

COMPUTER SIMULATION OF ACTIVE LAYER FUEL CELL WITH POLYMER ELECTROLYTE: HOW DEGREE FILLING OF SUPPORT GRAIN BY WATER INFLUENCE ON OVERALL CURRENT

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. 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 speed of emptiness process in pores from moisture due to evaporation exceeds the rate of flooding process of ones with water in the process of current generation. To increase the overall current is possible by increasing a degree of heating-up of the cathode active layer. It is desirable that the temperature of the active layer T_s as much as possible exceed the temperature T , which the fuel cell operates. In this study by method of computer simulation a specific example of determining the overall current value in the cathode active layer is presented. It is shown that if the support grains pores are completely filled with water then overall current $I = 0.223 \text{ A/cm}^2$, and if the pores volume in the support grains is filled with water only about 10 percent then $I = 1.151 \text{ A/cm}^2$.

Keywords: cathode of fuel cell with polymer electrolyte (PEMFC), active layer, computer simulation, process flooding and draining in support grains, the warming of active layer, calculation of overall currents

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АКТИВНОГО СЛОЯ КАТОДА ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С ТВЕРДЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ: КАК МОЖНО УВЕЛИЧИТЬ ВЕЛИЧИНУ ГАБАРИТНОГО ТОКА, РЕГУЛИРУЯ ВЛАГОБМЕН 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. 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 процесса освобождения пор зерен подложки от влаги за счет испарения превышает скорость процесса затопления пор зерен подложки водой в результате генерации тока. Добиться увеличения габаритного тока можно, увеличивая степень разогрева активного слоя катода, добившись возможно большего превышения температуры активного слоя T_s над температурой T , при которой функционирует топливный элемент. В данном исследовании (оно велось

методом компьютерного моделирования) представлен конкретный пример расчетов величины габаритного тока активного слоя катода. Показано, что при полном затоплении пор зерен подложки водой габаритный ток $I = 0,223 \text{ A/cm}^2$, если же объем пор в зернах подложки заполнен водой примерно лишь на 10 процентов, то $I = 1,151 \text{ A/cm}^2$.

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

Постановка задачи

Низкотемпературные водородно-кислородные (воздушные) топливные элементы с твердым полимерным электролитом 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 вяло текущий процесс восстановления кислорода в кислой среде до воды.

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, 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: TEM (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, воды. Все это вкуче образует транспортную структуру активного слоя, его, так сказать, «первый этаж». Модельно эту структуру можно представить в виде композиции из зерен подложки (агломераты углеродных частиц, на поверхность которых нанесена платина), зерен нафiona (агломераты молекул нафiona), и зерен-пустот. Так возникает «модель равновеликих кубических зерен трех типов» [15]. Введем обозначения. Пусть g – объемная концентрация (доля) в модельном кубе зерен подложки, g_i – доля зерен нафiona, g_{gas} – доля, приходящаяся на зерна-пустоты. Очевидно, имеет место соотношение $g + g_i + g_{gas} = 1$.

«Второй этаж» структуры активного слоя – это зерна подложки, где 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 состав протонного кластера, g_{gg} - пористость, приходящаяся на пустоты. Очевидно, что сумма объемных долей углеродного материала, нафiona и пустот в зерне подложки удовлетворяет соотношению $g_e + g_{ii} + g_{gg} = 1$.

В дальнейших расчетах мы 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 было 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 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 электрохимический процесс идет не на всей поверхности углеродного кластера $S_0 = 9,72 \times 10^{-10} \text{ см}^2$, а лишь на ее части $S_m = 5,20 \times 10^{-10} \text{ см}^2$.

В [16] было показано, что в таком зерне подложки величина эффективного коэффициента кнудсеновской диффузии кислорода в порах зерна подложки (при условии, что все поры свободны от влаги) $D_{kn} = 1,50 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. 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), $g_{\text{gas}} = 0.5$ (объемная доля, приходящаяся на зерна-пустоты) и $g_i = 0$ (зерна нафиаона в активном слое отсутствуют, но нафиаон имеется в зернах подложки, так что активный слой в целом обладает протонной проводимостью). В результате выбора подобной структуры активного слоя катода 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 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 нафиаоном 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, но и возможный процесс удаления воды путем испарения и последующей диффузии паров влаги [21].

Другое важное отличие данного исследования заключается в том, что в расчетах будет учтена роль разогрева активного слоя катода: его средняя температура T_s превышает температуру T , при которой функционирует топливный элемент. На величину T_s влияют два параметра: толщина газодиффузионного слоя Δ_s и его теплопроводность λ . Варьируя величины этих параметров, можно увеличивать или же уменьшать поток тепла, идущего от активного слоя к камере для подачи газов и паров воды, и таким образом, удастся менять величину температуры T_s .

Ниже на конкретном примере будет продемонстрировано, что, умело варьируя величины параметров Δ_s и λ , удастся добиться уменьшения степени заполнения пор зерен подложки водой, что может привести к существенному возрастанию величины габаритного тока, генерируемого в активном слое катода.

Затопление зерна подложки водой

Влагообмен в зернах подложки складывается из двух процессов: затопление пор зерна подложки водой, выделяющейся при генерации тока, и освобождение зерна от воды благодаря испарению. 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:

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

где зависимость тока обмена i_0 от температуры активного слоя T_s имеет вид [22]:

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

В формуле (1) число электронов, участвующих в электрохимическом процессе восстановления кислорода $n = 4$, число Фарадея $F = 9,65 \times 10^4 \text{ Кл/моль}$, эффективный кнудсеновский коэффициент диффузии, как отмечалось выше, $D_{kn} = 1,50 \times 10^{-5}$, растворимость кислорода в нафиаоне при давлении $p^* = 101 \text{ кПа}$ $c_0 = 5 \times 10^{-6} \text{ г-моль/см}^3$, ребро модельного куба зерна подложки $L = 10^{-5} \text{ см}$, поверхность, на которой в зерне подложки идет электрохимический процесс $S_m = 5,20 \times 10^{-10} \text{ см}^2$, а величины приведенной растворимости кислорода в нафиаоне 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 $D^* = (4/1.5) \times 10^{-4}$ (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 см²/с от степени затопления пор зерна подложки водой g_w

Table 1. Dependence of effective diffusion oxygen coefficient D cm²/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	$5,9610^{-1}$	$3,9010^{-1}$	$2,0210^{-1}$	$1,5110^{-1}$	$7,3910^{-2}$	$3,4410^{-2}$	$2,5010^{-2}$	$1,9010^{-2}$	$4,1010^{-4}$

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, $\eta = 225/26 + 225/52 = 12,98$.)

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 благодаря диффузионному процессу выделения паров воды путем ее испарения и последующего удаления путем диффузии. При генерировании тока в катод 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 паров воды из газовых пор путем диффузии.

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

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

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, результаты расчета зависимости S от g_w можно найти в [21]), δ – средний диаметр газовых пор за вычетом водных прослоек. 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 D_s , $\text{см}^2/\text{с}$ от степени затопления пор зерна подложки водой g_w

Table 3. Dependence of effective diffusion oxygen coefficient D_s , $\text{см}^2/\text{с}$ 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

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:

$$(1 - \epsilon) I E_0 = \lambda (T_s - T) / \Delta_s, \quad (8)$$

где $\epsilon = 60\%$ – коэффициент полезного действия катода, I – плотность габаритного тока ($\text{А}/\text{см}^2$), генерируемого в активном слое катода, E_0 – потенциал катода, $\lambda = 2 \times 10^{-3} \text{ Вт}/\text{см К}$ – теплопроводность ГДС (газодиффузионного слоя), T_s – средняя абсолютная температура активного слоя, $T = 353 (80^\circ\text{C})$ – 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 $c = c_0$, 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 $E_0 = 0.6 \text{ В}$.

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 $\Delta = 10 \text{ мкм}$. При размере зерен $L = 100 \text{ нм}$ на толщине активного слоя укладывается 100 слоев зерен.

4. Выбираем состав активного слоя: доля зерен подложки $g = 0.5$, доля зерен-пустот $g_{\text{gas}} = 0.5$ (нафием присутствует только в зернах подложки). Расчеты показывают, что эффективная протонная проводимость активного слоя в этих предположениях $k^{**} = 4,58 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ и эффективный коэффициент диффузии кислорода в активном слое $D^{**} = 2,18 \times 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$.

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 $D = D_{\text{kn}} = 1,50 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

6. Расчет габаритных токов катода ведем с учетом того, что поляризационная кривая процесса восстановления кислорода до воды имеет два наклона [23]. Так как мы ведем расчеты в условиях равнодоступности (отсутствие омических и диффузионных ограничений), то легко сообразить, что величина габаритного тока

$$I = (i/L^3) \Delta = 10^{12} i. \quad (9)$$

7. Следующий шаг – расчет начального распределения суммарных токов (приток воды и ее отток) $j = i - i_s$ по толщине активного слоя. Считая, что в момент включения тока коэффициент диффузии $D = D_{\text{kn}} = 1,50 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ в любом сечении активного слоя катода, можно по формулам (1) и (6) 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. В принципе, может случиться и то, что сразу после включения тока $j < 0$. Это значит, что здесь начальный коэффициент диффузии остается

неизменным и максимально возможным: $D = D_{kn}$. 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) и (6) параметры D и D_s зависят от g_w , получаем уравнение

$$d g_w/d t = 9j(D = f(g_w), D_s = \varphi(g_w))/FL^3. \quad (10)$$

С начальным условием (зерно полностью свободно от воды)

$$\text{при } t = 0 \quad g_w = 0. \quad (11)$$

По уравнению (10) 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 (8) и по уравнению (9), не сравняются. Это и даст искомые значения для величин T_s и I .

Результаты расчета габаритных характеристик катода

Цель проведенных расчетов состояла в следующем. Были рассмотрены два варианта параметров газодиффузионного слоя: 1 вариант - $\lambda = (0.2/100) \text{ Вт/см К}$, $\Delta_s = 27,5 \text{ мкм}$ ($2,75 \times 10^{-3} \text{ см}$) и 2 вариант - $\lambda = (0.2/100) \text{ Вт/см К}$, $\Delta_s = 30 \text{ мкм}$ ($3 \times 10^{-3} \text{ см}$). Желательно посмотреть, как варьирование параметров, характеризующих теплообмен в ГДС скажется на габаритных характеристиках катода. При расчетах предполагалось, что топливный элемент функционирует при температуре $T = 80^\circ\text{C} = 353^\circ\text{K}$.

Зависимости от времени габаритных характеристик катода для вариантов 1 и 2 представлены в таблицах 4 и 5.

Таблица 4. Зависимость от времени t характеристик активного слоя катода при $\Delta_s = 27,5 \text{ мкм}$, $E_0 = 0.6 \text{ В}$.

Table 4. Dependence of characteristics active cathode layer at $\Delta_s = 27,5 \text{ мкм}$, $E_0 = 0.6 \text{ V}$ on time t .

t,с	Ts,K	I,A/cm2	g _w	i,A	is,A	D*,cm2/c	Ds,cm2/c
0	353,382	1,156	0	$2,312 \times 10^{-12}$	0	1,0	0
0,19	353,379	1,150	0,017	$2,3 \times 10^{-12}$	$1,947 \times 10^{-12}$	0,337	$1,391 \times 10^{-5}$
0,49	353,379	1,147	0,023	$2,295 \times 10^{-12}$	$2,160 \times 10^{-12}$	0,262	$1,103 \times 10^{-5}$
0,79	353,378	1,147	0,027	$2,293 \times 10^{-12}$	$2,153 \times 10^{-12}$	0,247	$9,436 \times 10^{-6}$
1,09	353,378	1,146	0,032	$2,291 \times 10^{-12}$	$2,016 \times 10^{-12}$	0,230	$7,421 \times 10^{-6}$
1,39	353,377	1,142	0,044	$2,284 \times 10^{-12}$	$1,326 \times 10^{-12}$	0,183	$3,539 \times 10^{-6}$
1,69	353,371	1,126	0,085	$2,251 \times 10^{-12}$	$9,386 \times 10^{-14}$	0,091	$1,552 \times 10^{-7}$
1,99	353,356	1,079	0,146	$2,159 \times 10^{-12}$	0	0,036	0
2,225	353,325	0,986	0,193	$1,971 \times 10^{-12}$	0	0,015	0
2,265	353,316	0,958	0,200	$1,917 \times 10^{-12}$	0	0,012	0
2,335	353,291	0,883	0,212	$1,766 \times 10^{-12}$	0	$8,2 \times 10^{-3}$	0
2,51	353,074	0,223	0,235	$4,462 \times 10^{-13}$	0	$3,032 \times 10^{-4}$	0

Расчет данных, приведенных в этих таблицах, велся следующим образом. Вначале определялась средняя температура активного слоя (T_s - результат разогрева). Значение габаритного тока I из соотношения (9) подставлялось в формулу (8). После этого путем варьирования величины T_s находилось то значение этой

величины, при которой выполнялось равенство (8). При выполнении этой операции предполагалось, что вода в зернах подложки отсутствует, ток i принимает свое максимально возможное значение.

Начальное значение температур в табл.4 и табл.5 разное. Оно выше в табл.2, потому что увеличение толщины ГДС от значения $\Delta_s = 27,5$ мкм до величины $\Delta_s = 30$ мкм, естественно должно привести к повышению температуры активного слоя.

Затем с ростом времени t температура активного слоя начинает снижаться, постепенно приближаясь к температура $T = 253^0\text{K}$, при которой функционирует топливный элемент, потому что происходит все большее затопление пор в зернах подложки водой, габаритный ток I падает, и разность $T_s - T$ (формула (8)) уменьшается.

Таким образом, тенденция изменения величин в столбцах 2-4 табл. 4 кажется очевидной. В итоге происходит полное затопление пор в зернах подложки (величина $g_w = 0.235$ в столбце 4). Однако в табл.5 полного затопления зерен подложки не наблюдается. Здесь очень быстро происходит очень небольшое частичное затопление пор в зернах подложки, и затем процесс затопления пор зерен подложки останавливается, как это демонстрируют данные рис.1 (на рис. 1 и следующих рисунках кривые величин, относящихся к данным табл.4 указаны сплошными линиями, кривые, построенные по данным табл.5 указаны пунктирными линиями).

Таблица 5. Зависимость от времени t характеристик активного слоя катода при $\Delta_s = 30$ мкм, $E_0 = 0,6$ В.
Table 5. Dependence of characteristics active cathode layer at $\Delta_s = 30$ мкм, $E_0 = 0,6$ V on time t .

t,c	Ts,K	I,A/cm2	g_w	i ,A	i_s ,A	D^* ,cm2/c	D_s ,cm2/c
0	353,417	1,159	0	$2,318 \times 10^{-12}$	0	1,0	0
0,204	353,415	1,152	0,02	$2,304 \times 10^{-12}$	$2,268 \times 10^{-12}$	0,305	$1,269 \times 10^{-5}$
0,404	353,415	1,152	0,02	$2,303 \times 10^{-12}$	$2,289 \times 10^{-12}$	0,298	$1,244 \times 10^{-5}$
0,604	353,415	1,151	0,02	$2,303 \times 10^{-12}$	$2,297 \times 10^{-12}$	0,296	$1,234 \times 10^{-5}$
0,804	353,415	1,151	0,021	$2,303 \times 10^{-12}$	$2,300 \times 10^{-12}$	0,295	$1,230 \times 10^{-5}$
1,004	353,415	1,151	0,021	$2,303 \times 10^{-12}$	$2,301 \times 10^{-12}$	0,294	$1,228 \times 10^{-5}$
1,204	353,415	1,151	0,021	$2,303 \times 10^{-12}$	$2,302 \times 10^{-12}$	0,294	$1,227 \times 10^{-5}$
1,404	353,415	1,151	0,021	$2,303 \times 10^{-12}$	$2,302 \times 10^{-12}$	0,294	$1,226 \times 10^{-5}$
1,604	353,415	1,151	0,021	$2,303 \times 10^{-12}$	$2,302 \times 10^{-12}$	0,294	$1,226 \times 10^{-5}$

Ввиду только что отмеченного обстоятельства габаритный ток в табл.5 вначале слегка уменьшается и затем быстро выходит на постоянное значение, как это видно из данных рис.2. Те же соображения объясняют поведение температурных кривых на рис.3.

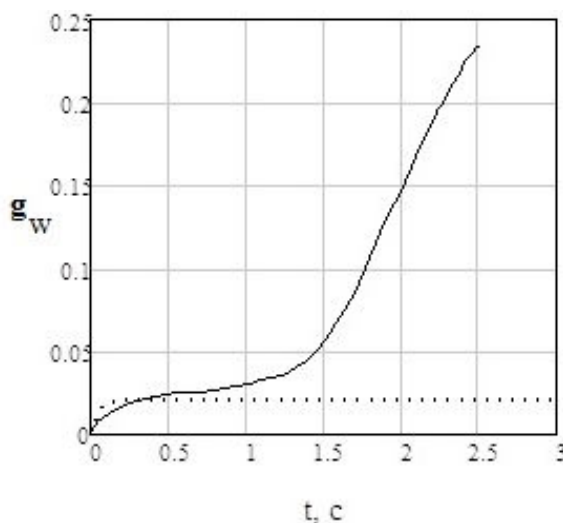


Рис.1. Зависимость от времени степени заполнения пор зерен подложки водой. $\lambda = 2 \times 10^{-3}$ Вт/см К, Δ_s , мкм: сплошная линия – 27,5, пунктирная линия – 30.

Fig.1. Dependence of degree flooding pores in support grains g_w on time. $\lambda = 2 \times 10^{-3}$ Wt/sm K, Δ_s , мкм: solid curve – 27,5, broken curve – 30.

Данные табл.4 и табл.5 и рис.1-3 требуют объяснения. Сделаем это. Обратим внимание на сопоставление данных, приведенных в столбцах 5 и 6 табл.4 и табл.5.

Как свидетельствует определение тока затопления водой пор в зернах подложки i (соотношение (1)), величина этого тока определяется двумя параметрами: потенциалом катода E_0 (он постоянен, $E_0 = 0.6$ В) и степенью затопления пор зерен подложки водой g_w , которая, согласно данным таблицы 1, меняет величину приведенного эффективного коэффициента диффузии кислорода D^* . По мере затопления зерен подложки водой (данные 7-го столбца в табл.1) D^* быстро уменьшается.

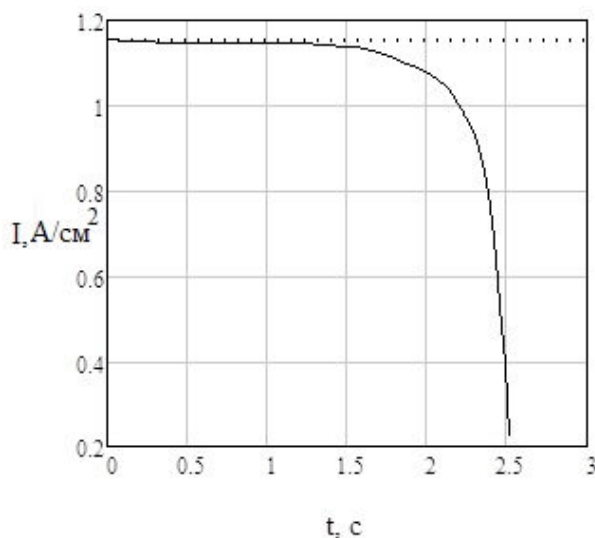


Рис.2. Зависимость от времени степени величины габаритного тока активного слоя катода. $\lambda = 2 \times 10^{-3}$ Вт/см К, Δ_s , мкм: сплошная линия – 27,5 мкм, пунктирная линия – 30 мкм.

Fig.2. Dependence of overall current on time. $\lambda = 2 \times 10^{-3}$ Wt/sm K, Δ_s , мкм: solid curve – 27.5, broken curve – 30.

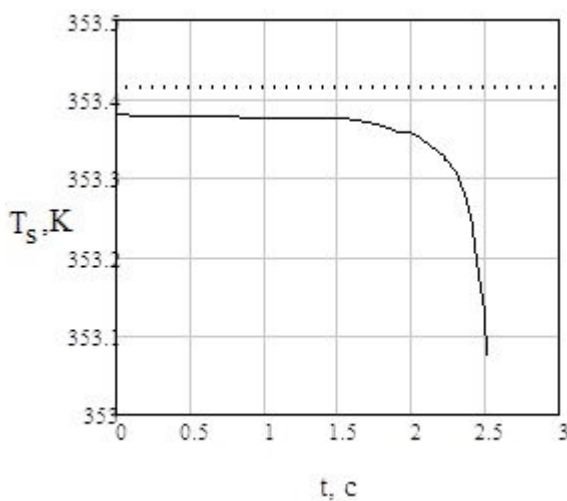


Рис.3. Зависимость от времени средней температуры активного слоя катода. $\lambda = 2 \times 10^{-3}$ Вт/см К, Δ_s , мкм: сплошная линия – 27,5 мкм, пунктирная линия – 30 мкм.

Fig.3. Dependence of active layer temperature T_s on time. $\lambda = 2 \times 10^{-3}$ Wt/sm K, Δ_s , мкм: solid curve – 27,5, broken curve – 30.

Процесс же испарения и удаления паров воды из пор зерен подложки диффузионным путем, как показывает определение определяют величина уже трех параметров: разности температур $T_s - T$ (с учетом того, что температура T постоянна), величины параметра β и эффективного коэффициента диффузии паров воды D_s (данные последнего столбца в табл.4). Зависимость β и D_s от g_w представлена данными таблицы 2 и таблицы 3.

Таким образом, по мере затопления пор в зернах подложки ток затопления i монотонно убывает (данные 5-го столбца в табл.4), а ток испарения и последующей диффузии i_s паров воды ведет себя более сложным образом. В начальный момент $i_s = 0$ (воды в зерне подложки нет, поэтому и поверхность стыка жидкость/газы отсутствует), затем ток i_s начинает быстрый подъем вверх, так как поверхность стыка жидкость/газы стремительно растет, однако затем при значительном затоплении пор зерен подложки водой как поверхность стыка жидкость/газы, так и эффективный коэффициент диффузии паров воды (данные последнего столбца в табл.4) начинают столь же быстро убывать.

Характер изменения во времени токов затопления i и испарения i_s хорошо прослеживается на рис.4.

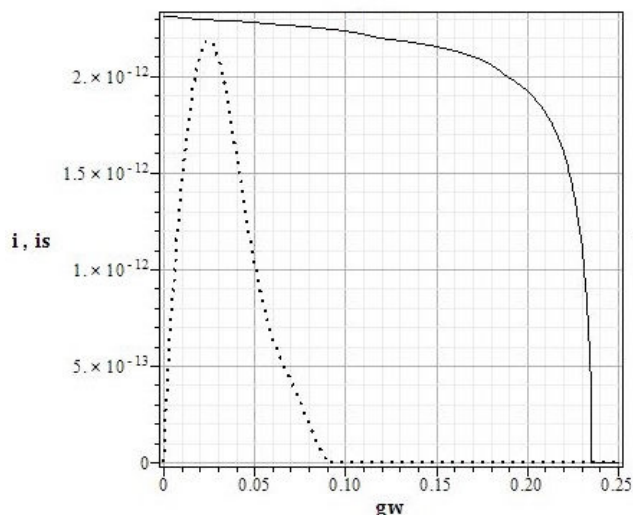


Рис.4. Зависимость тока затопления i (сплошная линия) и тока испарения i_s (пунктирная линия) от степени заполнения водой пор зерен подложки в активном слое катода. $\lambda = 2 \times 10^{-3}$ Вт/см К, Δ_s , мкм = 27,5 мкм.
Fig.4. Dependence of current i (solid curve) and current i_s (broken curve) on degree flooding pores in support grains g_w . $\lambda = 2 \times 10^{-3}$ Wt/sm K, Δ_s , мкм = 27,5.

Данные рис.4 полезно сопоставить с данными рис.5. Мы видим, что в варианте, когда толщина ГДС $\Delta_s = 27,5$ мкм (рис.4) кривые i и i_s не пересекаются, это происходит лишь в том случае, если толщина ГДС возрастет (если $\Delta_s = 30$ мкм, рис.5).

И в столбцах 5 и 6 табл.4 и табл.5 отчетливо видно, что, несмотря на быстрый рост в начальной стадии процесса тока испарения, значения величин i_s не «догоняют» значений для i в табл.4, но это происходит в табл.5.

На рис.5 левая точка пересечений кривых i и i_s – точка устойчивого равновесия. Легко видеть, что смещение величины g_w от точки пересечения кривых вправо вызывает превышение тока испарения над током затопления, и происходит возвращение к исходной позиции. То же происходит и при отклонении от точки пересечения кривых i и i_s влево. На этот раз поток затопления оказывается выше потока испарения, и исходная ситуация вновь восстанавливается.

Ввиду этого в табл.5 с некоторого момента времени потоки затопления и испарения сравниваются, и уже дальше это равновесие не нарушается. И потому степень затопления пор в зернах подложки оказывается небольшой и постоянной во времени. А генерируемый габаритный ток в активном слое катода,

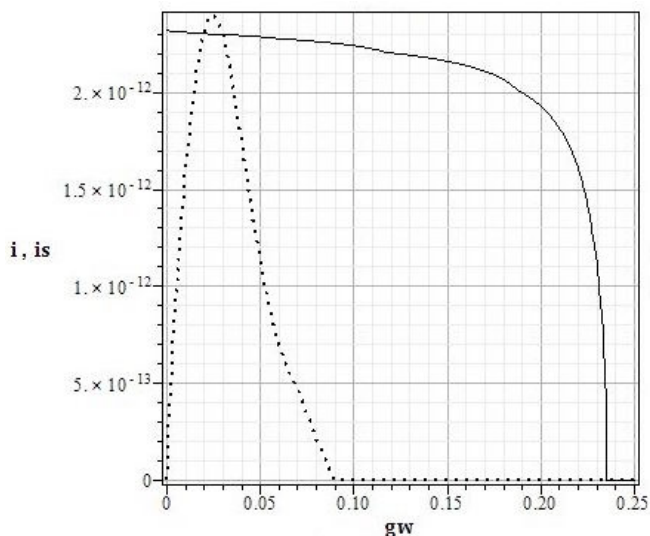


Рис.5. Зависимость тока затопления i , А (сплошная линия) и тока испарения i_s , А (пунктирная линия) от степени заполнения водой пор зерен подложки в активном слое катода. $\lambda = 2 \times 10^{-3}$ Вт/см К, Δ_s , мкм = 30 мкм.
Fig.5. Dependence of current i (solid curve) and current i_s (broken curve) on degree flooding pores in support grains g_w . $\lambda = 2 \times 10^{-3}$ Wt/sm K, Δ_s , мкм = 30.

в котором поры зерен подложки практически свободны от жидкости, оказываются гораздо большим, чем в случае, когда в активном слое катода происходит полное затопление пор зерен подложки водой (данные табл.4). И эта разница в величинах габаритных токов оказывается значительной: $I = 0,223$ А/см² (табл.4) и $I = 1,151$ А/см² (табл.5).

Заключение

В данном исследовании проведено компьютерное моделирование структуры и процессов генерации тока, которые имеют место в активных слоях топливного элемента с твердым полимерным электролитом. Конкретно изучался процесс функционирования такой системы в потенциостатическом режиме, в расчетах был выбран потенциал катода $E_0 = 0.6$ В.

Впервые проанализировано то, как влагообмен в порах зерен подложки в активном слое (процесс затопления пор зерен подложки водой и процесс освобождения путем испарения и диффузии паров влаги) оказывает влияние на габаритные характеристики катода, в первую очередь на величину габаритного тока I , А/см².

При проведении расчетов предполагалось, что топливный элемент функционирует при температуре $t = 80^\circ\text{C}$ и давлении $p^* = 101$ кПа. Кроме того, для существенного упрощения проводимых расчетов было предположено, что все омические и диффузионные ограничения сняты, так что активный слой катода из системы с распределенными параметрами превращен в систему равнодоступную.

При включении тока (нулевой момент времени) все поры в зернах подложки считались свободными от влаги, поэтому подача кислорода в поры зерен подложки осуществлялась в максимально благоприятном режиме кнудсеновской диффузии с величиной эффективного коэффициента диффузии $D = 1,5 \times 10^{-5}$ см²/с. При этом в порах зерна подложки реализовался кинетический режим генерации тока.

В последующие моменты времени начинали действовать два конкурирующих процесса влагообмена:

(1) затопление пор зерен подложки водой – продуктом идущего в зернах подложки процесса восстановления кислорода до воды и

(2) осушение пор зерен подложки – освобождение их от влаги в результате процесса испарения с поверхности стыка жидкость/газы и последующей диффузии паров воды. Этот процесс возможен благодаря разогреву активного слоя, создающему разность температур между водой и газовой смесью кислорода и водяного пара в порах зерен подложки. Поэтому происходит испарение воды и удаление ее из зерен подложки в виде водяных паров.

Произведен расчет не только того, как во времени изменяется (уменьшается или же остается постоянной) величина габаритного тока I , A/cm^2 , но и как изменяется (падает или же остается постоянной) средняя температура активного слоя катода T_s , которая всегда превышает, хотя бы и не намного, температуру T , при которой функционирует топливный элемент. Исследовалось и то, как постепенно росла или же становилась постоянной в активном слое степень затопления пор зерен подложки водой.

Главный вывод данной работы заключается в том, что варьирование параметров (величина теплопроводности λ , Вт/м К и толщины газодиффузионного слоя Δ_s , мкм), обуславливающих степень разогрева активного слоя (отличия средней его температуры T_s от температуры, при которой функционирует топливный элемент), позволяет практически полностью освободить поры зерен подложки в активном слое от присутствия в них влаги.

Так как коэффициент диффузии молекул кислорода в воде на много порядков меньше коэффициента диффузии молекул кислорода в газовой фазе (кнудсеновский режим диффузии в нанопорах), то эффективный коэффициент диффузии кислорода в зернах подложки уменьшается от величины $D = 1,5 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ до значения $D = 4,1 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$. В результате в зернах подложки уже реализуется внутридиффузионный режим генерации тока. Это и является причиной того, что генерируемый в активном слое габаритный ток резко уменьшается при полном заполнении пор зерен подложки.

Расчеты показали, что при условии, что газодиффузионный слой (ГДС) имеет для теплопроводности значение λ , Вт/см К = 2×10^{-3} , при толщине ГДС $\Delta_s = 27,5$ мкм его габаритный ток $I = 0,223 \text{ A/cm}^2$, а при толщине ГДС $\Delta_s = 30$ мкм $I = 1,151 \text{ A/cm}^2$.

Весь этот процесс быстрого уменьшения величин габаритного тока и соответствующих им температур активного слоя от начальных значений соответственно 353,382 (если $\Delta_s = 27,5$ мкм) и 353,417 (если $\Delta_s = 30$ мкм) до конечных значений 353,074 (если $\Delta_s = 27,5$ мкм) и 353,415 (если $\Delta_s = 30$ мкм) продолжался за времена соответственно 2,5 и 0,2 секунды.

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 нафия

$D_g = 0,2 \text{ см}^2/\text{с}$ - 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 нафия и зерен-пустот

I , A/cm^2 – габаритный ток активного слоя катода

$g = 0,5$ - 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

$k^{**} = 4,58 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ – 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

$b_1 = 2,6 \times 10^{-2}$ В – наклон тафелевской кривой в области высоких потенциалов
 $b_2 = 5,2 \times 10^{-2}$ В – наклон тафелевской кривой в области низких потенциалов
 $n = 4$ – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе восстановления кислорода
 $i_0 = 1,01 \times 10^{-7}$ А/см² – ток обмена при $t = 80^\circ\text{C}$
 $F = 9,65 \times 10^4$ 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) нафиона, входящего в состав протонного кластера в зернах подложки
 $g_{gg} = 0,301$ - пористость, приходящаяся на пустоты в зерне подложки
 $S_0 = 9,72 \times 10^{10}$ см² - полная поверхность углеродного кластера в зерне подложки
 $S_{in} = 5,20 \times 10^{10}$ см² – активная (для электрохимического процесса) поверхность углеродного кластера внутри зерна подложки
 g_w – степень заполнения зерна подложки водой
 $D_{kn}, \text{см}^2/\text{с} = 1,50 \times 10^{-5}$ см²/с- эффективный коэффициент кнудсеновской диффузии газа в порах зерна подложки (зерно полностью свободно от воды)
 $D_w = 4,1 \times 10^{-9}$ см²/с - коэффициент диффузии кислорода в порах зерна подложки, полностью заполненных водой
 $k^{***} = 0,103$ - эффективная приведенная проводимость протонного кластера в зернах подложки
 $d = 10$ нм = 10^{-6} см – размер ребер углеродных частиц-кубиков в зернах подложки
 $\delta = 2$ нм = 2×10^{-7} см - размер ребер частиц-кубиков нафиона в зернах подложки
Параметры газодиффузионного слоя
 $\lambda, \text{Вт}/\text{см К}$ – 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. 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.
23. 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]