

WATER TRANSPORT IN CATALYTIC AND HYDROPHOBIC LAYERS OF A FUEL CELL WITH SOLID POLYMER ELECTROLYTE

Baranov I.E.* Grigor'ev S.A., Fateev V.N., Kostin V.I.

The Russian Centre of science « Курчатовский Institute »,
Institute of Hydrogen Power and Plasma Technologies
123182 Moscow, Kurchatov str., 1

At fuel cell operation, gaseous reagents (hydrogen and oxygen on various electrodes of one fuel element) should pass through a pores system of hydrophobic and catalytic layers to reaction zone in catalytic layers [1]. And if for a hydrogen electrode, at use of pure hydrogen, diffusion limitations are rather insignificant, for oxygen, with use of air, diffusion carry of oxygen in a pores system through ballast nitrogen and water vapors essentially limits productivity of the electrochemical system. Water, allocated in a catalytic layer of an oxygen electrode, can be condensed in pores systems catalytic and hydrophobic layers that reduces their effective transport section and, accordingly, a diffusion stream of oxygen. The share the filled liquid of porous system depends on its structure.

In this report the model describing partial flooding catalytic and hydrophobic layers of an air electrode depending on structure of porous systems and operating conditions of a fuel element is considered. Diffusion carry of oxygen through in part flooded of catalytic and hydrophobic layers is considered. All this together allows to calculate productivity of a fuel element at given its structure catalytic and hydrophobic layers and such parameters of its work as a voltage on loading, the flow of reagents, a degree air humidifying etc.

In a case when diffusion carrying out water vapors through a hydrophobic layer appears is complicated, it is in part flooded. The water allocated in catalytic a layer, leaves it through hydrophobic a layer as a liquid. Water follows on some chain existing in a layer closed among themselves pores with the least, for the chain given, diameter d_{cr} . Thus in all layer water will have the pressure determined in the given size and a superficial tension on their walls. With a liquid will be filled pores the greater size, then d_{cr} . Pores

with smaller diameter then d_{cr} will be filled gas. It is possible to find this critical size from the following condition: in existing pores system existence of chains closed pores with diameter not smaller, than d_{cr} is necessary. The given condition can be formulated in frameworks percolation theories [2,3], as “task of connections”: it is necessary that a total share π_{op} with diameter d and above exceeded the “percolation limit”. This condition can be written down the equation:

$$\frac{\int_{r}^{\infty} f(r)dr}{\int_{-\infty}^{+\infty} f(r)dr} = 0,31$$

Where: $f(r)$ - function of volumetric distribution pores on the sizes; 0,31-the percolation limit. From this equation it is possible to find diameter, is higher which pores are filled with a liquid, and is lower gas and thus account effective through passage section the filled liquid of porous system.

Carry of reagents in pores systems of hydrophobic and catalytic layers of an air electrode in conditions when pressure water vapors are lower than pressure sated vapor is considered. Thus, the liquid in a layer is absent, water is taken out from a layer as vapor. On border of a hydrophobic layer adjoining to a bipolar plate the constant ratio of concentration of air and water which is determined by an external humidifier is supported. Oxygen diffuse from this border through a hydrophobic layer inside the catalytic layer and there enters electrochemical reaction with formation of two molecules of water on one molecule of oxygen. As protons entering reaction are exempted up to 0,5 molecules of water which by they transfer to the membrane. Thus, at absorption in the catalytic layer of 1 molecule of oxygen it can be allocated up to 4

* Fax: (095)196 72 68; E-mail: iv300@mail.ru

molecules of water. As because of electrochemical reaction in connected hydrophobic and the catalytic layer the amount of substance is not kept, except for diffusion exchange in porous systems of the given layers exists and convection stream, which speed is proportional to amount of substance allocated in the catalytic layer. We shall designate speed of this stream as V . For a hydrophobic layer it is constant, as in it the substance is not lost. Diffusion carry of reagents in this case can be described system of the equations:

$$D_i \frac{d^2 C_i}{dx^2} + V \frac{dC_i}{dx} = 0$$

The given system can be solved in an analytical kind. From the decision it is possible to determine parameters of porous system, at which start to be shown diffusion restrictions on carry of oxygen and as to receive conditions of the beginning of flooding of a layer. A similar way it is possible to calculate carry of reagents to conditions in the partly flooded layer.

Stream of oxygen through a hydrophobic layer and amount of the allocated water to proportionally dimensional current of a cell. From results of calculation it is visible, that at a low dimensional current when the layer is not flooded, restrictions on carry of oxygen not strongly limit electrochemical process (falling of concentration of oxygen on a layer a little). The increase of a current results not in restrictions on to diffusion carry of oxygen, and to the beginning of flooding of a layer. Then the effective section of a layer on gaseous pores is sharply reduced, and there are restrictions on diffusion carry.

Also the experimental data showing influence of humidity of submitted air on parameters of work of a fuel cell are given. It is shown that the curve of dependence of a dimensional current from humidity of submitted air has a maximum. The given maximum corresponds to the beginning of flooding of a layer. At humidity is higher than a maximum, the current falls because of flooding pores systems hydrophobic and catalytic layers, is lower because of drying a membrane.

The obtained theoretical and experimental dependencies will help to determine as parameters of pores systems structures of catalytic and hydrophobic layers when need for effective work of the fuel cell, as to find optimum value of parameters of submitted reagents (humidity of air and it flow rate).

References

1. Chizmadzhev J.A., Markin V.S., Tarasevich M.R., Chircov J.G., Makrokinetic of processes in porous environments.(On Russian), Moscow.: The Science, 1971.
2. Shklovskij B.I., Efros A.L., Electronic of property of alloyed semiconductors. (On Russian), Moscow: The Science, 1979.
3. Baranov I.E., Fateev V.N., Sysoev A.V., Rusanov V.D., Modelling thin catalytic layers with a random arrangement of particles of the catalyst, Reports of the Academy of Sciences, V. 354, № 1, 1997, page 55-58.

ТРАНСПОРТ ВОДЫ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ И ГИДРОФОБНЫХ СЛОЯХ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С ТВЕРДЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Баранов И.Е.*, Григорьев С.А., Фатеев В.Н., Костин В.И.

Российский Научный Центр «Курчатовский Институт»,
Институт Водородной Энергетики и Плазменных Технологий
123182 г Москва, пл. Курчатова, д.1

При работе топливного элемента газообразные реагенты (водород и кислород на различных электродах одного топливного элемента) должны пройти через систему пор гидрофобного и каталитического слоев к месту реакции в каталитическом слое [1]. И если для водородного электрода, при использовании чистого водорода, диффузионные ограничения сравнительно невелики, то для кислородного, с использованием воздуха, процесс диффузионного переноса кислорода по пористой системе через балластный азот и пары воды существенно ограничивает производительность всей электрохимической системы. Выделяющаяся в каталитическом слое кислородного электрода вода может конденсироваться в пористых системах каталитических и гидрофобных слоев, что снижает их эффективное проходное сечение и, соответственно, диффузионный поток кислорода. Доля пор заполненных жидкостью зависит от структуры пористой системы.

В докладе рассматривается модель, описывающую частичное затопление каталитических и гидрофобных слоев воздушного электрода в зависимости от структуры пористых систем и условий работы топливного элемента. Рассмотрен диффузионный перенос кислорода через частично затопленные каталитические и гидрофобные слои. Все это вместе позволяет рассчитать производительность топливного элемента при заданной структуре его каталитических и гидрофобных слоев и таких параметрах его работы как напряжение нагрузки, расход реагентов, степень осушки подаваемых реагентов и др.

В случае когда диффузионный вынос паров воды через гидрофобный слой

оказывается затруднен, он частично затоплен. Вода, выделяющаяся в каталитическом слое, удаляется через гидрофобный слой в виде жидкости, по некоторой существующей в слое цепочке замкнутых между собой пор с наименьшим, для данной цепочки, диаметром $d_{кр}$. При этом во всем слое вода будет иметь давление, определяемое данным размером и поверхностным натяжением на их стенках. Жидкостью будут заполнены и поры большего размера, чем $d_{кр}$. Поры же меньшего диаметра будут заполнены газом. Критический размер пор $d_{кр}$, заполненных жидкостью можно найти из следующего условия: в существующей пористой системе необходимо существование цепочек замкнутых пор с диаметром не меньшим, чем $d_{кр}$. Данное условие можно сформулировать в рамках перколяционной теории, как задачу связей: необходимо чтобы суммарная доля пор с диаметром d и выше превышала «перколяционный предел» [2,3]. Это условие можно записать уравнением:

$$\frac{\int_0^{\infty} f(r) dr}{\int_{-\infty}^{+\infty} f(r) dr} = 0,31$$

Где: $f(r)$ - функция объемного распределения пор по размерам; 0,31- перколяционный предел. Из этого уравнения можно найти диаметр, выше которого поры заполнены жидкостью, а ниже газом и таким образом рассчитать эффективное проходное сечение заполненной жидкостью пористой системы.

Рассмотрен диффузионный перенос реагентов в пористых системах гидрофобного и каталитического слоев воздушного электрода

* Факс: (095)196 72 68; E-mail: iv300@mail.ru

топливного элемента в условиях, когда давление паров воды ниже давления насыщенного пара. При этом, жидкость в слое отсутствует, вода выносится из слоя в виде пара. На границе гидрофобного слоя примыкающей к биполярной пластине поддерживается постоянное соотношение концентраций воздуха и воды, которое определяется внешним увлажнителем воздуха. Кислород диффундирует от этой границы через гидрофобный слой внутрь каталитического слоя и там вступает в электрохимическую реакцию с образованием двух молекул воды на одну молекулу кислорода. Так же гидратированные протоны вступая в реакцию освобождают до 0,5 молекул воды которую они переносят через мембрану. Таким образом, при поглощении в каталитическом слое 1 молекулы кислорода может выделиться до 4 молекул воды. Поскольку из-за электрохимической реакции в связанном гидрофобном и каталитическом слое количество вещества не сохраняется, то кроме диффузионного обмена в пористых системах данных слоев существует и конвективный поток, скорость которого пропорциональна количеству вещества выделяющегося в каталитическом слое. Обозначим скорость этого потока как V . Для гидрофобного слоя она постоянна, поскольку в нем вещество не теряется. Диффузионный перенос реагентов можно в этом случае описать системой уравнений :

$$D_i \frac{d^2 C_i}{dx^2} + V \frac{dC_i}{dx} = 0$$

Данную систему можно решить в аналитическом виде. Из решения можно определить параметры пористой системы, при которых начинают проявляться диффузионные ограничения по переносу кислорода, а так же получить условия начала затопления слоя. Аналогичным способом можно рассчитать перенос реагентов в условиях частично затопленного слоя.

Поток кислорода через гидрофобный слой и количество выделившейся воды

пропорционально габаритному току ячейки. Из результатов расчета видно, что при низком габаритном токе, когда слой не затоплен, ограничения по переносу кислорода не сильно ограничивают электрохимический процесс (падение концентрации кислорода по слою мало). Увеличение тока приводит не к ограничениям по диффузионному переносу кислорода, а к началу затопления слоя. После чего эффективное сечение слоя по газовым порам резко снижается, и появляются ограничения по диффузионному переносу.

Также приведены экспериментальные данные, показывающие влияние влажности подаваемого воздуха на параметры работы топливного элемента. Показано что кривая зависимости габаритного тока от влажности подаваемого воздуха имеет максимум. Данный максимум соответствует началу затопления слоя. При влажности выше максимума, ток падает из-за затопления пористых систем гидрофобного и каталитического слоя, ниже из-за пересыхания мембраны.

Полученные расчетные и экспериментальные зависимости, помогут определить параметры структуры пористых систем каталитического и гидрофобного слоев эффективного топливного элемента, а так же найти оптимальное значение параметров подаваемых реагентов (влажность воздуха и расход).

Литература

1. Чизмаджев Ю.А., Маркин В.С., Тарасевич М.Р., Чирков Ю.Г. Макрокинетика процессов в пористых средах. М.: Наука, 1971.
2. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. С.121.
3. Баранов И.Е., Фатеев В.Н., Сысоев А.В., Русанов В.Д., Моделирование тонких каталитических слоев со случайным расположением частиц катализатора, Доклады Академии Наук, т. 354, №1, 1997, стр. 55-58.