

УДК 541.136

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ СЛОЕВ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С ТВЁРДОПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

А. А. Калинин, Н. В. Кулешов¹, В. Ю. Белоглазов, И. Е. Баранов

Федеральное государственное учреждение

Российский научный центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

¹Московский энергетический институт (Технический университет), Россия

E-mail: hepti20@gmail.com

Поступила в редакцию 03.12.10 г.

Изучены состав и структура каталитического слоя топливного элемента (ТЭ) с твёрдополимерным электролитом (ТПЭ). Максимальная производительность ТЭ наблюдалась при содержании полимера в слое 25–30 об.% при работе на воздухе и 30–35 об.% при работе на кислороде. При варьировании количества наносимой каталитической композиции максимальные плотности тока были получены при нанесении слоя 1.75 мг/см², снижение этого значения в 2 раза приводит к падению плотности тока всего на 10 %.

Ключевые слова: топливный элемент, твёрдополимерный электролит, каталитический слой, моделирование.

Composition and structure of proton-exchange membrane (PEM) fuel cell catalytic layers were investigated. The maximum FC efficiency was observed at the polymer content in a layer 25-30 vol. % at work on air and 30-35 vol. % at work on oxygen. At a variation of quantity of catalytic composition the maximum current density have been received at layer load 1.75 mg/sm², thus decrease in it value in 2 times leads to falling of current density only on 10 %.

Key words: fuel cell, solid polymer electrolyte, catalytic layer, modelling.

ВВЕДЕНИЕ

Создание энергоустановок на основе топливных элементов (ТЭ) с твёрдополимерным электролитом (ТПЭ) и их коммерческое внедрение является в настоящее время ключевой научно-технической задачей для водородной энергетики. Указанные энергоустановки обладают рядом преимуществ относительно традиционно используемых систем производства энергии: высокой энергетической эффективностью, экологической чистотой, возможностью быстрого запуска, мобильностью и т.д.

Электрохимические системы с ТПЭ могут использоваться в качестве автономных источников энергоснабжения и являться компонентом комбинированных систем, включающих в себя возобновляемые источники энергии, такие как приливные станции, ветроэнергоустановки или солнечные батареи. За счёт внедрения таких энергосистем можно решить вопросы эффективного энергообеспечения различных объектов и качественного улучшения экологии.

Эффективность работы ТЭ во многом определяется качеством разработки его каталитических слоёв. Это сложная многокомпонентная система, которая должна обладать высокоразвитой активной поверхностью, хорошей электронной и

ионной проводимостью. В каталитическом слое необходимо также обеспечить перенос реагентов и продуктов реакции. К сожалению, структура слоя и протекающие в нём процессы недостаточно изучены, имеющиеся в литературе данные зачастую противоречивы. В связи с этим математическое моделирование каталитического слоя вместе с комплексными экспериментальными исследованиями представляют существенный интерес как для углубления теоретических представлений, так и для решения прикладной задачи – создания технологии изготовления высокоэффективного топливного элемента с ТПЭ.

АГЛОМЕРАТНАЯ МОДЕЛЬ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СЛОЕВ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

В настоящее время в расчётах используются агломератная и псевдогомогенная модели каталитических слоёв, однако именно агломератная теория наилучшим образом соответствует экспериментальным данным [1]. На рис. 1 представлена структура катодного каталитического слоя согласно [2], которая реально отображает структуру каталитического слоя, наблюдаемую по микроснимкам.

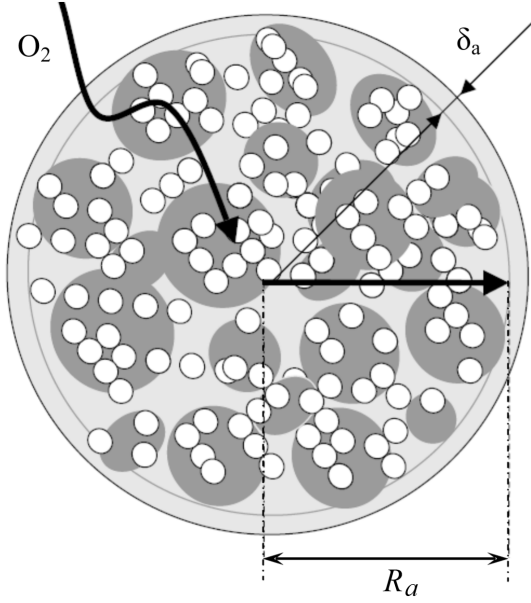
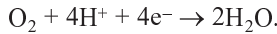


Рис. 1. Агломератная структура каталитического слоя

Агломератная модель каталитических слоев предполагает, что частицы катализатора (платина на саже) группированы в небольшие сферические агломераты, ограниченные и заполненные полимерным электролитом. Электрохимические реакции внутри агломерата интерпретируются как реакции в пористой среде. В расчёте рассматривался только катодный электрод, потери потенциала на аноде не учитывались. Предполагается, что кислород из газовых пор каталитического слоя растворяется в фазе электролита, диффундирует в электролите к реакционным центрам и вступает в реакцию восстановления:



Электрическая проводимость в агломерате предполагалась высокой и потенциалы примерно постоянными. Скорость реакции восстановления кислорода (R_{RO}) определялась уравнением диффузии в сферических координатах:

$$D_a^{eff} \frac{1}{r^2} \left(r^2 \frac{dC_{Op}}{dr} \right) = -R_{RO}, \quad (1)$$

$$0 \leq r \leq R_a + \delta,$$

где r – сферическая координата активного центра в агломерате, м; D_a^{eff} – эффективный коэффициент диффузии кислорода в агломерате, м²/с; C_{Op} – локальная концентрация кислорода в электролите, моль·м⁻³.

Величина R_{RO} связана с плотностью тока, генерируемого в агломерате (i_a , А/м²), описывается уравнением Тафеля внутри агломерата и равна 0 в слое электролита снаружи:

$$-R_{RO} = \begin{cases} S_{mc} \frac{i_a}{4F} = S_{mc} \frac{i_0}{4F} \left(\frac{C_{Op}}{C_{Oref}} \right) \exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta \right), & 0 \leq r \leq R_a; \\ 0, & R_a \leq r \leq R_a + \delta; \end{cases} \quad (2)$$

где S_{mc} – удельная поверхность катализатора, м²/г; i_0 – плотность тока обмена, А/м²; η – перенапряжение катодной реакции, В; α_c – коэффициент переноса; F – постоянная Фарадея; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Полученное выражение для полного тока, генерируемого в агломерате, имеет вид

$$i_a = -D_a^{eff} \frac{dC_{Op}}{dr} S_a =$$

$$= 16\pi F (R_a + \delta) D_a^{eff} C_{O0} \frac{-1 + \psi R_a \coth(\psi R_a)}{1 + \psi \delta \coth(\psi R_a)}, \quad (3)$$

где $S_a = 4\pi(R_a + \delta)^2$ – полная площадь наружной поверхности агломерата; C_{O0} – локальная концентрация кислорода в электролите при $r = R_a$, моль·м⁻³; ψR_a – безразмерный параметр модуль Тиле, представляющий отношение скорости восстановления кислорода на поверхности активных частиц агломерата к скорости диффузии кислорода в агломерате,

$$\psi R_a = \sqrt{\frac{i_0 S_{mc}}{4FD_a^{eff} C_{Oref}}} R_a \exp\left(\frac{\alpha_c F}{2RT} \eta \right). \quad (4)$$

Рассмотрим весь каталитический слой. Электронный ток i_e вдоль координаты x каталитического слоя падает от границы с газодиффузионным слоем (gdl) ($x=0, i_e=I$) до границы с мембраной ($x=h_c, i_e=0$). Ток протонов i_p вдоль координаты x каталитического слоя, наоборот, растёт от границы с газодиффузионным слоем ($x=0, i_p=0$) до границы с мембраной ($x=h_c, i_p=I$). При этом сумма токов остается постоянной: $i_e + i_p = I$. Изменение протонного тока вдоль каталитического слоя описывается уравнениями:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\eta}{dx} = r_p i_p, \\ \frac{di_p}{dx} = i_0 (\eta, C_O), \quad x=0: i_p=0, C_O=C_{O_{gdl}}; \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad x=h_c: i_p=I; \\ \frac{dC_O}{dx} = -\frac{(I-i_p)}{4FD_{O_{eff}}}, \end{array} \right. \quad (5)$$

где r_p – эффективное удельное сопротивление, Ом·м; $D_{O_{eff}}$ – эффективный коэффициент диффузии кислорода, м²/с.

Для проведения расчетов по математической модели была разработана оригинальная компьютерная программа, позволяющая моделировать ВАХ ТЭ в зависимости от параметров каталитического слоя.

Результаты расчётов показали, что ключевыми факторами, влияющими на производительность ТЭ, являются процессы массопереноса в каталитическом слое и омические потери, связанные с конечным электрическим сопротивлением электролита в слое. Непосредственное влияние на эти параметры оказывают состав и структура каталитического слоя.

На рис. 2. представлены зависимости плотности тока при фиксированном напряжении от содержания полимера и количества катализатора в каталитическом слое. В первом случае рассматривался нанос катализатора в количестве 1.4 мг/см², во втором – содержание полимера задавалось равным 33 об.%. Увеличение доли полимерного электролита приводит не только к снижению ионного сопротивления слоя, но и увеличению ограничений по массопереносу. Наличие максимума (рис. 2, *a*) обусловлено конкуренцией этих процессов. Наличие оптимального значения количества катализатора в слое (рис. 2, *б*) связано с противодействием двух факторов: при увеличении количества катализатора уменьшается перенапряжение активации и растёт электрическое сопротивление каталитического слоя току протонов.

Представленная модель позволяет определить оптимальное содержание полимерного электролита в составе каталитической композиции, учитывая состав катализатора и структуру каталитического слоя. Также с помощью моделирования можно оценить производительность ТЭ с учётом указанных параметров катализатора. Экспериментальные исследования проводили, основываясь на результаты расчётного моделирования.

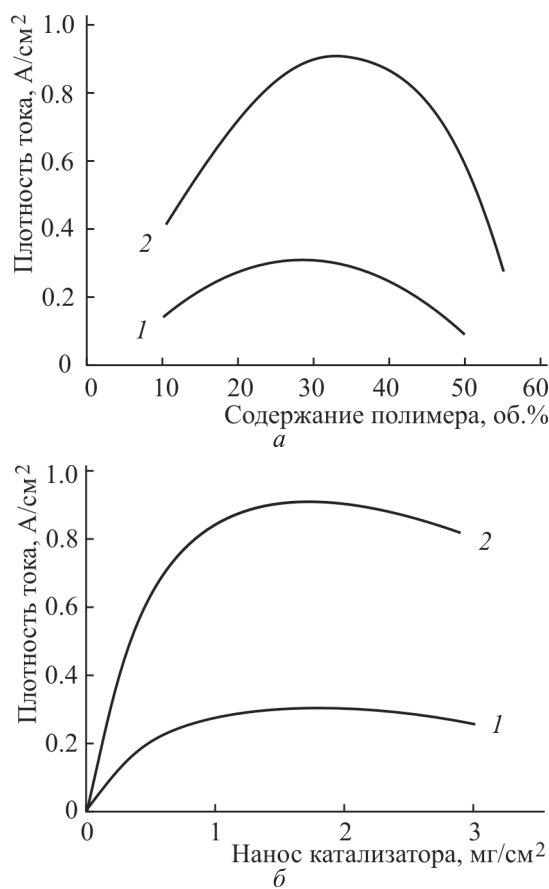


Рис. 2. Зависимость плотности тока ТЭ при $U=0.7$ В от: *a* – содержания полимера в слое; *б* – количества катализатора в слое. 1 – $P(\text{H}_2/\text{воздух}) = 0/0$ МПа; 2 – $P(\text{H}_2/\text{O}_2) = 0.2/0.3$ МПа

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СЛОЕВ

Целью экспериментальных исследований было проведение оптимизации каталитического слоя по составу и нанесению, а также сравнение полученных результатов с результатами моделирования.

Каталитическая композиция приготавливалась на основе 40 мас. % Pt на углеродном носителе Vulcan, гидрофобизированном 10 мас. % фторопластом (удельная поверхность Vulcan XC-72 составляет около 250 м²/г) и раствора ионообменного полимера типа МФ-4СК в изопропанол. Содержание сухого полимера в каталитической композиции варьировалось от 10 до 65 об. %. Каталитические слои приготавливались методом воздушного напыления на поверхность коллекторов тока с нанесением от 0.3 до 2 мг/см². Были изготовлены мембрано-электродные блоки с площадью электродов 7 см², испытания которых проводились на экспериментальном стенде для ТЭ.

При исследовании доли электролита в составе слоя после обработки результатов эксперимен-

тов были получены зависимости плотности тока при фиксированном напряжении ячейки от содержания полимера в каталитической композиции при работе на кислороде и на воздухе (рис. 3).

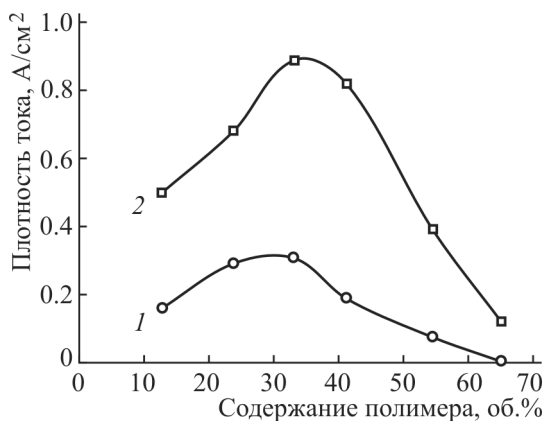


Рис. 3. Зависимость плотности тока ТЭ при $U = 0.7$ В от содержания полимера в слое при работе на кислороде и на воздухе. 1 – $P(\text{H}_2/\text{воздух}) = 0/0$ МПа; 2 – $P(\text{H}_2/\text{O}_2) = 0.2/0.3$ МПа

Рост плотности тока при увеличении содержания ионообменного полимера в каталитическом слое связан с увеличением протонной проводимости слоя. Максимум плотности тока при работе ТЭ на чистом кислороде соответствует содержанию полимера в слое 35 об.%, при работе на воздухе – 30 об. %. Падение плотности тока при дальнейшем увеличении концентрации полимерного электролита связано с уменьшением пористости слоя. Этим же объясняется более низкое значение доли полимера для максимума габаритного тока при работе на воздухе. В данном случае диффузионные ограничения по переносу кислорода по пористой сети катодного слоя в газовой фазе играют большую роль, следовательно, при работе на воздухе слой нуждается в большей пористости. Причем при низкой доле жидкостных пор возможно затопление слоя при высоких плотностях тока, что приводит к возникновению дополнительных ограничений по транспорту кислорода.

При очень высоком содержании полимера в слое перенос реагентов в основном осуществляется по межфазным границам полимер–катализатор. Система частиц катализатора теряет связность при переходе перколяционного предела, электронного тока в слое не будет, ТЭ при этом теряет работоспособность.

При оптимизации каталитического слоя по количеству наносимой композиции были получены зависимости производительности ячейки ТЭ от наноса слоя (рис. 4).

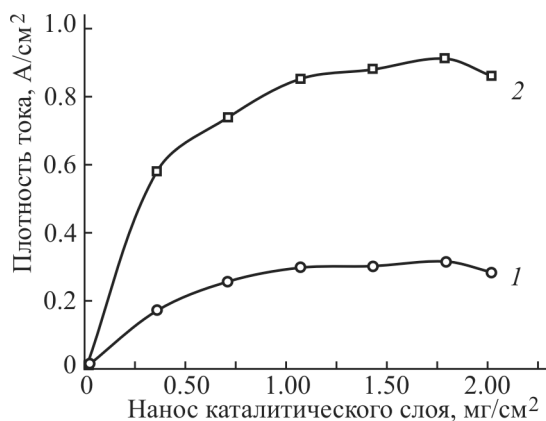


Рис. 4. Зависимость плотности тока ТЭ при $U = 0.7$ В от наноса каталитической композиции при работе на кислороде и на воздухе. 1 – $P(\text{H}_2/\text{воздух}) = 0/0$ МПа; 2 – $P(\text{H}_2/\text{O}_2) = 0.2/0.3$ МПа

Первоначальный рост плотности тока с увеличением наноса катализатора связан с ростом площади активной поверхности каталитического слоя. При этом с увеличением толщины слоя растут и омические потери в системе замкнутых частиц полимера. Представленные зависимости имеют максимум, вблизи которого характеристики ТЭ незначительно меняются при варьировании количества наносимого катализатора. Так, при снижении количества наносимой композиции в 2 раза относительно её оптимальной величины, плотность тока при 0.7 В падает всего на 10%. Таким образом, полученные результаты говорят о возможных границах снижения расхода платины при заданной производительности ТЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оптимизация каталитического слоя, включающая моделирование и экспериментальное исследование, позволила определить оптимальное содержание полимерного электролита в каталитической композиции, составляющее 30–35 об.%. Показано, что зависимость производительности ТЭ от количества нанесенного катализатора проходит через максимум. Оптимальный нанос для катализатора $\text{Pt}^{40}/\text{Cv}^{10}$ составляет 1.75 мг/см². Изменение количества катализатора вблизи этого максимума в широких пределах незначительно влияет на характеристики топливного элемента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sui P.-C., Chen L.-D., Seaba J. P., Wariishi Y. // Fuel Cell for Transportation. 1999. Vol. 16. P. 539.
2. Karan K. // Electrochem. Commun. 2007. Vol. 9. P. 747.