 1 – 0.4, 2 – 0.5, 3 – 0.6, 4 – 0.7, 5 – 0.8.

Необходимо сделать важное замечание. Время полного заполнения отдельного зерна подложки мало, порядка десятых долей секунды. Столь малое время связано не только с малостью заполняемого водой объема – $L^3 \chi g_{gg} = 10^{-15} \times 0.2347 \text{ см}^3$, но также с отсутствием противоположного затоплению процесса – испарения находящейся в зерне подложки влаги. Если включить и этот процесс, то, понятно, время затопления пор зерна подложки водой может заметно возрасти (при условии, естественно, что скорость процесса затопления превышает скорость процесса испарения).

Программа расчета процесса затопления толстого активного слоя водой

До сих пор мы рассматривали катоды топливного элемента с полимерным электролитом (нафиемом) и тонкими активными слоями. Такими, что в них процесс затопления водой зерен подложки шел единообразно во всех сечениях активного слоя. Поэтому можно было ограничиться изучением процесса затопления водой отдельного зерна подложки.

Теперь же обратимся к общему случаю катодов - с толстыми активными слоями. В этом случае, активный слой перестает быть равнодоступным: потенциал и приведенная концентрация кислорода c/c_0 на входах в зерна подложки в разных сечениях активного слоя будут различны. Задача расчета габаритных токов катода становится сложной. Необходимо проанализировать, как наличие в зернах подложки (рис.1) омических (подача протонов к покрытой катализатором поверхности углеродных кластеров) и диффузионных (подача молекул кислорода) ограничений меняет величину габаритных токов в катоде. И как во времени происходит процесс постепенного заполнения пор зерен подложки водой в различных сечениях активного слоя.

Программа подобных расчетов такова:

1. Выбираем величину потенциала катода, пусть, к примеру, $E_0 = 0.6$ В.
2. Выбираем структуру зерен подложки (все они в активном слое одинаковые и по своим свойствам неизменные): $g_e = 0.279$, $g_{ii} = 0.420$, $g_{gg} = 0.301$, $S_{in} = 5.20 \times 10^{-10}$ см², $S_0 = 9.72 \times 10^{-10}$ см².
3. Выбираем толщину активного слоя, пусть $\Delta = 10$ мкм. При размере зерен $L = 100$ нм на толщине активного слоя укладывается 100 слоев зерен.
4. Выбираем, как это было условлено выше, тот же состав активного слоя: доля зерен подложки: $g = 0.5$, доля зерен-пустот $g_{gas} = 0.5$ (нафион присутствует только в зернах подложки). Будем полагать, что эффективная протонная проводимость активного слоя $k^{**} = 4.58 \times 10^{-3}$ Ом⁻¹см⁻¹ и эффективный коэффициент диффузии кислорода в активном слое $D^{**} = 2.18 \times 10^{-2}$ см²/с (оценки последних двух параметров проводились в [2]).

5. Начинаем вести расчеты с того начального условия, что все зерна подложки в активном слое свободны от влаги, поэтому эффективный коэффициент диффузии кислорода в выражении для тока i (формула (1)) в зернах подложки в любом сечении активного слоя катода $D = D_{kn} = 1.50 \times 10^{-5}$ см²/с.

6. Расчет поляризационных кривых катодов с кислородом будем вести в предположении, что температура топливного элемента $t = 80^\circ\text{C}$, давление в газовой камере $p^* = 101$ кПа, растворимость кислорода в нафине $c_0 = 5 \times 10^{-6}$ г-моль/см³, а значение толщины активного слоя Δ (в поисках оптимума Δ^*) будет позднее варьироваться.

Далее будем считать, что восстановлению кислорода на платине в кислых средах наблюдаются два наклона поляризационной кривой – 60 мВ (область высоких потенциалов) и 120 мВ (область малых потенциалов) [17-20]. То, как следует проводить расчет габаритных токов катодов для случаев, когда поляризационная кривая имеет два участка с различными наклонами, было продемонстрировано в [21].

Расчет габаритных токов катода ведем согласно системе двух уравнений второго порядка

$$d^2\eta/y^{*2} = (c/c_0)D^{*1/2}e^{\eta/2}\tanh[(i_0 S_{in}/nFD^*D_{kn}c_0L)^{1/2}e^{\eta/2}], \quad (7)$$

$$d^2(c/c_0)/y^{**2} = (c/c_0)D^{*1/2}e^{\eta/2}\tanh[(i_0 S_{in}/nFD^*D_{kn}c_0L)^{1/2}e^{\eta/2}], \quad (8)$$

в которых $y^* = y/L_{ohm}$ и $y^{**} = y/L_d$ соответствующие характерные длины. Вместе с выражениями для характерных токов (омическим и диффузионным) I_{ohm} и I_d имеем выражения

$$L_{ohm} = [b_1\kappa^{**}L^3/g(nFD_{kn}c_0Li_0S_{in})^{1/2}]^{1/2}, \quad (9)$$

$$I_{ohm} = [b_1\kappa^{**}g(nFD_{kn}c_0Li_0S_{in})^{1/2}/L^3]^{1/2}. \quad (10)$$

$$L_d = [nFc_0D^{**}L^3/g(nFD_{kn}c_0Li_0S_{in})^{1/2}]^{1/2}, \quad (11)$$

$$I_d = [nFc_0D^{**}g(nFD_{kn}c_0Li_0S_{in})^{1/2}/L^3]^{1/2}. \quad (12)$$

В формулах (9)-(12) фигурируют характерная омическая длина L_{ohm} и характерный омический ток I_{ohm} , характерная диффузионная длина L_d и характерный диффузионный ток I_d , взятые в области высоких потенциалов ($b_1 = 2.6 \times 10^{-2}$ В).

7. В начальный момент времени ($t = 0$) проводим расчет габаритного тока катода I . При выбранных нами условиях $I = 2.19$ А/см². Попутно фиксируется начальное распределение по толщине активного слоя потенциала E (при $x = 0$, на фронтальной поверхности активного слоя потенциал равен 0.6 В и он должен расти с ростом координаты) и распределение по толщине активного слоя концентраций c/c_0 . Это отношение на тыльной поверхности активного слоя ($x = \Delta$) равно 1.0.

8. Следующий шаг – расчет распределения по толщине активного слоя токов i в зернах подложки. Зная, как ведут себя по толщине активного слоя потенциала E и концентраций c/c_0 , и считая, что начальное значение для эффективного коэффициента диффузии кислорода в зерне подложки всюду равно значению $D = D_{kn} = 1.50 \times 10^{-5}$ см²/с, можно по формуле (1) рассчитать в зернах подложки токи i в любом сечении активного слоя. При оценке величин токов i необходимо переводить потенциалы E в поляризации η .

9. Задаем теперь произвольное приращение времени от нуля - Δt . По формулам (5)-(6) оцениваем приращение количества влаги – величины g_{wn} (n меняется от 1 до 100) - в зернах подложки. И сообразно с этим по данным рис.1 и табл.2 меняются в зернах подложки величины эффективных коэффициентов диффузии кислорода D_n . Примечание: если в каких-то зернах подложки D достиг крайнего значения в табл.2 (зерно полностью заполнилось водой), то дальше $D = D_w = 4.1 \times 10^{-9}$ см²/с и уже не меняется со временем.

10. Находим удельный (на единицу поверхности активного слоя) объем количества воды, выделившейся в активном слое толщины Δ , по формулам

$$\tau = (gL^3/L^2) \sum (n \text{ от } 1 \text{ до } \Delta/L) g_{wn}. \quad (13)$$

Очевидно, что

$$\tau_{\max} = g \times L \cdot 0.2347(\Delta/L) = 0.2347g\Delta . \quad (14)$$

11. Следующий шаг – с новыми значениями D_n ведется новый расчет величин габаритного тока, распределений потенциалов и концентраций кислорода по толщине активного слоя, оцениваются величины токов i и количество приращения воды в зернах $g_{\text{вп}}$ и их новые значения коэффициентов диффузии D .

12. И далее все эти расчетные процедуры повторяются для все новых и новых приращений времени Δt . Конечная цель расчетов – построить зависимость от времени величины габаритного тока I от начального значения (2.19 A/cm^2 – тут газовые поры в зернах $g_{\text{вп}}$, подложки полностью свободны от воды) до конечного значения (0.52 A/cm^2 – когда все поры зерен подложки заполнены водой). Представляет интерес и то, как ведет себя во времени степень заполнения водой газовых пор зерен подложки в активном слое катода τ (от начального нулевого значения до полного затопления газовых пор в зернах подложки).

Результаты расчета процесса затопления толстого активного слоя водой

Приступим теперь к обсуждению результатов приведенной в предыдущем разделе статьи программы расчетов. На рис.5 показано, как меняется во времени распределение потенциала по приведенной толщине активного слоя. Заполнение пор зерен подложки водой уменьшает генерируемый в активном слое ток, поэтому кривые на рис.5 постепенно понижаются.

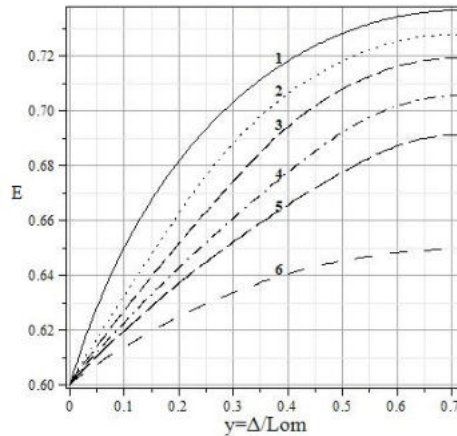


Рис.5. Распределение потенциала E , В по толщине активного слоя катода Δ в различные моменты времени. t , с: 1 – 0, 2 – 0.05, 3 – 0.10, 4 – 0.15, 5 – 0.175, 6 – 0.225.

Fig.5. Dependence of potential E , V on active layer thickness Δ in time t , s: 1 – 0, 2 – 0.05, 3 – 0.10, 4 – 0.15, 5 – 0.175, 6 – 0.225.

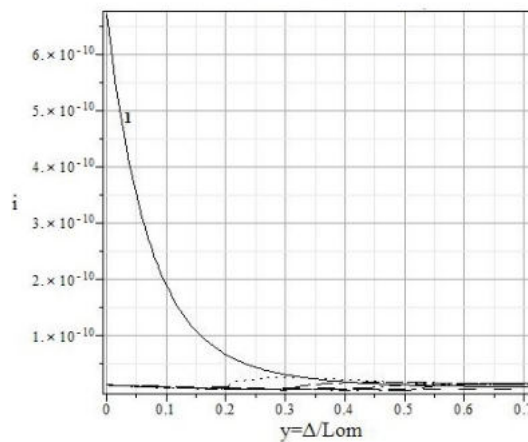


Рис.6а. Распределение токов в зернах подложки по толщине активного слоя катода. Кривая 1 отвечает начальному моменту процесса затопления активного слоя водой: $t = 0$.

Fig.6a. Dependence of current i on active layer thickness Δ in time $t = 0$.

На рис.6а показано, как по толщине активного слоя меняется генерируемый в зернах подложки ток i в начальный момент времени ($t = 0$, кривая 1). После очень быстрого уменьшения величин этих токов разглядеть нижнюю часть рис.6а (распределения токов в более поздние моменты времени) можно с помощью данных рис.6б.

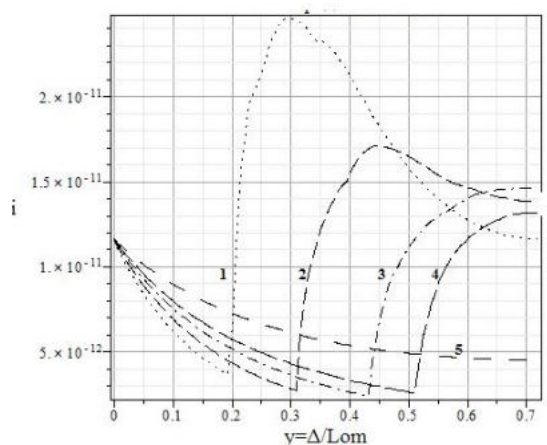


Рис.6б. Распределение токов i , А/см² в зернах подложки по приведенной толщине активного слоя катода в различные моменты времени. t , с: 1 – 0.05, 2 – 0.1, 3 – 0.15, 4 – 0.175, 5 – 0.225.

Fig.6b. Dependence of current i on active layer thickness Δ in time t , с: 1 – 0.05, 2 – 0.1, 3 – 0.15, 4 – 0.175, 5 – 0.225.

На рис.7 показано, как со временем изменяется профиль распределения по толщине активного слоя эффективного коэффициента диффузии D^* . Его значения последовательно стремятся к наименьшему значению $D^* = (4.1/1.5) \times 10^{-4}$.

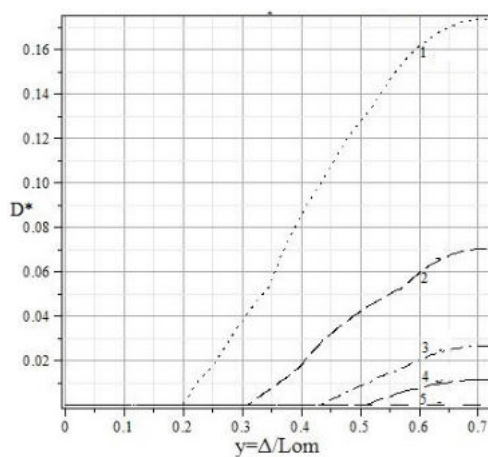


Рис.7. Распределение по толщине активного слоя катода величины эффективного коэффициента диффузии D^* в различные моменты времени. t , с: 1 – 0.05, 2 – 0.1, 3 – 0.15, 4 – 0.175, 5 – 0.225.

Fig.7. Dependence of effective diffusion coefficient D^* on active layer thickness Δ in time t , с: 1 – 0.05, 2 – 0.1, 3 – 0.15, 4 – 0.175, 5 – 0.225.

На рис.8 показано, как идет постепенное (со временем) затопление пор зерен подложки водой в различных сечениях активного слоя катода..

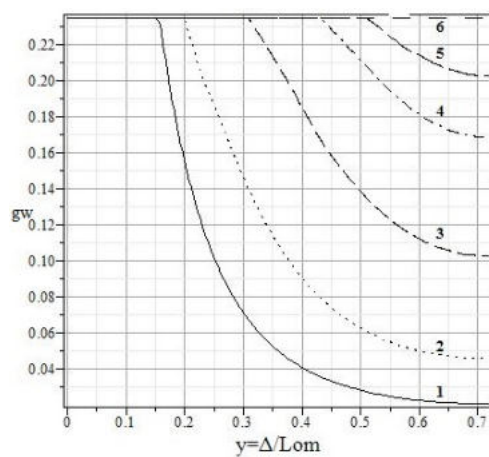


Рис.8. Распределение по толщине активного слоя катода степени заполнения зерен подложки водой g_w в различные моменты времени. t , с: 1 – 0.025, 2 – 0.05, 3 – 0.1, 4 – 0.15, 5 – 0.175, 6 – 0.225.

Fig.8. Dependence of degree flooding pores in support grains g_w on active layer thickness Δ in time t , с: 1 – 0.025, 2 – 0.05, 3 – 0.1, 4 – 0.15, 5 – 0.175, 6 – 0.225.

На рис.9 показано, как в активном слое катода вода суммарно захватывает все новые и новые поры в отдельных зернах подложки.

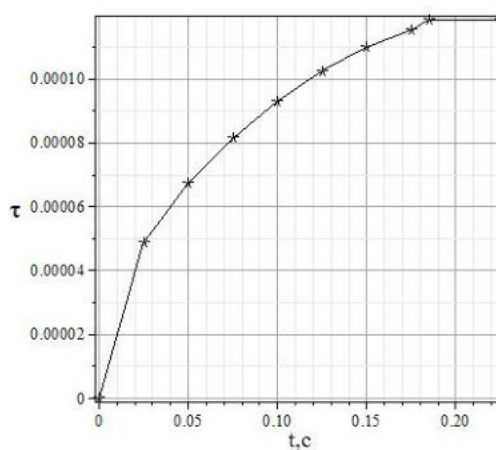


Рис.9. Рост степени заполнения водой пор зерен подложки в активном слое катода τ со временем.

Fig.9. Dependence of degree flooding pores in active layer τ on time t .

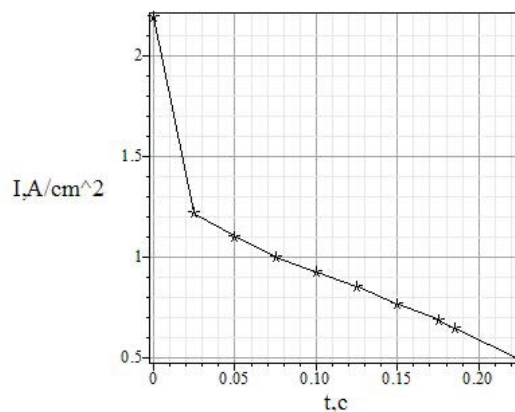


Рис.10. Изменение величины габаритного тока катода топливного элемента с полимерным электролитом I со временем.

Fig.10. Dependence of overall current I on time t.

На рис.10 показано, как во времени в результате затопления пор зерен подложки водой меняется величина габаритного тока. Наблюдаются два характерных участка: вначале габаритный ток I падает стремительно, затем уменьшение габаритного тока начинает идти более медленно.

Заключение

Многие детали процесса генерации тока в активных слоях катодов топливных элементов с полимерным электролитом (нафионом) до сих пор не ясны. Структура активных слоев катодов с нафионом и платиной на углеродных носителях крайне сложна: характеризуется 8-10 параметрами. Особые экспериментальные трудности доставляет исследование процессов, идущих в отдельных зернах подложки, где и совершается восстановление кислорода до воды.

Изучение механизмов функционирования отдельных зерен подложки существенно облегчает использование приемов компьютерного моделирования. Но сделать это удалось лишь после того, как был проведен большой комплекс исследований по методикам просвечивающей микроскопии: ТЕМ (transmission electron microscopy) и SEM (scanning electron microscopy). Эти методики дали возможность создать модели уже не только активного слоя (процессы транспорта протонов и молекул кислорода к зернам подложки), но и отдельных зерен подложки (в них-то и совершается электрохимический процесс).

Зерна подложки в катодах с нафионом имеют сложную структуру и состав. Заключенный в них кластер из углеродных частиц (поставщиков электронов), играющих роль подложки для катализатора (платины), требует подпитки как протонами (контактирующий с углеродным кластером кластер из молекул нафиона), так и молекулами кислорода (по кластеру из газовых пор). При этом в зернах подложки могут возникнуть как омические, так и диффузионные ограничения. Их нельзя игнорировать при проведении расчетов габаритных характеристик катодов.

Особую роль в зернах подложки играют диффузионные ограничения по подаче кислорода. При этом крайне важной оказывается степень заполнения газовых пор зерен подложки выделяющейся при восстановлении кислорода водой. Если эти поры свободны от воды, то ввиду малости их размеров (~ 10 нм) имеет место кнудсеновская диффузия кислорода. Расчеты показывают, что кнудсеновская диффузия способна обеспечить кинетический (отсутствие диффузионных ограничений) режим генерации тока в зерне.

Иная картина наблюдается в другом предельном случае: если газовые поры зерен подложки полностью затоплены водой. Тогда величина эффективного коэффициента диффузии кислорода в зерне подложки становится очень малой. И реализуется уже не кинетический, а внутридиффузионный режим генерации тока. Поэтому активный слой катода с нафионом становится системой с дважды распределенными параметрами: по толщине активного слоя и по толщине зерен подложки. Как результат, величина габаритных токов заметно снижается.

Процесс заполнения газовых пор зерен подложки водой может быть как полным, так и частичным. И тут имеет смысл проанализировать два случая: тонких и толстых активных слоев. Первая система равнодоступна по толщине активного слоя для проведения электрохимического процесса, вторая – становится системой с распределенными параметрами.

Эти два случая фактически и анализируются в данной работе. Вначале изучается то, как процесс постепенного заполнения зерна подложки водой сказывается на генерируемом в зерне подложки токе и на степени его заполнения водой. Во второй части статьи исследуется то, как вода в толстых активных слоях постепенно проникает на всю толщину активного слоя и как при этом при заданном постоянном потенциале катода изменяется во времени величина габаритного тока катода.

Время полного заполнения как зерна подложки, так и активного слоя оказалось очень малым – порядка десятых долей секунды. Связано это с тем, что в работе игнорировался противоположный затоплению процесс – возможное испарение находящейся в зерне подложки влаги. Если включить и этот процесс, то, понятно, время затопления пор зерна подложки водой может заметно возрасти (при условии,

что скорость процесса затопления превышает скорость процесса испарения), ибо количество постепенно заполняющей зерна подложки влаги уменьшится.

Возможен и предельный случай, когда вся выделяющаяся в подложке вода тут же испаряется и уносится за пределы активного слоя. Тогда величина габаритного тока уже не будет меняться.

Список обозначений параметров, характеризующие топливный элемент с нафием и платиной, и их принятые при расчетах величины

Параметры активного слоя катода с полимерным электролитом:

$t = 80^{\circ}\text{C}$ - температура топливного элемента

$p^* = 101 \text{ кПа}$ – давление в газовой камере

$c_0 = 5 \times 10^{-6} \text{ г-моль/см}^3$ – растворимость кислорода в нафие при $p^* = 101 \text{ кПа}$

$k = 0.1 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ - удельная оптимальная протонная проводимость нафия

$D_g = 0.2 \text{ см}^2/\text{с}$ - коэффициент молекулярной диффузии кислорода в зернах-пустотах

$L = 100 \text{ нм} = 10^{-5} \text{ см}$ – размер ребер зерен подложки, зерен нафия и зерен-пустот

$I, \text{ А/см}^2$ – габаритный ток активного слоя катода с нафием и платиной

$g = 0.5$ - доля зерен подложки в активном слое

$g_i = 0$ – доля зерен нафия в активном слое

$g_{\text{gas}} = 0.5$ – доля зерен-пустот в активном слое

$\Delta = 10 \text{ мкм} = 10^{-3} \text{ см}$ – толщина активного слоя

$k^{**} = 1.12 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ – эффективная протонная проводимость активного слоя катода

$D^{**} = 2.18 \times 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$ – эффективный коэффициент диффузии газа в активном слое катода

Электрохимические параметры:

$E_{\text{st}} = 1.05 \text{ В}$ – стационарный потенциал катода

$E^* = 0.825 \text{ В}$ – потенциал точки излома на поляризационной кривой

E_0 – потенциал катода

$b_1 = 2.6 \times 10^{-2} \text{ В}$ – наклон тафелевской кривой в области высоких потенциалов

$b_2 = 5.2 \times 10^{-2} \text{ В}$ – наклон тафелевской кривой в области низких потенциалов

$n = 4$ – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе восстановления кислорода

$i_0 = 1.01 \times 10^{-7} \text{ А/см}^2$ – ток обмена при $t = 80^{\circ}\text{C}$

$F = 9.65 \times 10^4 \text{ Кл/моль}$ – число Фарадея

Параметры зерен подложки:

$g_e = 0.279$ - объемная концентрация (доля) углеродных микрокубиков в зерне подложки

$g_{ii} = 0.420$ - объемная концентрация (доля) нафия, входящего в состав протонного кластера в зернах подложки

$g_{gg} = 0.301$ - пористость, приходящаяся на пустоты в зерне подложки

$S_0 = 9.72 \times 10^{-10} \text{ см}^2$ - полная поверхность углеродного кластера в зерне подложки

$S_{\text{in}} = 5.20 \times 10^{-10} \text{ см}^2$ – активная (для электрохимического процесса) поверхность углеродного кластера внутри зерна подложки

$D_{\text{кл}}, \text{ см}^2/\text{с} = 1.50 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ - эффективный коэффициент кнудсеновской диффузии газа в порах зерна подложки (зерно полностью свободно от воды)

$D_w = 4.1 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ - коэффициент диффузии кислорода в порах зерна подложки, полностью заполненных водой

$k^{***} = 0.103$ - эффективная приведенная проводимость протонного кластера в зернах подложки

$d = 10 \text{ нм} = 10^{-6} \text{ см}$ – размер ребер углеродных частиц-кубиков в зернах подложки

$\delta = 2 \text{ нм} = 2 \times 10^{-7} \text{ см}$ - размер ребер частиц-кубиков в зернах подложки

Литература

1. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. «Компьютерное моделирование активного слоя катода топливного элемента с полимерным электролитом: учет процесса диффузии кислорода в зернах подложки» // Альтернативная энергетика и экология. 2014, №6, С.8-15.

2. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. «Компьютерное моделирование активного слоя катода топливного элемента с полимерным электролитом: о факторах, тормозящих полноценное протекание процесса генерации тока» // *Альтернативная энергетика и экология*. 2014, № 9, С.8-20.
3. Чизмаджев Ю.А., Маркин В.С., Тарасевич М.Р., Чирков Ю.Г. *Макрокинетика процессов в пористых средах (Топливные элементы)*. М.: Наука, 1971. 363 с.
4. Chizmadzhev Yu.A., Chirkov Yu.G. // *Comprehensive Treatise of Electrochemistry* / Eds. Yeager E., Bockris J. O'M., Conway B.E., Sarangapani S. N.Y., L.: Plenum Press, 1983. V. 6. P. 356.
5. M.A. Rubio, A. Urquia, S. Dormido. Diagnosis of PEM fuel cells through current interruption // *Journal of Power Sources* 171 (2007) 670–677.
6. Li H., Tang Y., Wang Z., Shi Z., Wu S., Song D., Zhang J., Fatih K., Zhang J., Wang X., Liu Z., Abouatallah R., Mazza A. A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell // *Journal of Power Sources*. 2008. V. 178. P. 103.
7. Yousfi-Steiner N., Mocoteguy Ph., Candusso D., Hissel D., Hernandez A., Aslanides A. A review on PEM voltage degradation associated with water management: Impacts, influent factors and characterization// *Journal of Power Sources*. 2008. V. 183. P. 260.
8. A.Z. Weber, M.A. Hickner. Modeling and high-resolution-imaging studies of water-content profiles in a polymer-electrolyte-fuel-cell membrane-electrode assembly // *Electrochimica Acta* 53 (2008) 7668–7674.
9. Tushar Swamy, E. C. Kumbur, and M. M. Mench. Characterization of Interfacial Structure in PEFCs: Water Storage and Contact Resistance Model// *Journal of The Electrochemical Society* 157(1) B77-B85 (2010).
10. Xuhai Wang and Trung Van Nguyen. Modeling the Effects of the Microporous Layer on the Net Water Transport Rate Across the Membrane in a PEM Fuel Cell // *Journal of The Electrochemical Society* 157(4) B496-B505 (2010).
11. M.A. Rubio, A. Urquia, S. Dormido. Diagnosis of performance degradation phenomena in PEM fuel cells // *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 2586–2590.
12. Jiao K., Li X. Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2011. V. 37. P. 221.
13. Li Chen, Hui-Bao Luan, Ya-Ling He, Wen-Quan Tao. Pore-scale flow and mass transport in gas diffusion layer of proton exchange membrane fuel cell with interdigitated flowfields // *International Journal of Thermal Sciences* 51 (2012) 132-144.
14. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. «Компьютерное моделирование активного слоя катода топливного элемента с полимерным электролитом: формирование полноценных зерен углеродной подложки, расчет габаритных характеристик» // *Альтернативная энергетика и экология*. 2012, №2, С.132-145.
15. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. «Активный слой катода топливного элемента с полимерным электролитом: моделирование структуры зерен углеродной подложки» // *Электрохимия*. 2013. Т.49 (2). С.165-177. [Chirkov Yu.G., Rostokin V.I. // *Russ. J. Electrochem.* 2013. V. 49. P. 149-160]
16. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. «Катод топливного элемента с твердым полимерным электролитом: конструирование оптимальной структуры активного слоя» // *Электрохимия*, 2014. V.50. №9.
17. Damjanovic A., Genshaw M.A., Bockris J.O'M. Distinction between Intermediates Produced in Main and Side Electrode Reactions // *J. Phys. Chem.* 1966. V. 45. P. 4057.
18. Sepa D.B., Vojnovic V., Damjanovic A. Reaction intermediates as a controlling factor in the kinetics and mechanism of oxygen reduction at platinum electrodes // *Electrochim. Acta*. 1981. V. 26. P. 781.
19. Parthasarathy A., Srinivasan S., Appleby J. Temperature dependence of the electrode kinetics of oxygen reduction at the platinum/Nafion interface - a microelectrode investigation // *Electrochem. Soc.* 1992. V. 139. P. 2530.
20. Antoine O., Bultel Y., Durand R. Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion // *J. Electroanal. Chem.* 2001. V. 499. P. 85.
21. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. «Теория пористых электродов: расчет габаритных характеристик катода для случая, когда поляризационная кривая имеет участки с различными наклонами» // *Электрохимия*. 2006. Т.42. С.806 [Chirkov Yu.G., Rostokin V.I. // *Russ. J. Electrochem.* 2006. V. 42. P. 722]

