

УСТРОЙСТВА И ИЗДЕЛИЯ НА ОСНОВЕ
НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

УДК 544.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДВУХФАЗНОГО МАССООБМЕНА
В ГАЗОДИФфуЗИОННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ
ЭЛЕКТРОЛИЗНОЙ ЯЧЕЙКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНОЙ
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ МЕМБРАНЫ

© 2020 г. А. А. Калинин¹, С. А. Григорьев^{1,2,3,*}, Д. Г. Бессарабов³, К. Бузек⁴

¹ Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

² Национальный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, Россия

³ Центр водородной инфраструктуры, Северо-западный университет, Потchefструм, Южная Африка

⁴ Химико-технологический университет, Прага, Чехия

*E-mail: grigoriev_sa@nrcki.ru

Поступила в редакцию 11.06.2020 г.

После доработки 11.08.2020 г.

Принята к публикации 11.08.2020 г.

Реализован максимально строгий подход к математическому описанию процессов двухфазного переноса жидкой воды, водяного пара и неконденсирующихся газов (водорода и кислорода) в газодиффузионных электродах/коллекторах тока электролизеров воды на основе полимерной электролитической мембраны. Решение поставленной задачи позволило определить: различные режимы течения газо-жидкостных потоков и их влияние на рабочие характеристики электролизера; оптимальные параметры газодиффузионных электродов (толщину, пористость, проницаемость, угол смачивания) в зависимости от требуемого рабочего режима электролизера (плотности тока, температуры, давления); возможные причины некорректной работы электролизера.

DOI: 10.1134/S199272232003005X

ВВЕДЕНИЕ

Электролиз воды с полимерной электролитической мембраной (ПЭМ) на протяжении многих десятилетий используется для получения высококачественного водорода и кислорода в ряде отраслей промышленности, в энергетике и других областях [1], объем рынка электролизных газов увеличивается. В последние годы интерес к ПЭМ-электролизу значительно возрос в связи с развитием возобновляемой энергетики и ренессансом атомно-водородной энергетики, включая так называемые технологии Power-to-X (X = gas, heat, mobility и т.д.).

Несмотря на высокий уровень развития технологий ПЭМ-электролиза, существует ряд научных задач, решение которых позволит улучшить характеристики электролизеров. В частности, необходима оптимизация процессов массопереноса в газодиффузионных электродах (ГДЭ)/коллекторах тока, в особенности анодных, где имеют место встречные двухфазные потоки воды и кислорода, а также оптимизация мембранно-электродных блоков (МЭБ) в целом. Эффективным инструментом для решения этой задачи является математическое моделирование. Разработанные

к настоящему времени модели электролизных ячеек на основе ПЭМ не рассматривают процессы водно-газового масс-транспорта в ГДЭ и мембране [2–5]. Процессы транспорта учитываются косвенно следующим образом:

– с использованием диффузионного перенапряжения [2]. Расчет диффузионного перенапряжения проводился формально, исходя из уравнения Нернста, в котором учитывалась только концентрация кислорода (на аноде) и концентрация водорода (на катоде). С другой стороны, в анодном каталитическом слое (КС) скорость разложения воды определяется в основном концентрацией воды, а концентрация кислорода, растворенного в воде, на 2–3 порядка ниже. В [3] рассмотрено межфазное перенапряжение, которое по существу совпадает с диффузионным. Иногда диффузионное перенапряжение аппроксимируется эмпирической зависимостью, отличной от уравнения Нернста, исходя из экспериментальных данных [4, 5];

– обычно предполагается, что распределение влажности в мембране носит линейный характер. Это предположение некорректно, за исключением случая малых токов и тонких мембран, и при-

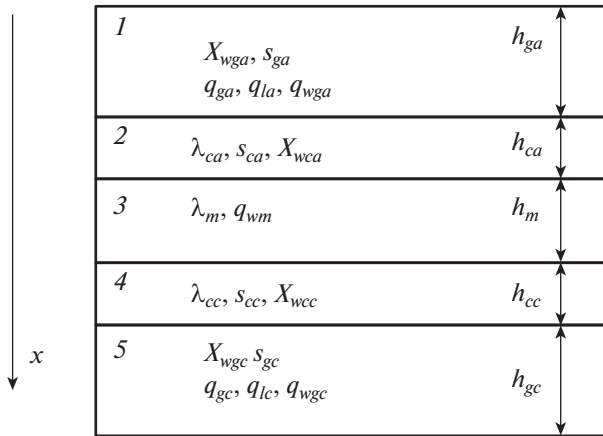


Рис. 1. Схематическое изображение ячейки электролизного элемента с ПЭМ: 1 – анодный ГДЭ, 2 – анодный КС, 3 – мембрана, 4, 5 – катодный КС и ГДЭ соответственно.

водит либо к завышению омических потерь в мембране при большей увлажненности со стороны анода, либо к их занижению в противоположном случае.

Недостаток эмпирического подхода заключается в том, что применение соответствующих моделей ограничено заданной конфигурацией электролизного элемента и небольшими вариациями рабочих условий.

В [6, 7] была предпринята попытка учета двухфазного массопереноса в ГДЭ электролизера. Модель массопереноса применялась к электролизерам высокого давления, поэтому была упрощена за счет пренебрежения потерями давления в жидкой фазе. В случае электролизеров низкого и среднего давления такой подход не применим.

Таким образом, в настоящее время не существует корректного и адекватного подхода к моделированию массообмена в электролизерах воды с ПЭМ. В рамках данной работы реализован максимально строгий подход к математическому описанию процессов двухфазного переноса жидкой воды, водяного пара и неконденсирующихся газов (водорода и кислорода).

МОДЕЛЬ ПЕРЕНОСА МАССЫ В ЭЛЕКТРОЛИЗНОМ ЭЛЕМЕНТЕ

В процессе электролиза в КС выделяются неконденсирующиеся газы (в катодном слое – водород, в анодном – кислород). При этом, как правило, вода подается к внешней стороне анодного ГДЭ и в дальнейшем попадает на анодный ГДЭ, а некоторая доля воды за счет транспорта через мембрану попадает в катодный ГДЭ. Таким образом, в анодном ГДЭ происходит встречный транспорт жидкой воды и газообразного кисло-

рода. Транспорт такого типа может быть обеспечен только в гидрофильной среде. В катодном ГДЭ направления транспорта воды и водорода совпадают.

На рис. 1 приведена используемая для расчетов схема модельной электролизной ячейки, которая включает в себя элементы МЭБ (мембрана с КС) и два ГДЭ. На рисунке также указаны параметры двухфазной среды (насыщенность s , влажность X_w и влагоемкость полимерного электролита λ); обозначения определяющих потоков, характеризующих масс-транспорт двухфазной среды (поток газовой фазы q_g , поток жидкой фазы q_l , поток воды в газовой фазе q_{wg} и поток воды через мембрану q_{wm}); размеры основных компонентов модельной электролизной ячейки; направление оси x , координата $x = 0$ соответствует внешней границе анодного ГДЭ.

Ниже приведены относительные значения потоков масс в ГДЭ q , которые определяются исходя из значений потока Q следующим образом:

$$Q = \frac{i}{F} q,$$

где i – плотность тока, F – постоянная Фарадея.

Потоки основных компонентов двухфазной смеси через анодный ГДЭ:

$$q_o = -\frac{1}{4} - \text{поток кислорода, } q_{wa} = \frac{1}{2} + q_{wm} - \text{поток воды, } q_{ga} = \frac{q_o}{1 - \tau_a} - \text{поток газовой фазы, } q_{la} = \frac{1}{2} + q_{wm} - q_{wa} - \text{поток жидкой воды, } q_a = \frac{1}{4} + q_{wm} - \text{полный поток.}$$

Потоки основных компонентов двухфазной смеси через катодный ГДЭ:

$$q_H = \frac{1}{2} - \text{поток водорода, } q_{wc} = q_{wm} - \text{поток воды, } q_{gc} = \frac{q_H}{1 - \tau_c} - \text{поток газовой фазы, } q_{lc} = q_{wm} - \frac{q_H \tau_c}{1 - \tau_c} - \text{поток жидкой фазы, } q_c = \frac{1}{2} + q_{wm} - \text{полный поток.}$$

Величина τ определяется как отношение давления насыщенного пара P_s к давлению газа P ,

$$\tau = \frac{P_s}{P}. \text{ Величина } q_{wm} - \text{ относительная величина потока воды через мембрану.}$$

В каждом из пяти слоев модельной электролизной ячейки (рис. 1) определяются уравнения масс-транспорта в соответствии с характером процессов переноса:

– для анодного и катодного ГДЭ (области 1 и 5, рис. 1) определяются уравнения, описывающие двухфазный перенос;

– в КС (области 2 и 4, рис. 1) уравнения транспорта не рассматриваются, однако на границе с ГДЭ учитывается условие непрерывности капиллярного давления;

– в мембране (область 3, рис. 1) процесс транспорта воды описывается уравнением диффузии с учетом электроосмотического переноса.

Для однозначного совместного решения транспортных уравнений во всех слоях модельной электролизной ячейки необходимо задать условия на внешних границах ГДЭ.

В дальнейшем предполагается анодная подача воды с таким расходом, что, приближенно, можно считать на внешней границе анодного ГДЭ $s_{ag}(x = 0) = 1$. Это предположение не ограничивает общности задачи, как показывают дальнейшие результаты расчетов.

Корректная постановка задачи требует задания условия на внешней границе катодного ГДЭ. Однако практически определить такое условие сложно, поскольку общий поток массы направлен в сторону его внешней границы. В этом случае условия на внешней границе катодного ГДЭ определяются способом вывода водорода и воды (газ-лифт, поток воды и т.д.), который очень сложно описать математически.

В данной работе предполагается, что вывод газов и воды организован наиболее оптимальным способом, т.е. напряжение на электролизном элементе минимально при фиксированном токе. При расчетах поток воды через мембрану q_{wm} известен и соответствует минимальному значению напряжения на электролизной ячейке U_{el} .

При наличии жидкой воды для двухкомпонентной газовой фазы концентрации водяного пара и неконденсирующегося газа (водород или кислород) строго определены, поскольку водяной пар насыщен. В этом случае уравнение диффузии игнорируется. В целом транспорт проходит за счет наличия градиента капиллярного давления P_c .

Исходные уравнения для определения насыщенности s в ГДЭ получаются из уравнения сохранения момента (1) и уравнения сохранения полной массы (2):

$$C_l v_l + C_g v_g = Q_0 \tag{1}$$

$$\frac{dP_c}{ds} \frac{ds}{dx} = \Psi_g v_g - \Psi_l v_l, \tag{2}$$

где Ψ_l, Ψ_g – коэффициенты сопротивления для жидкой и газовой фазы соответственно, v – скорости фаз.

Далее уравнения для двухфазного транспорта выводятся на основании результатов [8, 9]. Фазо-

вые коэффициенты сопротивления выражаются следующим образом:

$$\Psi_g = \frac{K}{\mu_g} (1 - s)^3 \Psi_l = \frac{K}{\mu_l} s^3, \tag{3}$$

где K – коэффициент проницаемости ГДЭ, μ_l, μ_g – вязкость жидкой воды и газа.

Рассматривая уравнения (1) и (2) как систему из двух линейных алгебраических уравнений относительно потока газа $Q_g = C_g v_g$ и потока жидкой воды $Q_l = C_l v_l$, можно получить с использованием относительных значений потоков q .

Раскрывая значения коэффициентов сопротивления Ψ_g и Ψ_l и капиллярного давления, обозначая $\beta_c = \frac{C_g}{C_l} \beta_\mu = \frac{\mu_g}{\mu_l}$, получим

$$q_l = q_0 \frac{\beta_\mu s^3}{\beta_c (1 - s)^3 + \beta_\mu s^3} - \frac{F C_g}{i \mu_l \beta_c (1 - s)^3 + \beta_\mu s^3} \sqrt{\epsilon K} \gamma_c \cos \theta_c \frac{dF_c}{ds} \frac{ds}{dx}, \tag{4}$$

где γ_c – коэффициент поверхностного натяжения воды, F_c – функция Леверетта [8].

При определенных условиях в процессе решения уравнения (4) может быть получено $s = 0$ при $x = x^*$. Эта ситуация связана с исчезновением жидкой фазы. В этом случае необходимо использование уравнения Стефана–Максвелла для двухкомпонентной газовой среды:

$$C_g \frac{dC_w}{dx} = \frac{i}{F} \frac{C_w q_0 - C_g q_w}{D_w}, \tag{5}$$

где D_w – коэффициенты взаимной диффузии водяного пара и водорода в катодном ГДЭ либо водяного пара и кислорода в анодном ГДЭ.

Граничное условие для уравнения (5):

$$x = x^* \quad C_w = C_{ws}. \tag{5a}$$

С использованием величин влажности $X_w = C_w / C_{ws}$, относительных величин потоков q решение уравнения (5) может быть выражено следующим образом:

$$X_w = \frac{q_w}{\tau q_0} + \left(1 - \frac{q_w}{\tau q_0}\right) \exp \left[\frac{i}{F} \frac{q_0}{D_w} (x - x^*) \right]. \tag{6}$$

Стационарное распределение концентрации воды в мембране описывается уравнением диффузии, которое согласно принятым предположениям преобразуется в дифференциальное уравнение первого порядка:

$$-D_{mw}(\lambda) C_{wm} \frac{d\lambda}{dx} + n_{p0} \frac{i}{F} \frac{\lambda}{\lambda_{maxl}} = \frac{i}{F} q_{wm}, \tag{7}$$

где $C_{wm} = \frac{\rho_{mdry}}{M_{mdry}}$ – эффективная плотность воды в мембране при $\lambda = 1$, ρ_{mdry} – плотность сухой мембраны, M_{mdry} – эквивалентная масса сухой мембраны.

Данное уравнение несколько в другой форме использовалось в [6, 7].

В данной работе предполагается наличие только одного граничного условия со стороны анода:

$$x = 0 \quad \lambda = \lambda_a \quad (8)$$

Поток воды через мембрану q_{wm} считается известным.

Общее решение уравнения (7) с граничным условием (8):

$$\frac{FC_{wm}\lambda_{max}l}{n_{p0}i} x = \int_{\lambda_a}^{\lambda} \frac{D_{wm}(\lambda)}{\lambda_0 - \lambda} d\lambda, \quad (9)$$

$$\lambda_0 = \frac{\lambda_{max}l}{n_{p0}} q_{wm}.$$

Полное сопротивление мембраны току протонов R_{mem} может быть вычислено следующим образом:

$$R_{mem} = \frac{\lambda_{max}l}{\lambda_0\sigma_0} \left[h_m - \frac{iC_{wm}\lambda_{max}l}{Fn_{p0}} \int_{\lambda_a}^{\lambda_c} D_{wm}(\lambda) \frac{d\lambda}{\lambda} \right]. \quad (10)$$

На границе ГДЭ–КС выполняется условие непрерывности капиллярного давления. Если $s_{gac} = s_{ga}(h_{ga})$ и $s_{gcc} = s_{gc}(h_{gc})$ – насыщенность соответственно анодного и катодного ГДЭ на границе с КС, то при $x = 0$ и $x = h_{ga} + h_m$ выполняется условие сшивки:

$$x = 0 \quad \frac{F_c(s_{gac})}{F_c(s_{ca})} = \sqrt{\frac{K_{ca} \cos(\theta_{ca})}{K_{ga} \cos(\theta_{ga})}}, \quad (11a)$$

$$x = (h_{ga} + h_m) \quad \frac{F_c(s_{gcc})}{F_c(s_{cc})} = \sqrt{\frac{K_{cc} \cos(\theta_{cc})}{K_{gc} \cos(\theta_{gc})}}. \quad (11b)$$

Уравнения (11a) и (11b) определяют увлажнение полимерного электролита в составе КС и мембраны на ее границах.

Методика расчета напряжения приведена ниже. Целью расчетов является определение напряжения на электролизной ячейке в зависимости от плотности тока и потока воды через мембрану.

Процессы переноса протонов и распределение потенциалов в КС описываются методом, представленным в [10]. С учетом предположения, что процессы масс-транспорта не существенны и потери потенциала за счет тока электронов прене-

брежимо малы, постановка задачи для потенциала в КС представляется следующим образом:

$$\frac{d^2\eta_c}{dx^2} + \rho_{pc}i_{exv}(\eta_c) = 0, \quad (12)$$

где η_c – перенапряжение в КС, ρ_{pc} – удельное сопротивление КС току протонов, i_{exv} – плотность тока обмена (на единицу объема).

В катодном КС электролизного элемента

$$\eta_c = \varepsilon_{revc} + \varphi_p, \quad (13a)$$

в анодном КС

$$\eta_a = \varepsilon_{reva} + U_{el} - \varphi_p, \quad (13b)$$

где ε_{revc} , ε_{reva} – обратимые потенциалы соответственно для катодной и анодной реакции, $\varepsilon_{rev} = \varepsilon_{revc} + \varepsilon_{reva}$ – обратимый потенциал для реакции разложения воды.

Для определения граничных условий для уравнения (12) используется очевидный факт, что на границе КС с ГДЭ ток протонов отсутствует, а на границе совпадает с полным током i , который считается заданным.

Граничные условия для катода: на границе с ГДЭ

$$\frac{d\varphi_{pc}}{dx} = 0; \text{ на границе с мембраной } -\frac{1}{\rho_{pc}} \frac{d\varphi_{pc}}{dx} = i.$$

Граничные условия для анода: на границе с ГДЭ

$$\frac{d\varphi_{pa}}{dx} = 0; \text{ на границе с мембраной } -\frac{1}{\rho_{pa}} \frac{d\varphi_{pa}}{dx} = i.$$

Для определения напряжения на электролизной ячейке используется условие сшивки: $\varphi_{pa}(h_{ca}) = \varphi_{pc}(0) + iR_{mem}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электрокаталитические свойства наноструктурных электрокатализаторов на основе Ir и Pt в отношении реакций выделения кислорода и водорода:

Ir/TiN ($O_2\uparrow$) $\eta < 380$ мВ $\alpha = 1$ $i_{ex} = 6.8 \times 10^{-8}$ А/мг Ir [11],

Ir/TiN ($O_2\uparrow$) $\eta > 380$ мВ $\alpha = 0.5$ $i_{ex} = 4.39 \times 10^{-4}$ А/мг Ir [11],

Pt/C ($H_2\uparrow$) $\eta < 1$ В $\alpha = 0.5$ $i_{ex} = 100$ А/мг Ir [12],

где η – перенапряжение, α – коэффициент обмена, i_{ex} – удельный ток обмена.

Параметры ПЭМ взяты из [13]: γ – проводимость [См м⁻¹], $\gamma = 0.514\lambda \exp[1268(1/303 - 1/t + 273)]$.

Изопиестическая кривая адсорбции воды в ПЭМ [14]: $\lambda = F_\lambda(X_w) = 3.0X_w^{0.2} + 11.0X_w^3$.

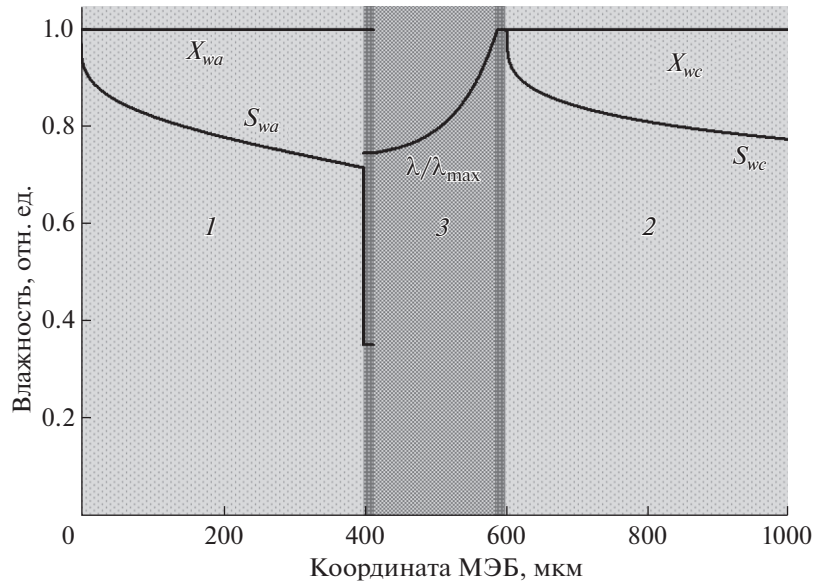


Рис. 2. Распределение насыщенности и влажности в анодном и катодном ГДЭ (зоны 1 и 2), анодном и катодном КС и мембране (зона 3). Относительный поток воды через мембрану $q_w = 3.62$, напряжение на электролизной ячейке 1.697 В при плотности тока 1 А/см².

Коэффициент диффузии рассчитывается исходя из выбранной изопиестической кривой [15]:

$$D_{mw} = D \{ \exp[2416 \cdot (1/303 - 1/t + 273)] \} \times \lambda \frac{1}{0.6a^{-0.8} + 44a^2},$$

$$D = \begin{cases} 7.75 \times 10^{-11} \lambda - 9.5 \times 10^{-11} & 1.23 \leq \lambda \leq 6 \\ 2.5625 \times 10^{-11} \lambda + 2.1625 \times 10^{-10} & 6 \leq \lambda \leq 22 \end{cases}$$

Содержание влаги в ПЭМ в равновесии с пористой средой при насыщенности $1 > s > 0$: $\lambda = \lambda_{g \max} + (\lambda_{l \max} - \lambda_{g \max}) s$, $\lambda_{g \max} = 14$, $\lambda_{l \max} = 23$.

Коэффициент электроосмотического переноса [15–17]:

$$n_p = n_{p0} \frac{\lambda}{\lambda_{\max l}} = (0.00134T + 0.03) \frac{\lambda}{\lambda_{\max l}}$$

Капиллярное давление в пористой среде:

$$P_c = \gamma \cos \Theta_c \left(\frac{\varepsilon}{K} \right)^{1/2} F_c(s),$$

где γ – коэффициент поверхностного натяжения; $F_c(s)$ – функция Лаверетта (Leverett) для гидрофильных сред [8]:

$$F_c(s) = 1.417(1 - s) - 2.12(1 - s)^2 + 1.263(1 - s)^3.$$

Параметры КС: толщина КС h_c : $h_c = \left\{ \frac{m_{act}}{X_{act}} \left[\frac{X_{act}}{\rho_{act}} + \frac{(1 - X_{act})}{\rho_s} \right] \right\}$, где m_{act} – удельная масса активного металла в КС, X_{act} – доля активного металла в катализаторе, ρ_{act} – плотность активно-

го металла. Пористость полимерной подсистемы

ε_p КС: $1 - \varepsilon_p = (1 - \varepsilon_0) \frac{X_p m_{act}}{h_c \rho_p} \frac{1 - X_{act}}{X_{act}}$, ρ_p – плотность полимерного электролита.

Плотность тока обмена i_{ex} [А/м³]: $i_{ex} = i_{0ex} \frac{m_{act}}{h_c}$, i_{0ex} – ток обмена, рассчитанный на единицу массы активного компонента КС [А/кг].

Удельное сопротивление протонпроводящей подсистемы КС ρ_p [Ω м]: $\rho_p = \frac{\rho_{p0}}{(1 - \varepsilon_p)^{1.5}}$, ρ_{p0} – эффективное удельное сопротивление полимерного электролита.

Параметры модельной электролизной ячейки по умолчанию: давление $P = 0.1$ МПа, температура $t = 80^\circ\text{C}$.

Параметры ГДЭ: толщина – $h_g = 0.4$ мм, пористость – $\varepsilon_g = 0.25$, проницаемость – $K_g = 4 \times 10^{-14}$ м², угол смачивания – $\theta_g = 70^\circ$, удельное содержание платины и иридия $m_{Pt} = m_{Ir} = 1$ мг/см², пористость – $\varepsilon_{cc} = 0.4$, проницаемость – $K_{cc} = 2 \times 10^{-14}$ м², контактный угол – $\theta_c = 76^\circ$, массовая доля платины и иридия в катализаторе – $X_{Pt} = X_{Ir} = 0.4$, объемная доля полимерного электролита в КС – $X_p = 0.2$, толщина мембраны – $h_m = 175$ мкм.

При использовании физико-химической модели транспорта воды в ГДЭ, мембране и приведенных выше значениях входных параметров была проведена серия расчетов водно-газового режима модели электролизного элемента. Целью

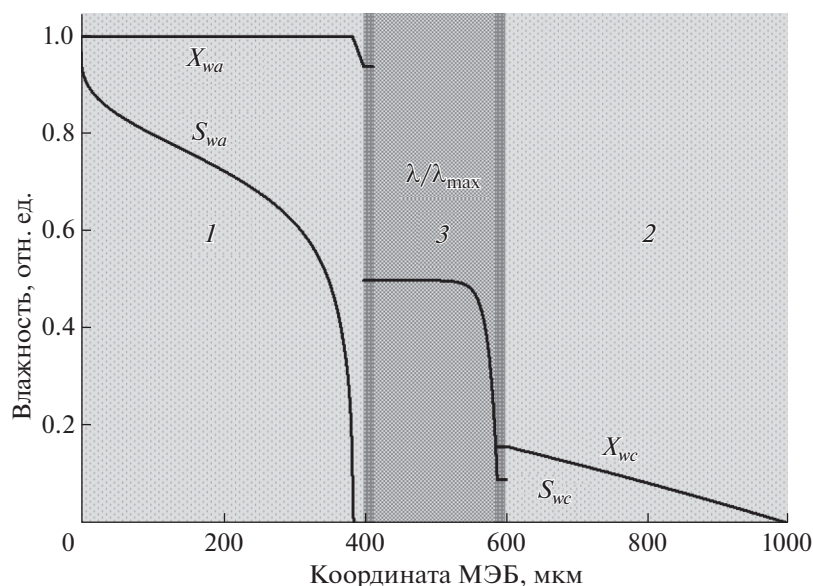


Рис. 3. Распределение насыщенности и влажности в анодном и катодном ГДЭ (зоны 1 и 2), анодном и катодном КС и мембране (зона 3). Относительный поток воды через мембрану $q_w = 0.32$, напряжение на электролизной ячейке 3.241 В при плотности тока 5 А/см^2 .

расчетов являлось численное исследование характера влияния транспорта воды на электрические характеристики электролизного элемента. Расчет проводили на основе модифицированных компьютерных программ, зарегистрированных в Роспатенте [18, 19].

На рис. 2 показан пример распределения насыщенности и влажности на анодном и катодном ГДЭ, КС и мембране. При плотности тока 1 А/см^2 жидкая вода присутствует во всех слоях, обеспечивая хорошую увлажненность ПЭМ в КС и мембране. Минимум напряжения на ячейке составляет $U_{el} = 1.697 \text{ В}$. Такое напряжение достигается при относительном потоке воды через мембрану $q_{wm} = 3.316$, при этом содержание воды в мембране со стороны катода имеет максимальное значение. На границе ГДЭ–КС наблюдается разрыв в значении насыщенности s , связанный с требованием равенства капиллярного давления на границе раздела ГДЭ–КС.

На рис. 3 показано аналогичное распределение влажности при значительно более высокой плотности тока 5 А/см^2 . При такой нагрузке анодный ГДЭ уже не может обеспечивать полноценный двухфазный транспорт воды. В результате анодный КС и часть ГДЭ не содержат жидкой фазы, и транспорт воды реализуется за счет диффузии в газовой фазе. Транспорт воды в катодном ГДЭ также реализуется в газовой фазе. В результате увлажнение ПЭМ незначительно, омические потери велики. Оптимальный относительный поток воды через мембрану $q_{wm} = 0.32$, напряжение на электролизной ячейке 3.241 В.

Результаты расчета оптимального относительного потока воды через мембрану в зависимости

от плотности тока приведены на рис. 4. Из результатов расчета следует, что хорошее увлажнение ПЭМ наблюдается до плотности тока около 3 А/см^2 . При этом оптимальное значение q_{wm} соответствует $s = 1$ в катодном КС. При плотности тока менее 0.5 А/см^2 наблюдается “сверхувлажнение”, т.е. насыщенность близка к единице. В промежуточном случае $2.7 < i < 4.75 \text{ А/см}^2$ анодный КС сухой, но при влажности, близкой к единице, анодный ГДЭ везде содержит жидкую воду.

Приведенные выше рассуждения подтверждаются зависимостями, показанными на рис. 5, на котором приведены потери напряжения в различ-

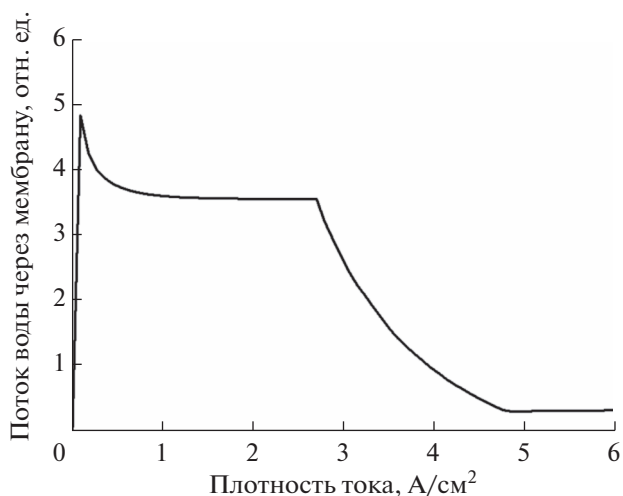


Рис. 4. Зависимость оптимального значения относительной величины потока воды q_{wm} через мембрану модельной электролизной ячейки от плотности тока.

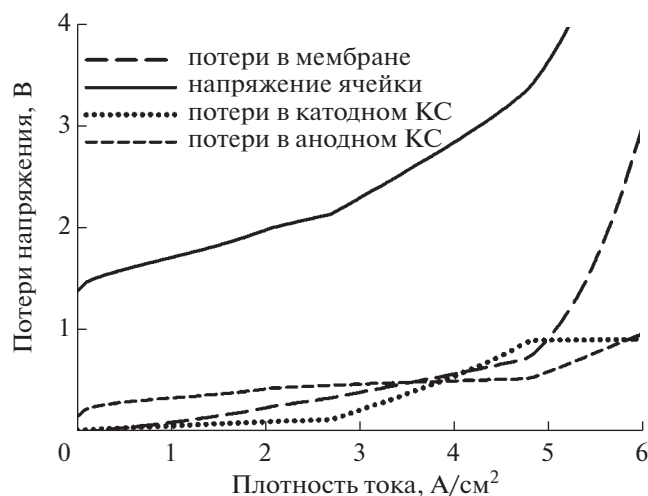


Рис. 5. Зависимость потерь потенциала в компонентах МЭБ модельной электролизной ячейки от плотности тока при оптимальном значении потока воды через мембрану.

ных компонентах МЭБ электролизной ячейки — мембране, КС. Все ранее выделенные области значений плотности тока явно видны на зависимостях на рис. 5, в них наблюдаются скачкообразные изменения производной потерь напряжения по току.

На рис. 6 представлены результаты исследования влияния температуры и давления на вольт-амперные характеристики (ВАХ) модельной

электролизной ячейки. Для температурной зависимости и токов менее 2 А/см^2 особенности переноса массы не проявляются и ВАХ определяются только возрастанием проводимости ПЭМ при увеличении температуры. При больших нагрузках проявляются особенности, связанные с увеличением плотности насыщенного водяного пара. В анодном ГДЭ увеличивается поток воды, привязанный к потоку кислорода. Соответственно, увеличивается поток воды в сторону КС. Это приводит к осушению КС и ухудшению ВАХ. В результате при максимальных плотностях тока оптимальными становятся температуры в интервале $60\text{--}70^\circ\text{C}$.

Анализ зависимости ВАХ от давления приводит к выводу о том, что особенности, связанные с транспортом воды, существенны только для давлений ниже 2 ата. Это связано с тем, что относительный объем газовой фазы уменьшается с увеличением давления, и величина насыщенности растет. С другой стороны, при использовании электролизеров высокого давления с большой активной площадью проблемы с транспортом воды могут возникать в связи с неоднородностью потоков воды.

На рис. 7 приведены результаты исследования влияния толщины и пористости ГДЭ на ВАХ модельного электролизного элемента. Анализ ВАХ при различной толщине ГДЭ позволяет полагать, что для плотности тока менее 1 А/см^2 толщина ГДЭ (в пределах от 0.2 до 0.8 мм) не влияет на ВАХ. Аналогично это справедливо для пористо-

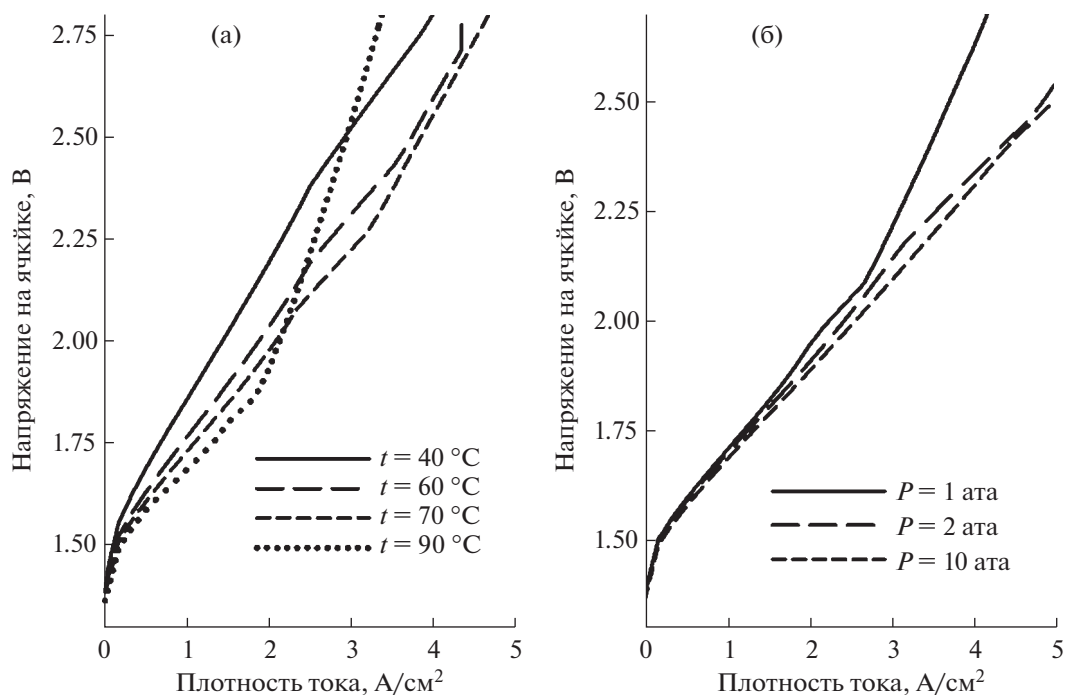


Рис. 6. ВАХ модельной электролизной ячейки при различной температуре (а) и при различном давлении (б).

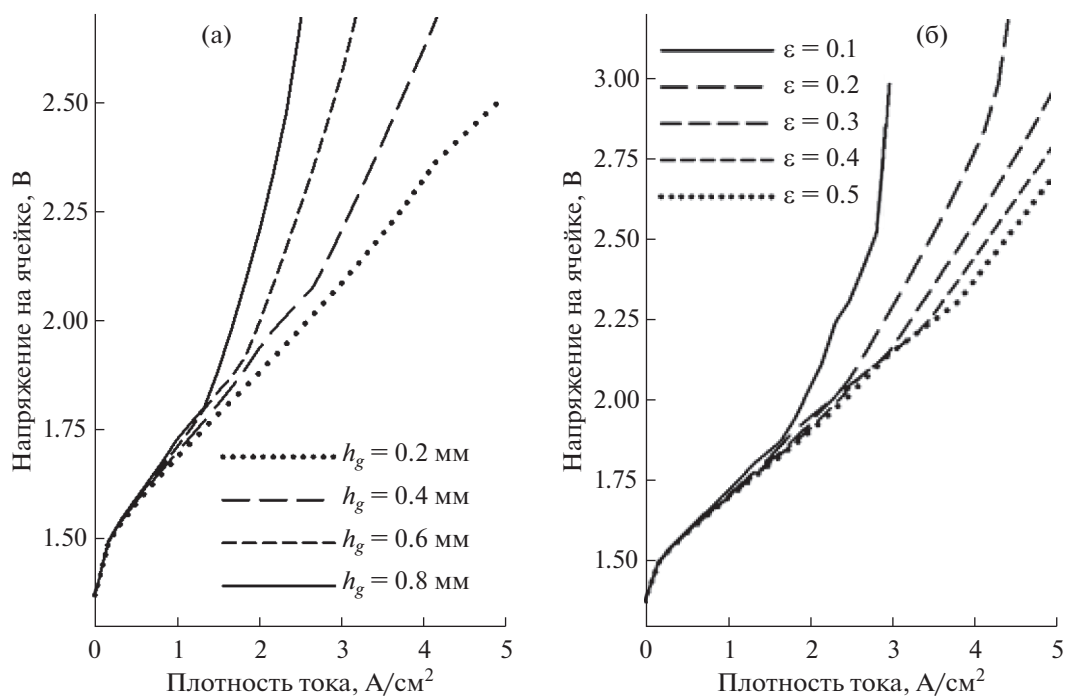


Рис. 7. ВАХ модельной электролизной ячейки при различной толщине ГДЭ (а) и при различной толщине мембраны (б).

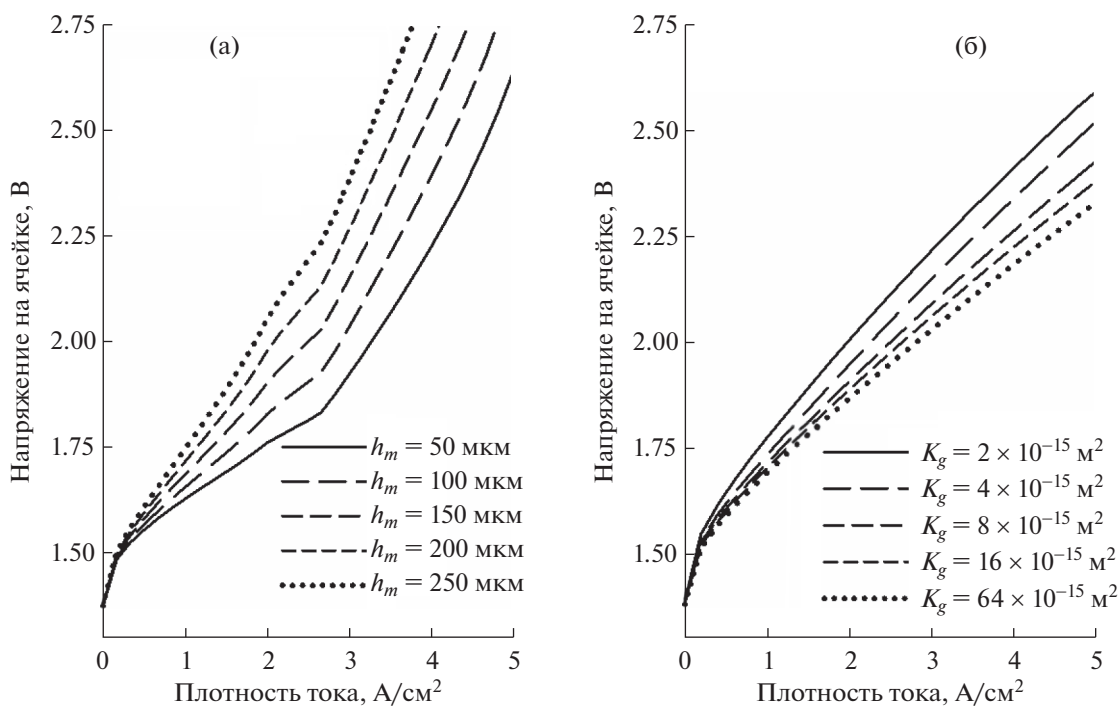


Рис. 8. ВАХ модельной электролизной ячейки при различной пористости ГДЭ (а) и при различной проницаемости (б).

сти ГДЭ в пределах от 0.1 до 0.5. Согласно современным требованиям к электролизерам используемая плотность тока должна быть не менее $3 A/cm^2$. Для гарантии того, чтобы потери, связанные с транспортом воды, не имели значения при такой плотности тока, необходимо использова-

ние ГДЭ с толщиной 0.2–0.3 мм и пористостью не менее 0.3.

На рис. 8 приведены результаты исследования влияния толщины мембраны и проницаемости ГДЭ на вольт-амперные характеристики модельного электролизного элемента. При больших то-

ках (более 3 А/см²) напряжение на модельной ячейке растет линейно с ростом тока, поскольку омические потери на мембране вносят существенный вклад в общие потери потенциала (рис. 5). Очевидно также, что увеличение проницаемости ГДЭ приводит к существенному улучшению ВАХ модельного электролизного элемента за счет лучшего увлажнения полимерного электролита в составе каталитических слоев и мембраны. Однако следует иметь в виду, что увеличение проницаемости ГДЭ приводит к снижению прочности ГДЭ. Исходя из данных, приведенных на рис. 8б, можно заключить, что увеличение газопроницаемости ГДЭ выше $1-2 \times 10^{-14}$ м² не приводит к существенному улучшению характеристик электролизной ячейки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена физико-химическая модель двухфазного транспорта воды в ГДЭ и мембране, основанная на моделях транспорта воды в пористых средах и представлениях о механизме совместного транспорта воды и протонов в полимерной электролитической мембране. На основе зарегистрированных в Роспатенте программ для ЭВМ, модифицированных для решения конкретных задач, проведен цикл расчетов с целью изучения влияния рабочих условий и параметров компонентов МЭБ электролизной ячейки на основе ПЭМ на ее эффективность.

Решение поставленной задачи позволило определить: различные режимы течения газожидкостных потоков и их влияние на рабочие характеристики электролизера; оптимальные параметры ГДЭ (толщину, пористость, проницаемость, угол смачивания) в зависимости от требуемого рабочего режима электролизера (плотности тока, температуры, давления); возможные причины некорректной работы электролизера.

В частности, из результатов расчетов следует, что в процессе работы электролизной ячейки требуется высокое влагосодержание полимерной электролитической мембраны обеспечивается при плотностях тока до ~ 3 А/см², что является целевым показателем для современных электролизеров.

При этом для практических применений показана необходимость использования давлений выше 2 ата, что позволяет в значительной степени избежать ограничений, связанных с транспортом воды. Определены пределы параметров ГДЭ, необходимые для достижения значений удельной мощности и эффективности, которые предъявляются в настоящее время к электролизерам воды. Показано, что для исключения потерь, связанных с транспортом воды при плотностях тока 3 А/см² и более, необходимо использование ГДЭ толщи-

ной 0.2–0.3 мм и пористостью не менее 0.3. Оптимальный интервал рабочих температур составляет 60–70°С.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-58-26022) и Чешского научного фонда (проект № 20-06422J).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grigoriev S.A., Fateev V.N., Bessarabov D.G., Millet P. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2020. V. 45. P. 26036. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.109>
2. Marangio F., Santarelli M., Cali M. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. V. 34. P. 1143.
3. Choi P., Bessarabov D.G., Datta R. // *Solid State Ionics*. 2004. V. 175. P. 535.
4. Zhang H., Su S., Lin G., Chen J. // *Int. J. Electrochem. Sci*. 2012. V. 7. P. 4143.
5. Nieminen J., Dincer I., Naterer G. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. V. 35. P. 10842.
6. Grigoriev S.A., Kalinnikov A.A., Millet P. et al. // *J. Appl. Electrochem*. 2010. V. 40. № 5. P. 921.
7. Grigor'ev S.A., Khaliullin M.M., Kuleshov N.V., Fateev V.N. // *Russian J. Electrochem*. 2001. V. 37. № 8. P. 819.
8. Pasaogullari U., Wang C.-Y. // *Electrochim. Acta*. 2004. V. 49. P. 4359.
9. Carman P.C. // *Trans. Inst. Chem. Eng*. 1937. V. 15. P. 150.
10. Grigoriev S.A., Kalinnikov A.A. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. V. 42(3). P. 1590.
11. Fuentes R.E., Colon-Mercado H.R., Martinez-Rodriguez M.J. // *J. Electrochem. Soc*. 2014. V. 161 (1). P. F77.
12. Neyerlin K.C., Gu W., Jorne J., Gasteiger H.A. // *J. Electrochem. Soc*. 2007. V. 154. P. B631.
13. Springer T.E., Zawodzinski T.A., Gottesfeld S. // *J. Electrochem. Soc*. 1991. V. 138. № 8. P. 2334.
14. Eikerling M.H., Berg P. // *Soft Matter*. 2011. V. 7. P. 5976.
15. Zawodzinski T.Z., Derouin C., Radzinski S. et al. // *J. Electrochem. Soc*. 1993. V. 140. P. 1041.
16. Onda K., Murakami T., Hikosaka T. et al. // *J. Electrochem. Soc*. 2002. V. 149. P. A1069.
17. Kalinnikov A.A., Grigoriev S.A., Bessarabov D.G. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44 (16). P. 7889.
18. Калинин А.А., Григорьев С.А. Программа для ЭВМ “1d программа для изучения влияния и оптимизации содержания иридия и платины в КС электролизера elcatell1d”. Свидетельство о регистрации № 2017611484 от 03.02.2017.
19. Калинин А.А., Григорьев С.А. Программа для ЭВМ “Интерактивная 1d программа для расчета базовых характеристик твердополимерного электролизера высокого давления Elcompar1d”. Свидетельство о регистрации № 2015616314 от 05.06.2015.