

**ACTIVE LAYER OF FUEL CELL WITH POLYMER ELECTROLYTE: COMPUTER SIMULATION
PROCESS OF MOISTURE EXCHANGE 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

In the cathode active layer of a fuel cell with a solid polymer electrolyte process of current generation takes place in support grains (agglomerates of carbon particles with supported platinum). The speed of this process essentially depends on a degree of support grains pores filling with water. Calculations show, if support grains pores are completely filled with water, the overall current value in the cathode active layer much less rather in the case when pores partially or even completely free of water. The last variant of a cathode active layer functioning is realized when the rate of emptiness process in pores from moisture due to evaporation and filtration of water exceeds the rate of flooding process of ones with water in the process of current generation. In this study by method of computer simulation a specific example of determining the overall current value in the cathode active layer is presented if to vary the speed of emptiness process in pores from moisture due to filtration.

Keywords: cathode of fuel cell with polymer electrolyte (PEMFC), active layer, computer simulation, process flooding and draining in support grains, the evaporation and filtration of water, calculation of overall current at potentiostatic regime

**АКТИВНЫЙ СЛОЙ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕКТРОДА С ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ:
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЛАГООБМЕНА В ЗЕРНАХ ПОДЛОЖКИ**

Ю. Г. Чирков, В. И. Ростокин *

Институт 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

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

В активном слое катода топливного элемента с твердым полимерным электролитом процесс генерации тока совершается в зернах подложки (агломераты углеродных частиц, на поверхность которых нанесена платина). Скорость этого процесса существенным образом зависит от степени заполнения пор зерен подложки водой. Расчеты показывают, что величина габаритного тока активного слоя катода с зернами подложки, поры которых полностью затоплены водой, много меньше чем в случае, когда поры зерен подложки частично или даже полностью свободны от воды. Последний вариант функционирования активного слоя катода реализуется, если скорость освобождения пор зерен подложки от влаги за счет испарения и фильтрации превышает скорость процесса затопления пор зерен подложки водой в результате генерации тока. В данном исследовании (оно велось методом компьютерного моделирования) представлен конкретный пример расчетов величины габаритного тока активного слоя катода в потенциостатическом режиме при варьировании скорости процесса фильтрации воды в зернах подложки.

Ключевые слова: активный слой катода топливного элемента с полимерным электролитом, компьютерное моделирование, потенциостатический режим генерации тока, разогрев активного слоя, процессы затопления и осушения пор зерен подложки, расчет габаритных характеристик

1. Постановка задачи

Один из важных факторов, влияющих на функционирование и срок службы PEMFC, - организация оптимального влагообмена в мембранно-электродном блоке (МЭБ). Эти вопросы подробно анализировались во многих работах [1-9]. К сожалению, детально разбирая процессы влагообмена в МЭБ в целом (в мембране нафiona, в микропористых слоях, в газодиффузионных слоях, в камерах для подачи газов) обычно мало внимания уделяется влагообмену в активном слое катода, а точнее, в зернах подложки (в агломератах углеродных частиц, на поверхность которых нанесена платина), где, собственно, и происходит главное: генерация тока и образование продукта электрохимической реакции - воды.

Многие аспекты механизма генерации тока в активных слоях катодов топливных элементов с нафionом до сих пор остаются до конца не проясненными. Структура активных слоев катодов с нафionом и платиной на углеродных носителях многокомпонентна и крайне сложна (характеризуется 10 параметрами). Провести ее компьютерное моделирование удалось лишь после того как был проведен большой комплекс исследований по методикам просвечивающей микроскопии: ТЕМ (transmission electron microscopy) и SEM (scanning electron microscopy) [10–14].

В результате этих исследований было установлено, что структура активного слоя «двухэтажна». В активном слое катода с нафionом должны быть, прежде всего, созданы каналы для подачи всех участников электрохимического процесса (молекул кислорода, протонов и электронов) и отвода продукта реакции (молекул воды). Все это вкуче образует транспортную структуру активного слоя, его, так сказать, «первый этаж». Моделью эту структуру можно представить в виде композиции из зерен подложки, зерен нафiona (агломераты молекул нафiona) и зерен-пустот. Так возникает «модель равновеликих кубических зерен трех типов» [15]. Пусть g – объемная концентрация (доля) в модельном кубе зерен подложки, g_i – доля зерен нафiona, g_{gas} – доля, приходящаяся на зерна-пустоты. Тогда в рамках предложенной модели имеет место соотношение $g + g_i + g_{gas} = 1$

«Второй этаж» структуры активного слоя – это имеющие сложную трехкомпонентную структуру зерна подложки, где и совершается процесс восстановления кислорода до воды. Модель структуры зерен подложки (предполагается, что все зерна подложки в активном слое идентичны) была предложена в [16]. Пусть g_e - объемная концентрация углеродных кубиков в зерне подложки, g_{ii} - объемная концентрация частиц нафiona, входящих в зерне подложки в состав протонного кластера, g_{gg} - пористость, приходящаяся на нанопоры-пустоты. Очевидно, что сумма объемных долей углеродного материала, нафiona и пустот в зерне подложки также удовлетворяет соотношению $g_e + g_{ii} + g_{gg} = 1$.

В дальнейших расчетах мы для определенности выберем следующие значения параметров [16], пусть $g_e = 0,279$. Далее будем полагать, что концентрация частиц нафiona – $g_{ii} = 0,420$, концентрация пустот – $g_{gg} = 0,301$. В модельном кубе зерна подложки нами принято, что $L = 100 \text{ нм} = 10^{-5} \text{ см}$ – размер ребер зерен подложки (а также зерен нафiona 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 нафiona 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 сделать важную оговорку: в зернах подложки генерация тока возможна лишь в тех локусах поверхности углеродного кластера, которые находятся в контакте с протонным кластером. То есть, реально электрохимический процесс идет не на всей поверхности углеродного кластера $S_0 = 9,72 \times 10^{-10} \text{ см}^2$, а лишь на ее части $S_{in} = 5,20 \times 10^{-10} \text{ см}^2$.

В [16] было показано, что в таком зерне подложки величина эффективного коэффициента кнудсеновской диффузии кислорода в порах зерна подложки (при условии, что все его поры свободны от влаги) $D_{ki} = 1,50 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Если газовые поры в зерне подложки полностью заполнены водой, то эффективный коэффициент диффузии в них значительно уменьшится, достигнув величины $D_w = 4,1 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$.

Теперь охарактеризуем величины параметров активного слоя в целом. Полагаем, что $g = 0.5$ (это объемная доля активного слоя, приходящаяся на зерна подложки), $g_{gas} = 0.5$ (объемная доля, приходящаяся на зерна-пустоты) и $g_i = 0$ (зерна нафiona в активном слое отсутствуют, но нафion имеется в зернах подложки, так что активный слой в целом все же обладает протонной проводимостью). Достоинство

выбранной нами структуры активного слоя катода состоит в том, что теперь 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 внутри зерна подложки. Таким образом, можно ограничиться расчетом одномерного процесса диффузии кислорода в каждом отдельном зерне подложки.

В [17, 18] с помощью методов компьютерного моделирования [19] был впервые продемонстрирован важнейший факт, что величины генерируемого в активном слое катода габаритного тока существенным образом зависят от того, насколько газовые поры в зернах подложки оказываются заполненными водой.

О том, как выделение воды в зернах подложки при потенциостатическом режиме генерации тока в катоде с нафием может влиять на величину габаритного тока, как процесс затопления не только отдельных зерен подложки, но и зерен всего активного слоя протекает во времени – результаты этих исследований изложены в [20]. Отличие данной работы состоит в том, что на этот раз влагообмен в порах зерен подложки включает в себя не только процесс затопления и возможный процесс удаления воды путем испарения и последующей диффузии паров влаги [21-23], но еще учитывает также возможность удаления воды из зерен подложки путем фильтрации.

2. Затопление зерна подложки водой

Рассмотрим вначале процесс затопления зерна подложки водой.

Методика расчета генерируемых в зернах подложки токов i , A была подробно изложена в [17]. Было показано, что величину i можно рассчитать по формуле:

$$i = [nFD \cdot D_{kn} c_0 L i_0 S_{in}]^{1/2} (c/c_0) e^{\eta/2} \tanh[(i_0 S_{in}/nFD \cdot D_{kn} c_0 L)^{1/2} e^{\eta/2}], \quad (1)$$

где зависимость тока обмена i_0 от температуры активного слоя T_s имеет вид [24]:

$$i_0 = 10^{-8} \exp[8804(1/323 - 1/T_s)], \text{ A/cm}^2 \quad (2)$$

В формуле (1) число электронов, участвующих в электрохимическом процессе восстановления кислорода $n = 4$, число Фарадея $F = 9,65 \times 10^4$ Кл/моль, эффективный кнудсеновский коэффициент диффузии, как отмечалось выше, $D_{kn} = 1,50 \times 10^{-5}$, растворимость кислорода в нафие при давлении $p^* = 101$ кПа $c_0 = 5 \times 10^{-6}$ г-моль/см³, ребро модельного куба зерна подложки $L = 10^{-5}$ см, поверхность, на которой в зерне подложки идет электрохимический процесс $S_{in} = 5,20 \times 10^{-10}$ см², а величины приведенной растворимости кислорода в нафие c/c_0 и поляризации катода η должны быть определены в последующих расчетах. Подлежит расчету и значение приведенного эффективного коэффициента диффузии D^* , который также зависит от времени (ибо идет процесс постепенного заполнения пор зерна подложки водой). При этом

$$D^* = D/D_{kn} \quad (3)$$

и D^* изменяется в пределах от 1.0 (когда в зерне подложки нет воды) до значения $D^* = (4,1/1,5) \times 10^{-4}$ (когда зерно подложки полностью затоплено водой). Зависимость истинного коэффициента диффузии D от степени затопления пор в зернах подложки водой g_w была рассчитана в [20] и приведена в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость эффективного коэффициента диффузии кислорода D от степени затопления пор зерна подложки водой g_w

Table 1. Dependence of effective diffusion oxygen coefficient D 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	0,235
$D \times 10^5$	1.50	$5,9610^{-1}$	$3,9010^{-1}$	$2,0210^{-1}$	$1,5110^{-1}$	$7,3910^{-2}$	$3,4410^{-2}$	$2,5010^{-2}$	$1,9010^{-2}$	$4,1010^{-4}$

Отметим также, что в формуле (1) фигурирующие в расчетах потенциалы E необходимо переводить в поляризации η по следующим правилам:

$$\text{Если } E_{st} \geq E \geq E^*, \text{ то } \eta = (1,05 - E)/2,6 \times 10^{-2}, \quad (4)$$

$$\text{Если } E \leq E^*, \text{ то } \eta = (1,05 - 0,825)/2,6 \times 10^{-2} + (0,825 - E)/5,2 \times 10^{-2}. \quad (5)$$

(Пример: если на фронтальной поверхности активного слоя $E = 0,6$, значит, $\eta = 225/26 + 225/52 = 12,98$.)

3. Удаление воды из зерна подложки испарением

Генерация тока в зернах подложки приводит к их постепенному затоплению водой. Но, как было показано в [21], возможен и процесс осушения пор в зернах подложки. При генерировании тока в катоде происходит его разогревание. Температура углеродного кластера в зернах подложки T_s оказывается выше температуры T , при которой функционирует топливный элемент. С учетом тонкости пленок воды и высокой теплопроводности воды и низкой теплопроводности газа (непрерывно поступающего в зерно подложки кислорода с одной из его граней) можно с достаточной степенью точности предположить, что граничащая с газовой фазой поверхность воды в зернах подложки также имеет температуру T_s , а температура в газовых порах на входе в зерно подложки равна T . Поэтому есть возможность для испарения воды в зерне подложки с поверхности воды, граничащей с газовой фазой, что и может привести к последующему уносу насыщенных паров воды из газовых пор путем диффузии.

В [21] показано, что величину тока испарения i_s , А можно рассчитывать по формуле:

$$i_s = (2 \times 10^{-3} \times F D_s L / R) [(P_{ss} / T_s) - (P_s / T)] (\beta)^{1/2} \tanh[\beta^{1/2}], \quad (6)$$

в ней $T_s > T$ (идет разогрев активного слоя), а P_{ss} и P_s – давления насыщенных паров воды, соответствующих этим температурам. При проведении расчетов i_s давления следует выражать в кПа.

Входящий в уравнение (6) и зависящий от степени затопления пор зерна подложки водой g_w параметр β можно рассчитать по формуле

$$\beta = 2L^2 S / \delta, \quad (7)$$

в которой S , см^{-1} – удельная поверхность контакта заполненного водой пространства с газовой фазой (кислород + пары воды), δ – средний диаметр газовых пор за вычетом водных прослоек. Результаты расчета зависимости S от g_w можно найти в [21]. Величину параметра β можно определить с помощью данных таблицы 2.

Таблица 2. Зависимость величины параметра β от степени затопления пор зерна подложки водой g_w
Table 2. Dependence of parameter β on degree flooding pores in support grains g_w

g_w	0	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1	0,12	0,14	0,16	0,18	0,2	0,22	0,235
β	0	0,421	0,999	1,594	2,159	2,65	3,036	3,282	3,348	3,18	2,708	1,709	0

А зависимость эффективного коэффициента диффузии паров воды D_s от степени затопления пор зерна подложки водой g_w представлена в таблице 3 [21].

Таблица 3. Зависимость эффективного коэффициента диффузии паров воды от степени затопления пор зерна подложки водой g_w

Table 3. Dependence of effective diffusion oxygen coefficient D_s on degree flooding pores in support grains g_w

g_w	0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
$D_s \times 10^5$	2,24	1,712	1,253	0,8144	0,4655	0,2493	0,1318	0,07855	0,03346	0

4. Фильтрация воды в зерне подложки

В зернах подложки поток воды идет от поверхности углеродного кластера, на которой находятся микрочастицы платины и где совершается электрохимический процесс, к поверхности граней зерна подложки. Вода движется сквозь пористую среду, образованную кластером, состоящим из мелких частиц нафтона (нафтонный кластер). При этом поры этого кластера могут быть частично или даже полностью заполнены влагой.

Обычно фильтрацию воды принято описывать с помощью закона Дарси [25-27]. Для зерен подложки, имея в виду, что в них, как и в процессе удаления воды путем испарения, существует перепад давлений насыщенных паров воды $P_{ss} - P_s$, получим выражение

$$v = k g_w (P_{ss} - P_s) / L, \quad (8)$$

в котором v – скорость потока влаги, L – длина ребра зерна подложки, g_w – степень затопления зерна подложки ($0 \leq g_w \leq 0.235$), k – коэффициент пропорциональности в законе Дарси.

Если $Q = vS$ – количество вытекающей воды, $S = L^2$ – площадь грани зерна, то за время Δt вытекает воды

$$\Delta Q = kgwL(P_{ss} - P_s)\Delta t \quad (9)$$

Пусть ток истекания воды из зерна подложки есть iv (А). Тогда за Δt количество вытекающей воды ΔQ можно представить как

$$\Delta Q = 9iv\Delta t/F, \quad (10)$$

где F – число Фарадея. Тогда из (9) и (10) имеем для тока фильтрации выражение

$$iv = 10^{-3}kFLgw(P_{ss} - P_s)/9. \quad (11)$$

При этом давления паров ($P_{ss} - P_s$) следует выражать в кПа!

Таким образом, с учетом не только испарения, но также и фильтрации воды из зерна подложки теперь суммарный ток (А) влагообмена в зернах подложки принимает вид

$$j = i - i_s - iv. \quad (12)$$

К сожалению, константу k в законе Дарси для зерен подложки рассчитать трудно. Во-первых, потому, что нет четкого представления об особенностях сложной трехкомпонентной структуры нафийного кластера и о том, как в его порах при наличии газовой пористости распределена вода.

Во-вторых, здесь имеет место фильтрация в ультратонких каналах. Но известно [28-31], что при малых скоростях фильтрации в ультратонких каналах возникают нарушения закона Дарси. Их связывают с проявлением сил молекулярного взаимодействия частиц воды и среды (породы), в которой и совершается фильтрация воды.

В силу этих причин приходится варьировать величину k , задавая для нее разумные значения в районе, как показывают предварительные оценки, величины $k \sim 10^{-7}$. Что мы и будем делать в данной статье. Таким образом, цель данной статьи – проанализировать, какую роль в процессе влагообмена в зернах подложки играет фильтрация воды.

5. Программа расчета габаритных характеристик катода

Прежде всего, рассмотрим, как можно упрощенно описать явление разогрева активного слоя катода в топливном элементе с нафием. Закон сохранения тепловой энергии (выделение тепла в активном слое - отвод тепла в газодиффузионном слое) в простейшей форме можно написать в виде:

$$(1 - \varepsilon) I E_0 = \lambda (T_s - T) / \Delta_s, \quad (13)$$

где $\varepsilon = 60\%$ – коэффициент полезного действия катода, I – плотность габаритного тока (А/см²), генерируемого в активном слое катода, E_0 – потенциал катода, $\lambda = 2 \times 10^{-3}$ Вт/см К – теплопроводность ГДС (газодиффузионного слоя), T_s – средняя абсолютная температура активного слоя, $T = 353$ (80⁰С) – температура, при которой функционирует топливный элемент ($T < T_s$), Δ_s , мкм - толщина ГДС.

Дальше в целях существенного упрощения расчетов будем предполагать, что в активном слое как омические, так и диффузионные ограничения полностью отсутствуют. Это будет означать, что в активном слое все зерна поставлены в равные условия. Имеют один и тот же потенциал E_0 и одну и ту же растворимость кислорода в нафие с = c_0 , поэтому в формуле (1) $c/c_0 = 1$.

После этого важного упрощения представляем программу расчета того, как активный слой постепенно с течением времени заполняется водой.

1. Выбираем величину потенциала катода, пусть $E_0 = 0.6$ В.
2. Характеристики структуры зерен подложки (все они в активном слое одинаковые по своим свойствам) были указаны в начале статьи.
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 состав активного слоя катода топливного элемента: доля зерен подложки $g = 0.5$, доля зерен-пустот $g_{gas} = 0.5$ (нафий присутствует только в зернах подложки). Расчеты показывают, что эффективная протонная проводимость активного слоя в этих предположениях $k^{**} = 1,123 \times 10^{-3}$ Ом⁻¹см⁻¹ и эффективный коэффициент диффузии кислорода в активном слое $D^{**} = 2,18 \times 10^{-2}$ см²/с .
5. Начинаем расчеты с того, 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 всюду $D = D_{kn} = 1,50 \times 10^{-5}$ см²/с.
6. Расчет габаритных токов катода ведем с учетом того, что поляризационная кривая процесса восстановления кислорода до воды имеет два наклона [32]. Так как мы приняли условия равнодоступности (отсутствие омических и диффузионных ограничений), то легко сообразить, что величина габаритного тока

$$I(T_s, g_w) = \frac{g i(T_s, g_w)}{L^3} \Delta = 10^{12} i(T_s, g_w) \text{ g} \quad (14)$$

7. Следующий шаг – расчет начального распределения суммарных токов (приток воды и ее отток) $j = i - i_s - i_v$ по толщине активного слоя. Считая, что в момент включения тока коэффициент диффузии $D = D_{\text{кп}} = 1,50 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ в любом сечении активного слоя катода, можно по формулам (1), (6), (11) рассчитать ток j . В зависимости от знака j количество воды в зерне подложки может прибывать (если $j > 0$), либо же убывать (если $j < 0$), при $j = 0$ содержание воды в зерне подложки остается прежним. Если зерно подложки полностью заполнено водой, то в нем $D = 4,1 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$.

8. Задаем теперь произвольное небольшое приращение времени от нуля - Δt . За время Δt выделяется $j \Delta t \cdot 2 \times 18 / 4F = 9j \Delta t / F$ г или см^3 воды, что эквивалентно заполнению доли объема зерна подложки - $\Delta g_w = 9j \Delta t / FL^3$. С учетом того, что входящие в уравнение (1), (6), (11) входит параметр g_w , получаем уравнение

$$d g_w / d t = 9j(D = f(g_w), D_s = \varphi(g_w)) / FL^3. \quad (15)$$

С начальным условием (зерно полностью свободно от воды)

$$\text{при } t = 0 \quad g_w = 0. \quad (16)$$

По уравнению (15) оценивается приращение количества влаги – величина g_w - в зернах подложки. И сообразно с этим по данным табл.1 и табл.3 меняются коэффициенты диффузии D и D_s . Примечание: если D достиг крайнего значения в табл.1 (зерно полностью заполнилось водой), то дальше $D = 4,10 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$, и это значение уже не меняется.

9. Следующий шаг расчетов – с новыми значениями коэффициентов диффузии D и D_s вновь ведется расчет габаритного тока, и далее все перечисленные выше предыдущие процедуры повторяются.

10. Главная конечная цель – построить зависимость габаритного тока I от времени и также рассчитать как во времени меняются температура активного слоя T_s и количество выделившейся в катоде воды g_w .

Метод решения: варьировать величину температуры T_s при заданной величине потенциала катода E_0 до тех пор, пока величины габаритного тока, рассчитанные по уравнению (13) и по уравнению (14), не сравняются. Это и даст искомые значения для величин T_s и I .

6. Результаты расчета габаритных характеристик катода

Мы не имеем возможности рассчитать в зерне подложки точное значение константы k в уравнении Дарси, однако способны оценить порядок этой величины. Предположим, что при потенциале $E_0 = 0.6$ зерно подложки полностью затоплено водой, $g_w = 0,235$. Это означает равенство нулю суммарного попока воды $j = i - i_s - i_v$. Естественно также полагать, что поток испарения $i_s = 0$, поэтому в итоге $i = i_v$.

Величина тока затопления определяют два параметра: потенциал E_0 и температура активного слоя T_s . Последняя величина определяет и величину тока Дарси. По программе, изложенной в разделе 5, можно рассчитать величины i и T_s .

Итог расчетов: $i = 4.293 \times 10^{-13}$, $T_s = 353.071 \text{ К}$. И тогда согласно определению потока Дарси (11) имеем: $k = 9 \times 10^3 / F \times L \times g_w \times [P_{ss}(T_s) - P_s(T)] = 1.243 \times 10^{-7}$.

Примем только что полученное значения для k и проведем расчеты того, как со временем изменяются все главные параметры, представленные в таблице 1. Перечислим эти параметры. Это момент времени t , температура активного слоя T_s в градусах Кельвина, габаритный ток катода I , степень заполнения зерна подложки водой g_w ($0 \leq g_w \leq 0.235$), ток затопления i , ток испарения i_s и ток Дарси i_v .

В начальный момент времени зерно подложки свободно от влаги ($g_w = 0$). Естественно, нулевые значения принимают и токи испарения и ток Дарси. Температура активного слоя максимальна, максимален и габаритный ток.

С ростом времени идет постепенное затопление пор зерна подложки водой, параметр g_w растет. Коэффициент диффузии кислорода, входящего в поры зерна подложки начинает падать, поэтому процесс затопления зерна подложки замедляется (ток i начинает уменьшаться), равно как постепенно снижаются значения температуры активного слоя T_s и габаритного тока I . При этом постепенно снижается температура активного слоя T_s и уменьшается габаритный ток I . Но все большую роль в процессе влагообмена в зерне подложки начинают играть ток испарения i_s и ток Дарси i_v .

Данные таблицы 1 показывают, что ток испарения i_s (предпоследний столбец таблицы 1) в начальные моменты времени стремительно растет и затем столь же стремительно падает до нулевого значения. Не столь быстро, но также достигает максимума и ток Дарси (последний столбец в таблице 1).

Таблица 1. Зависимость от времени характеристик активного слоя катода и зерен подложки при значении константы Дарси $k = 1,243 \times 10^{-7}$. $\Delta = 10$ мкм, $E_0 = 0.6$ V.

Table 1. Dependence of characteristics active cathode layer and support grains at $\Delta = 10$ мкм, $E_0 = 0.6$ V, $k = 1,243 \times 10^{-7}$ on time t.

t,c	Ts,K	I,A/cm2	gw	i, A	is,A	iv,A
0	353,382	1,156	0	$2,312 \times 10^{-12}$	0	0
0,02	353,381	1,155	$4,089 \times 10^{-3}$	$2,310 \times 10^{-12}$	$2,313 \times 10^{-13}$	$4,027 \times 10^{-14}$
0,05	353,380	1,153	$9,216 \times 10^{-3}$	$2,305 \times 10^{-12}$	$5,834 \times 10^{-13}$	$9,060 \times 10^{-14}$
0,1	353,379	1,149	0,016	$2,299 \times 10^{-12}$	$9,508 \times 10^{-13}$	$1,541 \times 10^{-13}$
0,2	353,378	1,147	0,025	$2,294 \times 10^{-12}$	$1,186 \times 10^{-12}$	$2,440 \times 10^{-13}$
0,3	353,378	1,145	0,033	$2,290 \times 10^{-12}$	$1,099 \times 10^{-12}$	$3,209 \times 10^{-13}$
1,5	353,353	1,069	0,156	$2,139 \times 10^{-12}$	0	$1,421 \times 10^{-12}$
3,3	353,276	0,836	0,215	$1,671 \times 10^{-12}$	0	$1,533 \times 10^{-12}$
5,3	353,199	0,602	0,228	$1,204 \times 10^{-12}$	0	$1,172 \times 10^{-12}$
16,8	353,150	0,454	0,235	$9,080 \times 10^{-13}$	0	$9,078 \times 10^{-13}$
56,8	353,150	0,453	0,235	$9,068 \times 10^{-13}$	0	$9,067 \times 10^{-12}$
106,8	353,150	0,453	0,235	$9,068 \times 10^{-13}$	0	$9,067 \times 10^{-12}$

Процесс затопления зерна подложки заканчивается полным затоплением (параметр gw достигает своего максимального значения – 0,235), что собственно и предполагалось при оценке примерной величины параметра k. При $t = 16,8$ секунды устанавливается конечная температура активного слоя ($T_s = 353,15$) и конечное значение габаритного тока ($I = 0,453$ А/см²). В этот момент фактически сравниваются величины тока затопления i и тока Дарси iv . Количество воды, генерируемой в зерне подложки в результате электрохимического процесса, становится равным количеству воды, уносимой путем фильтрации воды по закону Дарси.

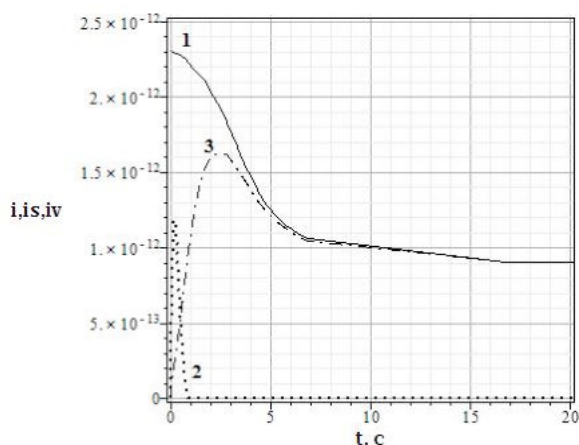


Рис.1. Зависимость тока затопления (i – кривая 1), тока испарения (is – кривая 2) и тока фильтрации (iv – кривая 3) от времени при значении константы Дарси $k = 1,243 \times 10^{-7}$.

Fig.1. Dependence in support grains current of flooding (i – curve 1), current evaporation (is – curve 2) and current of filtration (iv – curve 3) at $\Delta = 10$ мкм, $E_0 = 0.6$ V, $k = 1,243 \times 10^{-7}$ on time t.

Полезно для дальнейшего изложения результатов расчетов данные трех последних столбцов таблицы 1 изобразить графически (рис.1). Ток затопления (кривая 1) монотонно уменьшается, ток испарения (кривая 2) оказывается слабым и действует лишь в течение первой секунды процесса. Растущий вначале и сопоставимый по величине с током затопления ток Дарси (кривая 3) вначале быстро растет, но затем начинает замедляться и даже падать, потому что этот ток пропорционален зависящей от температуры разности давлений $P_{ss} - P_s$ (соотношение 11), а эта разность уменьшается с уменьшением температуры активного слоя (данные таблицы 1). При больших временах токи i и iv сливаются в единую кривую.

Положение кривой 3 на рис.1 подсказывает, что если начать увеличивать константу k в законе Дарси, то кривые 1 и 3 на рис.1 могут слиться раньше. Продemonстрируем это. Будем теперь считать, что

константа в законе Дарси $k = 2 \times 10^{-7}$. На этот раз изменение со временем всех главных параметров представлено в таблице 2.

Таблица 2. Зависимость от времени характеристик активного слоя и зерен подложки при значении константы Дарси $k = 2 \times 10^{-7}$. $\Delta = 10$ мкм, $E_0 = 0.6$ В.

Table 2. Dependence of characteristics active cathode layer and support grains at $\Delta = 10$ мкм, $E_0 = 0.6$ В, $k = 2 \times 10^{-7}$ on time t .

t,с	Ts,K	I,A/cm2	gw	i,A	is,A	iv,A
0	353,382	1,156	0	$2,312 \times 10^{-12}$	0	0
0,02	353,381	1,155	$4,068 \times 10^{-3}$	$2,310 \times 10^{-12}$	$2,298 \times 10^{-13}$	$6,446 \times 10^{-14}$
0,05	353,380	1,153	$9,098 \times 10^{-3}$	$2,305 \times 10^{-12}$	$5,757 \times 10^{-13}$	$1,439 \times 10^{-13}$
0,1	353,379	1,150	0,015	$2,299 \times 10^{-12}$	$9,328 \times 10^{-13}$	$2,418 \times 10^{-13}$
0,2	353,379	1,147	0,024	$2,294 \times 10^{-12}$	$1,177 \times 10^{-12}$	$3,731 \times 10^{-13}$
0,3	353,378	1,146	0,030	$2,291 \times 10^{-12}$	$1,152 \times 10^{-12}$	$4,739 \times 10^{-13}$
1,5	353,363	1,100	0,117	$2,20 \times 10^{-12}$	0	$1,760 \times 10^{-12}$
3,3	353,356	1,079	0,144	$2,158 \times 10^{-12}$	0	$2,125 \times 10^{-12}$
6,3	353,356	1,078	0,146	$2,155 \times 10^{-12}$	0	$2,155 \times 10^{-12}$
7,8	353,356	1,078	0,146	$2,155 \times 10^{-12}$	0	$2,155 \times 10^{-12}$

Вновь проследим за тем, как со временем меняются ток затопления i , ток испарения is и ток Дарси iv (данные трех последних столбцов в таблице 2). Ход этих кривых представлении на рис.2. По-прежнему ток испарения слабо влияет на влагообмен в зерне подложки (кривая 2), зато ток Дарси (кривая 3) быстро нарастает, и примерно через 5 секунд ток затопления (кривая 1) и ток Дарси сравниваются.

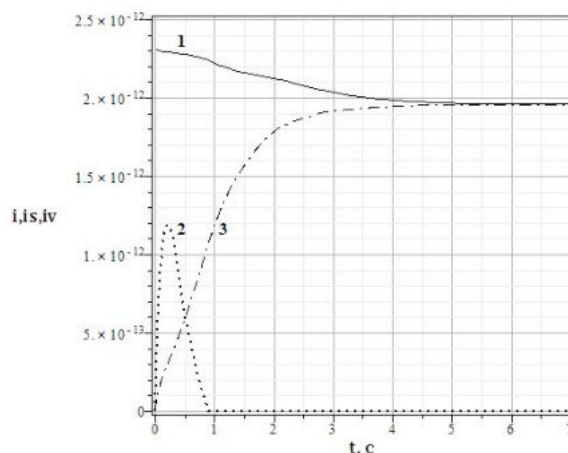


Рис.2. Зависимость тока затопления (i – кривая 1), тока испарения (is – кривая 2) и тока фильтрации (iv – кривая 3) от времени при значении константы Дарси $k = 2 \times 10^{-7}$.

Fig.2. Dependence in support grains current of flooding (i – curve 1), current evaporation (is – curve 2) and current of filtration (iv – curve 3) at $\Delta = 10$ мкм, $E_0 = 0.6$ В, $k = 2 \times 10^{-7}$ on time t .

Принципиальное отличие данных таблицы 1 от данных таблицы 2 в том, что в первом случае происходит полное затопление зерен подложки (конечное значения степени затопления $gw = 0,235$, рис.3, кривая 2), во втором случае происходит лишь частичное затопление зерен подложки (конечное значения степени затопления $gw = 0,146$ рис.3, кривая 1).

Ввиду этого обстоятельства различны и конечные значения габаритных токов катода, что показано на рис.4. Когда константа Дарси $k = 2 \times 10^{-7}$ (кривая 1 на рис.4), габаритный ток велик – $I = 1,078$ А/см², когда константа Дарси $k = 1,243 \times 10^{-7}$ (кривая 2 на рис.4), габаритный ток относительно мал – $I = 0,453$ А/см².

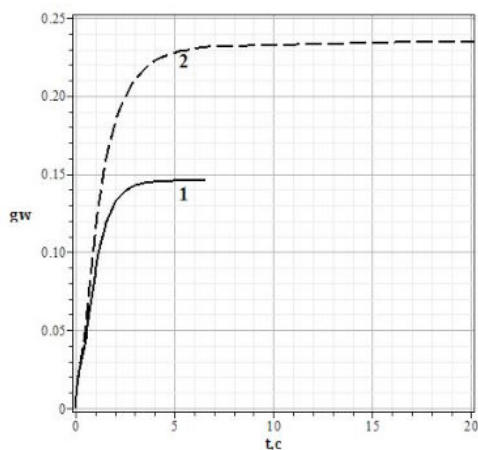


Рис.3. Зависимость степени затопления зерна подложки g_w от времени t , константа Дарси k : $1,243 \times 10^{-7}$ - кривая 2×10^{-7} - кривая 1.

Fig.3. Dependence of degree flooding pores in support grains g_w at $\Delta = 10$ мкм, $E_0 = 0.6$ V on time t $k = 2 \times 10^{-7}$ - curve 1, $k = 1,243 \times 10^{-7}$ - curve 2.

Таким образом, продемонстрирована важная роль процесса фильтрации для протекания влагообмена в зернах подложки, и показано, как при варьировании константы Дарси меняется характер процессов влагообмена в зернах подложки и соответственно становится другим режим генерации габаритного тока в катоде.

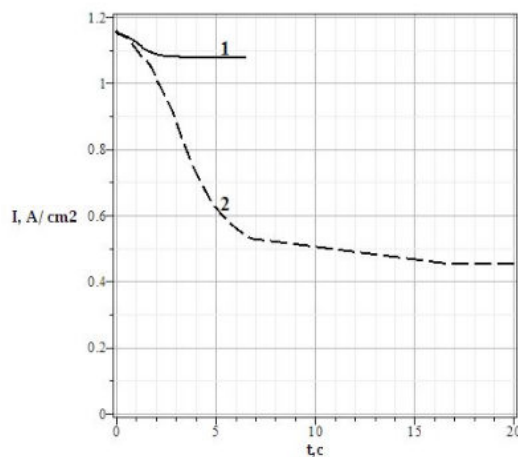


Рис.4. Зависимость величины габаритного тока катода от времени t , константа Дарси k : 2×10^{-7} - кривая 1, $1,243 \times 10^{-7}$ - кривая 2.

Fig.4. Dependence of overall current at $\Delta = 10$ мкм, $E_0 = 0.6$ V on time t . $k = 2 \times 10^{-7}$ - curve 1, $k = 1,243 \times 10^{-7}$ - curve 2.

Заклучение

В катодах низкотемпературных водородно-кислородных топливных элементов электрохимический процесс генерации тока совершается в результате восстановления кислорода до воды. И происходит это в зернах подложки – в трехкомпонентных образованиях, центральную часть которых составляют агломераты углеродных частиц с находящейся на их поверхности микрочастиц платины.

Интенсивность генерации тока существенным образом зависит от степени заполнения пор зерен подложки водой. Расчеты показывают, что величина габаритного тока активного слоя катода с зернами подложки, поры которых полностью затоплены водой, много меньше чем в случае, когда поры зерен подложки частично или даже полностью свободны от воды.

Влагообмен в зернах подложки складывается из трех слагаемых: процесса затопления пор зерен подложки в результате токообразования и процессов освобождения пор зерен подложки от влаги в

результате испарения жидкости с последующей диффузией паров воды и фильтрации воды от центра зерна к его границам согласно закону Дарси.

В данном исследовании (оно велось средствами компьютерного моделирования) представлены конкретные примеры расчетов того, как при потенциостатическом режиме генерации тока в катоде изменяются все главные параметры системы: температура активного слоя, величина габаритного тока, степень заполнения пор зерен подложки водой и величины трех токов – затопления, осушения благодаря парообразованию и фильтрации воды в зернах подложки.

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

Параметры активного слоя катода с полимерным электролитом:

$T = 353 \text{ K} = 80^\circ\text{C}$ – температура, при которой функционирует топливный элемент

T_s – средняя температура активного слоя после его разогрева

$p^* = 101 \text{ кПа}$ – давление в камере для подачи кислорода

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

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

$k = 0,1 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ - удельная оптимальная протонная проводимость нафие

$D_g = 0,2 \text{ см}^2/\text{с}$ - коэффициент молекулярной диффузии кислорода в зернах-пустотах в активном слое при

$t = 80^\circ\text{C}$ и давлении в камере для подачи газового реагента $p^* = 101 \text{ кПа}$

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

$I, \text{ A/см}^2$ – габаритный ток активного слоя катода

$g = 0,5$ - доля зерен подложки в активном слое

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

$g_{\text{gas}} = 0,5$ – доля зерен-пустот в активном слое

$k^{**} = 1,123 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ – 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

$i_0 = 1,01 \times 10^{-7} \text{ A/см}^2$ – 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) нафие, 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

$S_{in} = 5,20 \times 10^{-10} \text{ см}^2$ – активная (для электрохимического процесса) поверхность углеродного кластера внутри зерна подложки

g_w – степень заполнения зерна подложки водой

$i, \text{ A}$ – ток затопления в зерне подложки

$i_s, \text{ A}$ – ток испарения в зерне подложки

$i_v, \text{ A}$ – ток фильтрации в зерне подложки

$j = i - i_s - i_v$ – суммарный поток воды

$D_{kz}, \text{ см}^2/\text{с} = 1,50 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ – 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

D – эффективный коэффициент диффузии кислорода в зерне подложки

$D^* = D/D_{kn}$ - приведенный эффективный коэффициент диффузии кислорода в зерне подложки

R – газовая постоянная

P_{ss} – давление насыщенных паров воды при температуре T_s

P_s – давление насыщенных паров воды при температуре T

D_s – эффективный коэффициент диффузии паров воды в зерне подложки

v – скорость истечения влаги при фильтрации воды

k – коэффициент пропорциональности в законе Дарси

$k^{***} = 0,103$ - 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 нафiona в зернах подложки

Параметры газодиффузионного слоя

λ , Вт/см К – теплопроводность газодиффузионного слоя

Δ_s – толщина газодиффузионного слоя

Литература

1. M.A. Rubio, A. Urquia, S. Dormido. Diagnosis of PEM fuel cells through current interruption // Journal of Power Sources 171 (2007) 670–677.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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).
6. 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).
7. 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.
8. Jiao K., Li X. Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells // Progress in Energy and Combustion Science. 2011. V. 37. P. 221.
9. 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.
10. PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications / Ed. Zhang J. Springer Verlag London Limited, 2008. 1137 p.
11. Xie J., Wood I. D.L., Wayne D.M., Zawodzinski T.A., Atanassov P., Borup R.L. Durability of PEFCs at high humidity conditions // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. P. A104.
12. Mukherjee P.P., Wang C.Y. Stochastic microstructure reconstruction and direct numerical simulation of the PEFC catalyst layer // J. Electrochem. Soc. 2006. V. 153. P. A840.
13. Rong F., Huang C., Liu Z.O.S., Song D., Wang Q. Microstructure changes in the catalyst layers of PEM fuel cells induced by load cycling. Part I. Mechanical model // J. Power Sources. 2008. Vol. 175. P. 699.
14. Rong F., Huang C., Liu Z.O.S., Song D., Wang Q. Microstructure changes in the catalyst layers of PEM fuel cells induced by load cycling. Part II. Simulation and understanding // J. Power Sources. 2008. Vol. 175. P. 712.
15. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. «Активный слой катода топливного элемента с полимерным электролитом: природа каналов подачи протонов и кислорода» // Электрохимия. 2012. Т.48. С.1192. [Chirkov Yu.G., Rostokin V.I. // Russ. J. Electrochem. 2012. V.48. P.1086].
16. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. «Катод топливного элемента с твердым полимерным электролитом: конструирование оптимальной структуры активного слоя» // Электрохимия. 2014. Т. 50 (9). С.968 [Chirkov Yu.G., Rostokin V.I. // Russ. J. Electrochem. 2014. V. 50 (9). P.872]

17. 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.
18. 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.
19. Чирков Ю.Г. «Пористые электроды в электрохимических технологиях: компьютерное моделирование» // Альтернативная энергетика и экология. 2014, №9, С.59.
20. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. «Процесс затопления водой активного слоя катода топливного элемента с твердым полимерным электролитом» // Альтернативная энергетика и экология. 2014, №14, С.58.
21. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. «О степени заполнения зерен подложки водой: активный слой катода топливного элемента с нафионом. компьютерное моделирование» // Альтернативная энергетика и экология. 2014, №17, С.57.
22. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. «Компьютерное моделирование активного слоя катода топливного элемента с твердым полимерным электролитом: как можно увеличить габаритный ток, регулируя влагообмен в зернах подложки» // Альтернативная энергетика и экология. 2015, № 4, С.46-57.
23. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. «Компьютерное моделирование активного слоя катода топливного элемента с твердым полимерным электролитом: связь величины габаритного тока с температурой активного слоя» // Альтернативная энергетика и экология. 2015, №21.
24. Parthasarathy A., Srinivasan S., Appleby A.J., Martin C.R. . Temperature dependence of the electrode kinetics of oxygen reduction at the platinum/Nafion - a microelectrode investigation // J. Electrochem. Soc. 1992. V. 139 P. 2530.
25. П.Я. Полубаринова-Кочина Теория движения грунтовых вод. М.: Наука, 1977. 664с.
26. Теоретические основы инженерной геологии. Механико-математические основы. М.: Недра, 1986. 255с.
27. В.М. Шестаков Гидрогеодинамика. М.: МГУ, 1995. 368с.
28. С.В. Нерпин, А.Ф. Чудновский Физика почвы. М.: Наука, 1967. 584с.
29. И.П. Амаглобели Фильтрация неньютоновских жидкостей через грунты и бетоны. Статья в книге Фильтрация воды через бетон, бетонные конструкции и сооружения. Л.: Энергия. 1971.
30. В.Ф. Бондаренко Физика движения подземных вод. Л.: Гидрометеиздат, 1973. 216с.
31. Физика почвенных вод. М.: Наука, 1981. 208с.
32. 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(7). С.806 [Chirkov Yu.G., Rostokin V.I. // Russ. J. Electrochem. 2006. V. 42 (9). P.722]