

15

Особенности функционирования мембранно-электродного блока в составе воздушно-водородного топливного элемента

© А.А. Нечитайлов, Н.В. Глебова, Д.В. Кошкина, А.А. Томасов,
Н.К. Зеленина, Е.Е. Терукова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: aan.shuv@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 15 марта 2013 г.

Исследованы особенности работы мембранно-электродных блоков с высокой каталитической активностью в составе упрощенной конструкции низкотемпературного воздушно-водородного топливного элемента в режиме принудительной и естественной конвекции воздуха на катоде. Показано определяющее влияние водного баланса на величину удельной мощности топливного элемента при работе в стационарном (~ 1 h) режиме и определен диапазон условий его функционирования с саморегулированием. Мощность при КПД $\sim 50\%$ и нагрузке платины на катоде $\approx 0.2 \text{ mg/cm}^2$ составила 200–250 и 100 mW/cm^2 в режиме принудительной и естественной конвекции воздуха соответственно, что находится на уровне мировых достижений.

В настоящее время формируется рынок источников электропитания (ИЭ) на основе воздушно-водородных топливных элементов (ТЭ) (например, [1,2]), что делает актуальными работы по оптимизации режимов их эксплуатации, упрощению и удешевлению конструкции. Авторами создан катализатор с высокой электрокаталитической активностью [3–5] и методами электродиспергирования и аэрографии [6,7] мембранно-электродный блок (МЭБ) с оптимизированным составом и структурой каталитических слоев (КС) [8]. Это позволило в динамическом режиме (минимизация диффузионных ограничений) получить удельную мощность около 400 и 600 mW/cm^2 при температуре $\approx 22^\circ\text{C}$ (сухой водород/воздух) и температуре $\approx 80^\circ\text{C}$ (влажный водород/влажный кислород) соответственно [8].

Характеристики некоторых типичных МЭВ

МЭВ N	Содержание модифицированных УНТ, %	R^* $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$	Площадь Pt на катоде, cm^2/cm^2	Удельная мощность,** mW/cm^2
1	7.0	0.115	42.9	200
2	8.0	0.105	105	225
3	11	0.105	127	200
4	5.0	0.140	152	200
5	11	0.350	162	102
6	22	0.170	190	87
7	0	0.150	248	22
8	7.8	0.160	—	150

* — удельное сопротивление ячейки вместе с МЭВ, полученное по высокочастотной отсечке годографа импеданса; ** — удельная мощность при выходном напряжении 500 mV после работы ~ 100 s в ячейке с закрытым катодом (рис. 1, а).

Как правило, для улучшения характеристик ИЭ усложняют конструкцию и привлекают дополнительные устройства [2,9]. Это позволяет улучшить его характеристики, но увеличивает массу и габариты, а также себестоимость всего устройства.

Цель работы: установление возможностей реальных режимов работы ИЭ упрощенной конструкции на воздушно-водородных МЭВ, выявление механизмов стабилизации электрических характеристик и факторов, ограничивающих его эффективность.

Специфика работы ТЭ с твердополимерной мембраной состоит в необходимости присутствия в КС воды, обеспечивающей образование двойного электрического слоя и протонную проводимость. Однако избыток воды резко снижает эффективный коэффициент диффузии газов, что приводит к падению плотности тока МЭВ. По этой причине при разработке ТЭ уделяется большое внимание водному балансу [9–11].

Исследовали созданные нами МЭВ с КС на основе платинированной углеродной сажи типа Е-ТЕК и углеродных нанотрубок (УНТ). КС формировали на протонпроводящей мембране типа Nafion 212. Компонентный состав КС определяли по нагрузке. МЭВ перед измерениями подвергали стандартной процедуре активизации. Площадь электрохимически активной поверхности платины (как меру загрузки Pt) определяли по десорбции водорода [7]. Последовательное сопротивление МЭВ в

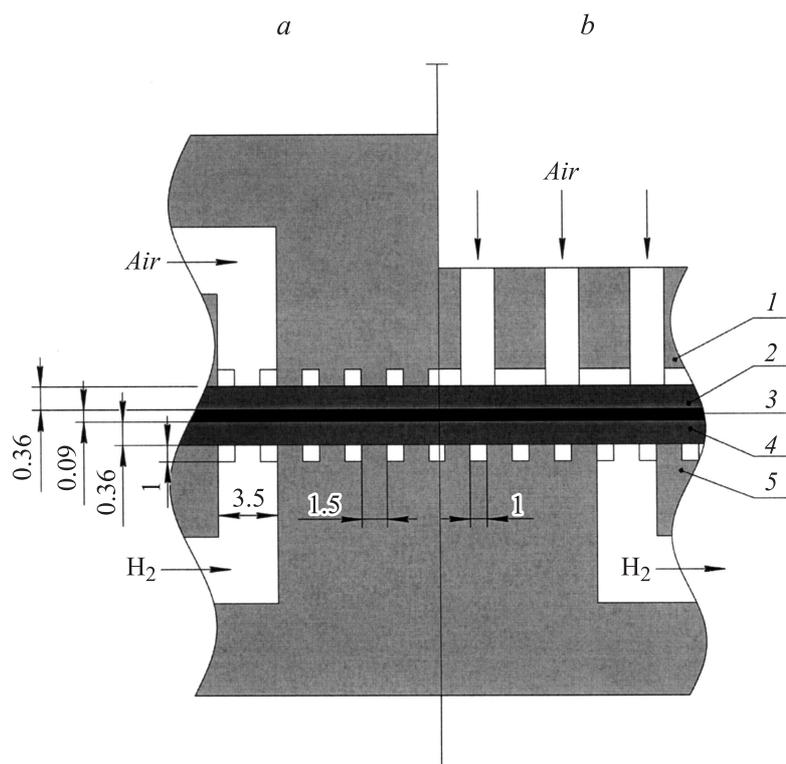


Рис. 1. Схемы измерительных электрохимических ячеек: *a* — с закрытым катодом (принудительная конвекция); *b* — с открытым катодом (свободнодышащий катод). 1 — катодная токосъемная пластина с щелями и канавками; 2, 4 — газодиффузионные слои; 3 — МЭБ; 5 — анодная токосъемная пластина с канавками.

ячейке, определяемое по высокочастотной отсечке годографа импеданса, не превышало $0.16 \Omega \cdot \text{cm}^2$ и не являлось лимитирующим фактором при исследуемых величинах удельных мощностей. Характеристики типичных МЭБ приведены в таблице.

Измерения проводили в ячейках в режимах закрытого (рис. 1, *a*) и открытого катода (рис. 1, *b*) при отсутствии избыточного давления воздуха. Анодное пространство продували в течение 1 s каждые 100 s (избыточное давление водорода $\approx 0.01 \text{ bar}$).

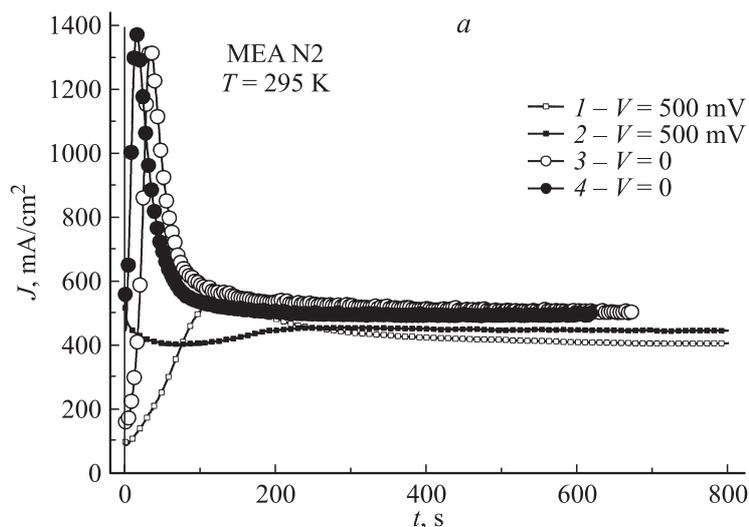


Рис. 2. Характеристики МЭБ при работе в режиме принудительной конвекции воздуха (ячейка, рис. 1, *a*): влажность воздуха и водорода 40 и 5% соответственно; поток воздуха $25 \text{ sml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$; режим закрытого анода; продувка анодного пространства каждые 100 ns по 1 s , $T = 295 \text{ K}$. *a* — временные зависимости плотности тока МЭБ № 2: 1, 2 — $V = 500 \text{ mV}$; 3, 4 — $V = 0$; 1, 3 и 2 — включение напряжения после 10 min работы в режиме холостого хода и 10 s работы в режиме короткого замыкания соответственно; 4 — после выдержки источника тока 12 h в неработающем состоянии. *b* — мощностные зависимости МЭБ, приведенных в таблице: P_2 — удельная мощность, P_1 — удельная мощность, отнесенная к площади электрохимически активной поверхности платины в зависимости от площади электрохимически активной поверхности платины при долговременной ($\approx 1000 \text{ s}$) работе МЭБ.

На рис. 2, *a* приведены зависимости плотности тока от времени типичного МЭБ (N2) (рис. 1, *a*) при фиксированном выходном напряжении. Как видно, при 500 mV (кривые 1, 2) плотность тока быстро (200 s) стабилизируется в интервале $410\text{--}450 \text{ mA}/\text{cm}^2$ независимо от своего начального значения, которое зависит от предыстории образца. В первом случае МЭБ первоначально $\sim 10 \text{ min}$ выдерживали в режиме холостого хода (ХХ), во втором — $\sim 10 \text{ s}$ в режиме короткого замыкания (КЗ). МЭБ после режима ХХ и КЗ отличаются влажностью.

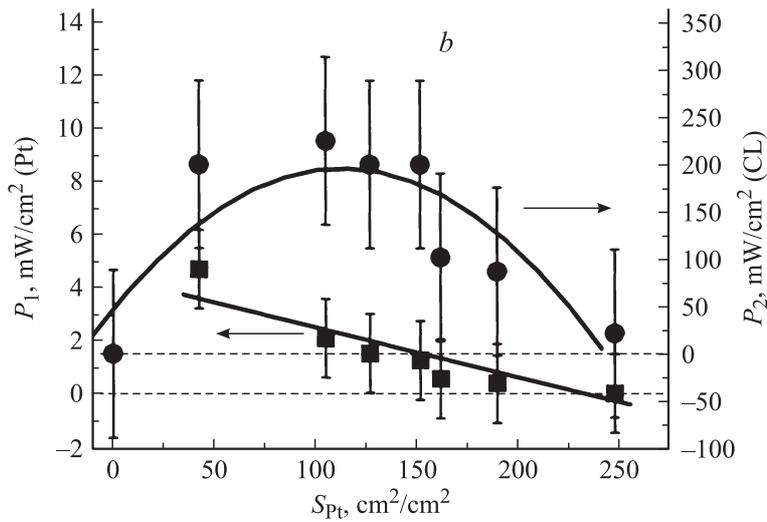


Рис. 2 (продолжение).

В режиме ХХ влажность МЭБ ближе к равновесной с окружающей средой, что приводит к более низкому начальному значению тока с последующим возрастанием до тех же значений, что и во втором случае. При продувке анодного пространства стабильно работающего МЭБ визуально наблюдался выход воды, увеличивающийся при росте плотности тока, что характеризует протекание процесса с избытком воды. Характер изменения плотности тока свидетельствует о реализации механизма саморегулирования в условиях эксперимента, связанного, по-видимому, с установлением стационарного водного массообмена. При работе МЭБ в режиме КЗ (кривые 3, 4) стационарное значение плотности тока также не зависит от стартовых условий и достигается через прохождение максимума с последующим спадом, очевидно, также связанным с водным массообменом.

Близость величин стационарной плотности тока при большой разнице максимальных значений свидетельствует о диффузионном контроле процесса, связанном с водным массообменом. Близость же величин стационарной плотности тока при существенном различии значений выходного напряжения (кривые 1, 2 и 3, 4) свидетельствует о сильном

превышении скорости реакции на поверхности катализатора над скоростью диффузии.

Приведенные на рис. 2, *a* зависимости характерны и для других исследованных МЭБ с той разницей, что стабилизация плотности тока происходит на разном уровне, который зависит от параметров КС (рис. 2, *b*). Один и тот же МЭБ при этом показывал стабилизацию на более высоком уровне плотности тока, когда катодным КС был слой меньшей толщины, что говорит об ограничениях мощности на катодном КС.

На рис. 2, *b* приведены зависимости величины удельной мощности МЭБ, приведенной к единице площади поверхности активной Pt (P_1) и удельной мощности МЭБ (P_2), от величины площади активной поверхности Pt на единицу поверхности катода. Кривые P_1 и P_2 иллюстрируют изменение кинетики электрохимического процесса в МЭБ при изменении загрузки платины. P_1 характеризует эффективность использования платины. Левая ветвь кривой P_2 характеризует область, где скорость процесса ограничена скоростью реакции на поверхности катализатора, правая — область диффузионного контроля, средняя часть — область смешанной кинетики. При этом, как видно из рисунка, эффективность использования платины (P_1) обратно пропорциональна ее количеству.

Зависимости на рис. 2, *b* получены для конкретного режима продувки анодного пространства (1 s каждые 100 s) и характеризуют возможности ТЭ именно в таком режиме функционирования. Тем не менее данные на рис. 2, *b* и в таблице показывают, что даже в неоптимизированных условиях при использовании простейших конструкций ИЭ разработанные МЭБ [3,8] демонстрируют устойчивую работу с саморегулированием на уровне $> 200 \text{ mW/cm}^2$ при загрузке платины на катоде $0.2\text{--}0.4 \text{ mg/cm}^2$. Эти значения стационарной удельной мощности МЭБ (при длительном функционировании) не уступают значениям удельной мощности, используемым в выпускаемых ИЭ [1,2].

Стабильная работа исследованных МЭБ с широким диапазоном характеристик (толщина КС $6\text{--}54 \mu\text{m}$; загрузка Pt $0.2\text{--}1 \text{ mg/cm}^2$) на относительно высоком уровне плотности мощности наблюдалась в случае избытка воды с периодическим ее выбросом при продувке анодного пространства. При изучении функционирования ТЭ при разной влажности воздуха был зафиксирован ее нижний порог, равный 10%, при котором удельная мощность стабилизировалась на уровне нескольких mW/cm^2 .

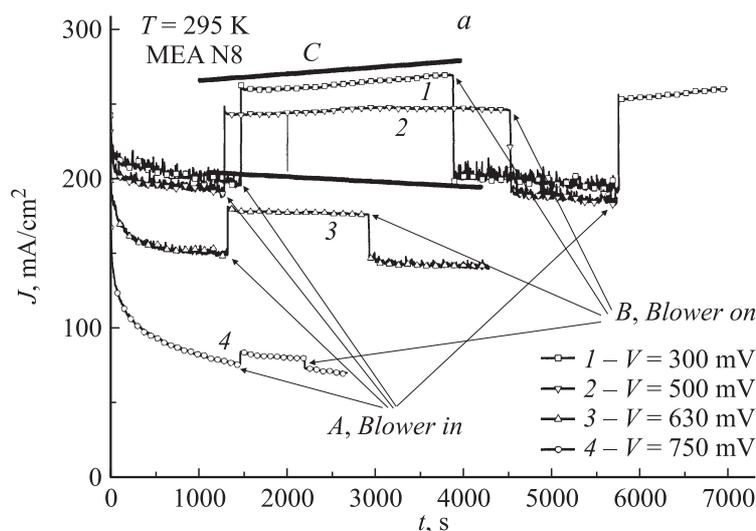


Рис. 3. Характеристики МЭБ N 8 при работе в ячейке с открытым катодом (рис. 1, *b*): влажность воздуха и водорода 60 и 5% соответственно; поток воздуха $25 \text{ sml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$; режим закрытого анода; продувка анодного пространства каждые 100 s по 1 s, $T = 295 \text{ K}$. *a* — временные зависимости плотности тока при различных выходных напряжениях и условий конвекции воздуха на катоде; 1, 2, 3, 4 — 300, 500, 630, 750 mV соответственно; A — дополнительный вентилятор включен; B — дополнительный вентилятор выключен; C — аппроксимация наклона кривой 1 при условии включенного дополнительного вентилятора. *b* — стационарные вольт-амперные характеристики МЭБ при наличии (кривая 2) и при отсутствии (кривая 1) дополнительного обдува катода.

Таким образом, именно водный массообмен в исследованных условиях в основном влияет на удельную мощность и стабильность работы топливного элемента.

С целью установления вклада внешнего транспорта кислорода к поверхности КС в кинетику электрохимического процесса в МЭБ исследовали функционирование ТЭ в условиях различной интенсивности конвекции воздуха на катодной стороне.

На рис. 3, *a* приведены временные зависимости плотности тока МЭБ N8 (ячейка, рис. 1, *b*) при различных условиях конвекции на катоде и различном выходном напряжении (V). Как видно, обдув катода при всех V приводит к скачку силы тока от 4% ($V = 750 \text{ mV}$) до 35%

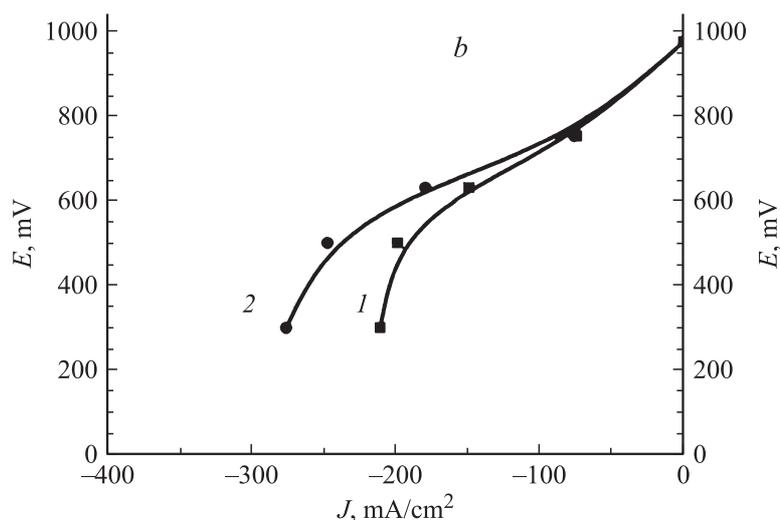


Рис. 3 (продолжение).

($V = 300 \text{ mV}$) и к изменению наклона кривой $j(t)$. При больших j (рис. 3, *a*, кривые 1, 2), и соответственно большем выделении воды, при обдуве величина j начинает даже возрастать (кривая *C* для $V = 300 \text{ mV}$). Это связано с тем, что при обдуве катода происходит не только улучшение снабжения КС кислородом, но и смещение водного баланса в связи с увеличением интенсивности испарения воды в результате добавочной конвекции воздуха. При меньших значениях j (рис. 3, *a*, кривые 3, 4) смещение водного баланса и ограничивающая роль внешней диффузии проявляются в меньшей степени.

На рис. 3, *b* приведены стационарные вольт-амперные характеристики МЭБ N8 при различных условиях конвекции на катоде, полученные на основе данных, приведенных на рис. 3, *a*. При напряжениях более 750 mV обе зависимости (с обдувом и без него) практически совпадают, и, таким образом, по крайней мере до величин плотности тока $\approx 100 \text{ mA/cm}^2$ отсутствуют внешние диффузионные ограничения в случае использования упрощенной конструкции ячейки (рис. 1, *a*). По мере роста плотности тока появляются ограничения, связанные с внешним транспортом воздуха. Образец N8 продемонстрировал возрастание удельной мощности при увеличении интенсивности конвекции

воздуха. При напряжении 500 мВ и естественной конвекции воздуха она составила 100 мВт/см², при обдуве катода — 125 мВт/см², а в режиме более интенсивной принудительной конвекции (ячейка, рис. 1, а) — 150 мВт/см². Однако при рабочих значениях выходного напряжения 500–600 мВ (КПД — 40–50%) даже в случае естественной конвекции воздуха удается достигнуть удельной мощности около 100 мВт/см² в стационарном режиме работы наших МЭБ. Эти значения стационарной удельной мощности не уступают значениям удельной мощности в выпускаемых ИЭ [1,2] при работе в режиме естественной конвекции воздуха.

Таким образом, показана возможность стационарной работы ИЭ простой конструкции на основе воздушно-водородных МЭБ с саморегулированием мощности на уровне 200–250 и 100 мВт/см² при работе в режиме принудительной и естественной конвекции воздуха соответственно, при КПД ~ 50% и загрузке платины в катодном КС ≈ 0.2 мг/см², что находится на уровне мировых достижений.

Определяющую роль в механизме стабилизации электрических характеристик ТЭ играет водный баланс. Механизм стабилизации заключается в функционировании ТЭ с положительным материальным балансом по воде, выведении ее в жидкую фазу в анодном пространстве с периодическим выбросом в атмосферу. Избыток воды обеспечивает сглаживание колебаний внешних условий.

Полученные удельные мощности при работе в стационарном режиме находятся на уровне мировых достижений, что дает возможность создания отечественных воздушно-водородных ИЭ, конкурентноспособных с зарубежными аналогами.

Работа выполнена при финансовой поддержке программ: „Стипендия президента РФ молодым ученым и аспирантам“, грант президента РФ НШ-3008.2012.2.

Авторы благодарят М.В. Горохова за изготовление части образцов МЭБ.

Список литературы

- [1] <http://www.horizonfuelcell.com>
- [2] <http://www.udomi.de/index.php?lang=e>

- [3] Глебова Н.В., Нечитайлов А.А., Гурин В.Н. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. В. 14. С. 32–38 (Glebova N.V., Nechitailov A.A., Gurin V.N. // Technical Physics Letters. 2011. V. 37. P. 661–663).
- [4] Глебова Н.В., Нечитайлов А.А. Способ изготовления каталитического материала для топливного элемента: Патент РФ № 2421849, приоритет от 07.12.2009 (Glebova N.V., Nechitailov A.A. A method of manufacturing catalytic material for fuel cells).
- [5] Глебова Н.В., Нечитайлов А.А., Томасов А.А., Терукова Е.Е., Филиппов А.К. Способ формирования каталитического слоя твердополимерного топливного элемента: Патент на изобретение № 2456717, приоритет от 19.04.2011 (Glebova N.V., Nechitailov A.A., Tomasov A.A., Terukova E.E., Filippov A.K. Method of forming catalytic layer of solid polymer fuel cell. RF Patent № 2456717, priority of 19.04.2011).
- [6] Горохов М.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Томасов А.А., Зеленина Н.К., Гуревич С.А. // Альтернативная энергетика и экология. 2008. № 10. С. 26–30 (Gorokhov M.V., Kozhevina V.M., Yavsin D.A., Tomasov A.A., Zelenina N.K., Gurevich S.A. // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology. 2008. N 10 (66)).
- [7] Zhang J. // PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers. Vancouver: Springer, 2008, 1137 p. ISBN 978–1–84800–935–6.
- [8] Забродский А.Г., Глебова Н.В., Нечитайлов А.А., Терукова Е.Е., Теруков Е.И., Томасов А.А., Зеленина Н.К. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 23. С. 98–105. (Zabrodskii A.G., Glebova N.V., Nechitailov A.A., Terukova E.E., Terukov E.I., Tomasov A.A., Zelenina N.K. // Technical Physics Letters. 2010. V. 36. N 12. P. 1112–1114).
- [9] Colinarita T., Chenua A., Didierjeana S., Lottina O., Besse S. // J. Power Sources. 2009. V. 190. P. 230–240.
- [10] Buie C.R., Posner J.D., Tibor Fabian, Cha S.-W., Kim D., Prinz F.B., Eaton J.K., Santiago J.G. // J. Power Sources. 2006. V. 161. P. 191–202.
- [11] Астрова Е.В., Андроников Д.А., Горохов М.В., Зеленина Н.К., Кожевин В.М., Теруков Е.И., Томасов А.А., Гуревич С.А. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 11. С. 1–9 (Astrova E.V., Andronikov D.A., Gorokhov M.V., Zelenina N.K., Kozhevina V.M., Terukov E.I., Tomasov A.A., Gurevich S.A. // Technical Physical Letter. 2010. V. 36. N 6. P. 489–492).