

УДК 541.136

О ВОЗМОЖНОСТИ СНИЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ В КИСЛОРОДНО-ВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

А.С. Швецов

Уральский электрохимический комбинат, Новоуральск, Россия

Поступила в редакцию 20.11.05 г.

В режиме генерации электрического тока напряжение химических источников тока снижается вследствие возникновения поляризации, в частности концентрационной, вызванной изменением концентрации электролита в электродах. В кислородно-водородных топливных элементах имеется возможность снижения концентрационной поляризации путем создания диффузионного потока воды через электролит, при этом достигается объединение работы двух типов электрохимических элементов, собственно топливного элемента и концентрационного. В топливных элементах с катионообменными мембранами увлажнение водорода позволяет одновременно предотвратить осушение элемента и повысить напряжение за счет снижения концентрационных потерь в электролите.

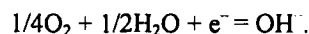
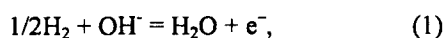
When a chemical power source is in current generation mode its voltage decreases because of polarization, in particular because of concentration polarization, caused by electrodes electrolyte concentration change. It is possible to decrease the concentration polarization in oxyhydrogen fuel cells by means of water diffusion flow running through the electrolyte; in this case two types of electrochemical cells – the fuel cell itself and the concentration cell – operate jointly. Hydrogen humidification in cation-exchange membrane fuel cells allows both to prevent the membrane from drying and to increase the voltage through concentration loss reduction in electrolyte.

ВВЕДЕНИЕ

При включении токовой нагрузки в электрохимических элементах возникают поляризационные явления, вызванные кинетическими процессами в электродах, изменением концентрации электролита, возникновением диффузионных потоков реагентов и продуктов реакции в электролите и активной массе электродов, а также вследствие омического сопротивления при прохождении электрического тока через элемент. Вследствие поляризации напряжение элемента снижается. Поляризационные потери в электролите вызваны разностью концентрации в электродах и его омическим сопротивлением. В кислородно-водородных топливных элементах концентрационная поляризация может быть уменьшена за счет выравнивания концентрации в электролите путем подачи водяного пара к одному из электродов и организации диффузионного потока воды через электролит к другому электроду. Повышение рабочего напряжения достигается благодаря объединению в одной конструкции двух видов электрохимических элементов – топливного элемента (ТЭ) и концентрационного.

ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ СО ЩЕЛОЧНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Рассмотрим вначале процессы токообразования в щелочном кислородно-водородном топливном элементе (рис.1). Токообразующие процессы в топливном элементе описываются следующими электродными реакциями:



Электродные потенциалы на основании (1) выражаются в виде соотношений

$$\varphi_{\text{В}} = \varphi_{\text{В}}^0 - \frac{RT}{F} \ln(P_{\text{В}}^2 \cdot a_{\text{OH}^-}^I), \quad (2)$$

$$\varphi_{\text{К}} = \varphi_{\text{К}}^0 + \frac{RT}{F} \ln(P_{\text{К}}^4 / a_{\text{OH}^-}^{\text{II}}),$$

где $\varphi_{\text{В}}^0 = -0.828$ В, $\varphi_{\text{К}}^0 = 0.401$ В – стандартные потенциалы водородного и кислородного электродов;

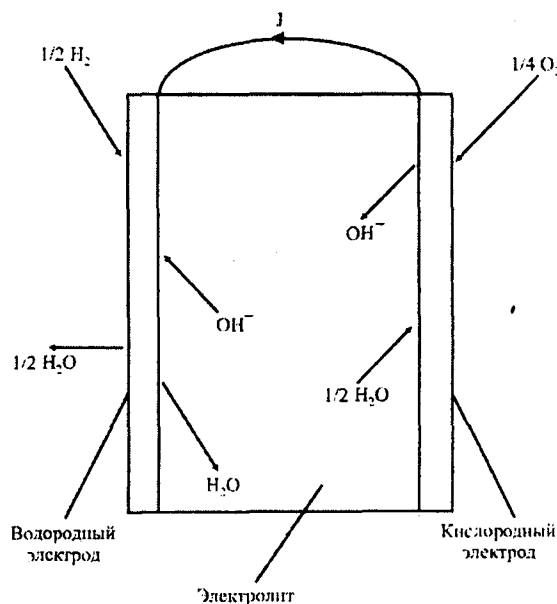


Рис.1. Схема кислородно-водородного ТЭ

P_B, P_K – давление водорода и кислорода в газовых полостях электродов, отнесенное к давлению, равному 1 атм; $a_{\text{ОН}^-}^I, a_{\text{ОН}^-}^{II}$ – активности электролита в водородном и кислородном электродах; R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура; F – постоянная Фарадея, $F = 96500$ К/моль. Из выражений (2) получим величину напряжения для элемента:

$$E = \varphi_K - \varphi_B = E^0 + \frac{RT}{F} \ln(P_B^2 \cdot P_K^4) + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{a_{\text{ОН}^-}^I}{a_{\text{ОН}^-}^{II}}\right), \quad (3)$$

где $E^0 = \varphi_K^0 - \varphi_B^0 = 1.229$ В.

Выражение (3) показывает, что напряжение элемента зависит от отношения активностей электролита в электродах. Если концентрация электролита в водородном электроде выше, чем в кислородном ($a_{\text{ОН}^-}^I > a_{\text{ОН}^-}^{II}$), то слагаемое, содержащее отношение активностей в (3), имеет положительное значение, и напряжение элемента увеличивается. При работе топливного элемента в соответствии с (1) на отрицательном (водородном) электроде происходит образование воды, и электролит разбавляется, на положительном электроде, наоборот, вода потребляется, и концентрация электролита возрастает. Возникает обратный перекоп концентрации, при этом напряжение элемента снижается вследствие концентрационной поляризации. Как следует из выражений (1), при прохождении через внешнюю цепь 1-го Фарадея электричества на отрицательном электроде образуется 1 моль воды, причем половина этого количества поступает к положительному электроду, другая половина должна быть выведена из элемента для обеспечения непрерывной работы.

Потери напряжения, связанные с концентрационной поляризацией, могут быть в принципе уменьшены за счет изменения направления градиента концентрации и потока воды через элемент. Для этого требуется дополнительно подводить в газовую полость кислородного электрода необходимое количество водяного пара для компенсации потока воды в электролите от отрицательного к положительному электроду. При этом общий поток отводимой от водородного электрода воды возрастает ровно на величину потока подводимого к кислородному электроду пара.

Во время работы в электролите под действием градиента потенциала происходит направленное перемещение ионов:

$$\begin{aligned} \vec{j}_a &= c\lambda_a \vec{\nabla}\varphi, \\ \vec{j}_k &= -c\lambda_k \vec{\nabla}\varphi \end{aligned} \quad (4)$$

где j_a, j_k – плотности тока, создаваемые потоками анионов и катионов; c – молярная концентрация

электролита, моль/см³, λ_a, λ_k – подвижности анионов ОН^- и катионов K^+ ; φ – потенциал.

Естественно, потоки разноименных ионов направлены в противоположные стороны. Градиент концентрации вызывает диффузионное движение молекул КОН:

$$\vec{g}_{\text{КОН}} = -D\vec{\nabla}c, \quad (5)$$

где $g_{\text{КОН}}$ – молярная плотность потока КОН; D – коэффициент диффузии, см²/с.

Приняв коэффициент диссоциации КОН равным единице, на основе уравнения диссоциации $\text{КОН} \rightarrow \text{K}^+ + \text{ОН}^-$ можем записать:

$$\vec{g}_{\text{КОН}} = \vec{g}_{\text{ад}} = \vec{g}_{\text{кд}}, \quad (6)$$

где $\vec{g}_{\text{ад}}, \vec{g}_{\text{кд}}$ – молярные диффузионные потоки ионов ОН^- и K^+ .

Обмен между электродами продуктами реакции приводит к возникновению в электролите гидродинамического потока, характеризуемого распределением скорости $\vec{v}$. В установившемся режиме суммарная плотность потоков K^+ , вызванных градиентами потенциала и концентрации, а также потоком среды, равна нулю, так как в объеме электролита и на границах потребление или образование ионов K^+ не происходит:

$$\frac{1}{F} \vec{j}_k + \vec{g}_{\text{кд}} + \vec{v}c = 0. \quad (7)$$

Суммарный поток анионов создает в электролите электрический ток, имеющий противоположное направление по отношению к потоку анионов:

$$\frac{1}{F} \vec{j}_a + \vec{g}_{\text{ад}} + \vec{v}c = -\frac{1}{F} \vec{j}, \quad (8)$$

где $\vec{j}$ – вектор плотности тока в электролите. Вычитая из уравнения (7) уравнение (8), получим:

$$\frac{1}{F} (\vec{j}_k - \vec{j}_a) + \vec{g}_{\text{кд}} - \vec{g}_{\text{ад}} = \frac{1}{F} \vec{j}. \quad (9)$$

Отсюда с использованием уравнений (4) и (6) находим

$$\vec{j} = \vec{j}_k - \vec{j}_a = -c(\lambda_k + \lambda_a) \vec{\nabla}\varphi = -c\lambda \vec{\nabla}\varphi, \quad (10)$$

где $\lambda = \lambda_k + \lambda_a$ – суммарная подвижность ионов электролита.

Приняв во внимание, что $\chi = c\lambda$, где χ есть удельная электропроводность электролита, получим выражение закона Ома в дифференциальной форме:

$$\vec{j} = -\chi \vec{\nabla}\varphi. \quad (11)$$

Выполним сложение уравнений (5) и (6), в результате получим:

$$\frac{1}{F} (\vec{j}_k + \vec{j}_a) + \vec{g}_{\text{кд}} + \vec{g}_{\text{ад}} + 2\vec{v}c = -\frac{1}{F} \vec{j}. \quad (12)$$

С учетом выражений (4)–(6) находим выражение для скорости потока электролита:

$$\bar{v} = -\frac{1}{F} \frac{\lambda_K}{c\lambda} \bar{j} + D \frac{\bar{V}c}{c} \quad (13)$$

Вместе с потоком электролита переносится поток воды, плотность которого может быть рассчитана по формуле

$$\bar{g} = c_B \bar{v}, \quad (14)$$

где c_B – концентрация воды в электролите.

Подставив уравнение (13) в уравнение (14), получим:

$$\bar{g} = \frac{c_B}{c} \left(-\frac{1}{F} \frac{\lambda_K}{\lambda} \bar{j} + D \bar{V}c \right) \quad (15)$$

Концентрация c_B связана с концентрацией электролита c соотношением

$$\mu_{H_2O} \cdot c_B = \rho - \mu_{KOH} \cdot c,$$

где ρ – плотность электролита, μ_{H_2O} и μ_{KOH} – молярные массы воды и KOH.

Отсюда находим отношение

$$\frac{c}{c_B} = \frac{\mu_{H_2O}}{\rho - \mu_{KOH} c} \quad (16)$$

Если со стороны кислородного электрода подводить к элементу водяной пар, то плотность потока воды в электролите можно записать в следующей форме:

$$\bar{g} = \frac{1}{2} (1-k) \frac{1}{F} \bar{j}, \quad (17)$$

где k – кратность, число, показывающее во сколько раз поток подводимого пара больше, чем потребляется в положительном электроде.

В случае, если $k = 0$, т.е. вода к кислородному электроду не подводится, то $\bar{g} = \frac{1}{2} \frac{1}{F} \bar{j}$, при этом поток воды в электролите направлен от отрицательного электрода к положительному и совпадает с направлением тока в электролите. Если поток воды, подводимый к кислородному электроду, превышает поток, равный $\frac{1}{2} \frac{1}{F} \bar{j}$, то $k > 1$ и направления тока и потока воды противоположны.

Приравняв выражения (13) и (15), получим следующее соотношение:

$$\bar{V}c = \frac{1}{DF} \left[\frac{1}{2} \frac{c}{c_B} (1-k) + \frac{\lambda_K}{\lambda} \right] \bar{j} \quad (18)$$

Считая, что в стационарном режиме концентрация в электролите между электродами распределена линейно, можем записать

$$c_1 = \bar{c} - \frac{\Delta c}{2}, \quad c_2 = \bar{c} + \frac{\Delta c}{2}, \quad (19)$$

где c_1 и c_2 – концентрация электролита на границах с отрицательным и положительным электродами; $\bar{c}$ – среднее значение концентрации, $\bar{c} \approx c_0$, c_0 – концентрация в равновесном состоянии. Разность концентраций Δc находится из уравнения (18):

$$\Delta c = \frac{\delta}{DF} \left[\frac{1}{2} \frac{\bar{c}}{\bar{c}_B} (1-k) + \frac{\lambda_K}{\lambda} \right] j, \quad (20)$$

где δ – толщина слоя электролита.

Для бинарных 1-1 валентных электролитов коэффициент диффузии выражается соотношением

$$D = 2 \frac{RT}{F^2} \cdot \frac{\lambda_a \lambda_K}{\lambda_a + \lambda_K} \quad (21)$$

Для водных растворов подвижности ионов K^+ и OH^- при температуре 25°C соответственно равны

$$\lambda_K = 73.5 \text{ и } \lambda_a = 199.2 \frac{\text{см}^2}{\text{Ом} \cdot \text{моль}} \quad [1].$$

Из уравнения (16) находим $c/c_B = 0.13$ при концентрации $c = 7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/см}^3$.

Из уравнения (11) найдем величину омической поляризации в электролите:

$$\Delta \phi_{\text{ом}} = -\frac{\delta}{\bar{c}\lambda} j. \quad (22)$$

Выражение для концентрационной поляризации в элементе в зависимости от кратности подводимой воды k получим из уравнения (3), заменяя в последнем слагаемом активности на молярные концентрации электролита из уравнения (19)

$$\Delta u(k) = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_1}{c_2} \quad (23)$$

Приведем исходные данные для расчета:

концентрация электролита, c_0 , моль/см ³	$7 \cdot 10^{-3}$
плотность тока, j , мА/см ²	250, 500
толщина матрицы, δ , см	0.03
пористость матрицы	0.3
коэффициент извилистости пор	1.5
температура, T , К	370
подвижность ионов K^+ [1], λ_K , $\frac{\text{см}^2}{\text{Ом} \cdot \text{моль}}$	73.5
подвижность ионов OH^- [1], λ_a , $\frac{\text{см}^2}{\text{Ом} \cdot \text{моль}}$	199.2
коэффициент диффузии электролита, D , см ² /с	$3.54 \cdot 10^{-5}$

На рис. 2 представлены результаты расчета концентрационной поляризации в электролите для двух значений плотности тока j , равных 0.25 и 0.5 А/см². Величина концентрационной поляризации Δu без подачи пара к положительному электроду ($k = 0$) составляет –17 мВ для плотности тока

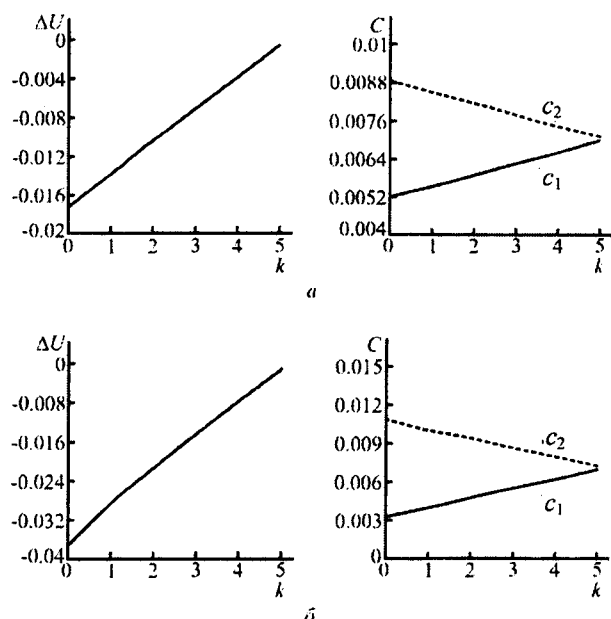


Рис. 2. Изменение концентрационной поляризации Δu и концентрации электролита c (c_1 —, c_2 ---) на границах с электродами: $a - j = 0.25 \text{ A/cm}^2$, $б - j = 0.5 \text{ A/cm}^2$

0.25 A/cm² и -37 мВ для плотности тока 0.5 A/cm². Омические потери $\Delta\phi_{\text{ом}}$ составляют -3.95 мВ для плотности тока 0.25 A/cm², для нагрузки 0.5 A/cm² они в два раза выше.

Результаты расчета показали, что для компенсации концентрационных потерь (при этом $\Delta u = 0$) требуется примерно 5-кратный поток воды со стороны кислородного электрода. Такой результат, конечно, не может быть приемлемым для практического осуществления, так как затраты по реализации превысят ожидаемый эффект.

С другой стороны, проведенные расчеты позволяют обнаружить позитивный момент. Согласно уравнению (1) к положительному электроду достаточно подвести поток воды для обеспечения его работы, равный половине количества воды, образующейся на отрицательном электроде. Если этот поток подводится снаружи, при $k = 1$, то согласно уравнению (17) поток воды через электролит будет равен нулю. Однако, как следует из уравнения (18), градиент концентрации еще в ноль не обращается. Разность концентраций в электролите станет равной нулю, когда выражение в скобках в уравнении (18) обратится в ноль, кратность $k \approx 5$. Как следует из уравнения (18), если уменьшать подвижность катионов в электролите λ_k (использовать щелочь с меньшей молярной массой, $\lambda_k = 50.1$ для Na⁺, $\lambda_k = 38.7$ для Li⁺), то разность концентраций в электролите будет снижаться, и для компенсации концентрационных потерь требуется подводить меньший поток воды. В идеальном случае, когда $\lambda_k = 0$, кратность потока воды k станет равной 1.

ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ С ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ

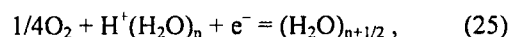
Такая возможность может представиться при использовании в топливных элементах ионообменных мембран, в которых подвижными являются ионы только одного сорта, ионы противоположного знака находятся в связанном состоянии в материале мембраны.

Рассмотрим принцип работы топливного элемента (ТЭ) с катионообменной мембраной, имеющей протонную проводимость.

Токообразование в ТЭ происходит как в элементе с кислым электролитом. На отрицательном электроде протекает реакция ионизации водорода



Образовавшиеся протоны гидратируются находящимися в мембране молекулами воды (рис.3) и под действием градиента потенциала движутся к положительному электроду. На положительном электроде идет реакция окисления водорода



где n — число молекул, переносимых протоном.

Таким образом, содержание воды в мембране на границе с отрицательным электродом уменьшается, а с противоположной стороны на границе с положительным электродом, наоборот, возрастает. Под действием градиента концентрации молекулы воды диффундируют к водородному электроду. В стационарном режиме обратный поток воды можно рассчитать по формуле

$$\bar{g} = -\frac{1}{F} n \vec{j} \quad (26)$$

где j — плотность тока в мембране.

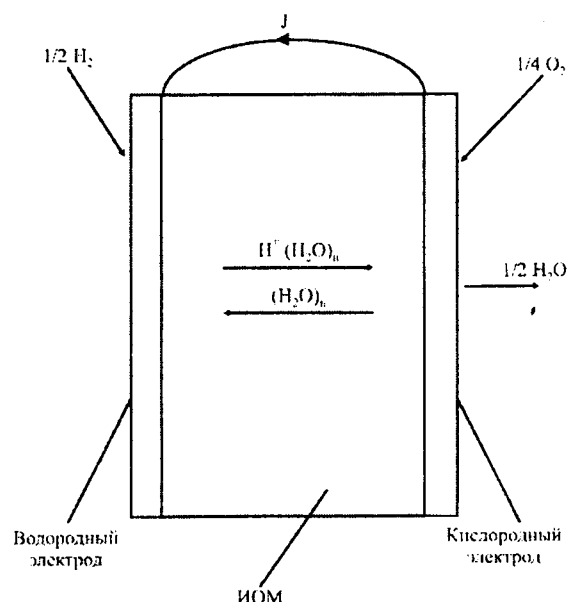


Рис. 3. Схема ТЭ с катионообменной мембраной

Нарабатываемый поток воды на положительном электроде равен $j/2F$, который должен быть отведен из элемента. Равновесные электродные потенциалы согласно уравнениям (24), (25) выражаются в виде соотношений

$$\varphi_I = \varphi_I^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{P_B^{1/2}}{a_{H^+}^I}, \quad (27)$$

$$\varphi_{II} = \varphi_{II}^0 + \frac{RT}{F} \ln (P_K^{1/4} a_{H^+}^{II}),$$

где φ_I^0 , φ_{II}^0 – стандартные потенциалы водородного и кислородного электродов, $\varphi_I^0 = 0$, $\varphi_{II}^0 = 1.229$ В;

P_B , P_K – давление в газовых полостях соответственно водородного и кислородного электродов; $a_{H^+}^I$, $a_{H^+}^{II}$ – активности протонов в водородном и кислородном электродах.

Напряжение, создаваемое в ТЭ, может быть рассчитано по формуле

$$E = \varphi_{II} - \varphi_I = E^0 + \frac{RT}{F} \ln (P_B^{1/2} P_K^{1/4}) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{H^+}^{II}}{a_{H^+}^I} \right), \quad (28)$$

где $E^0 = \varphi_{II}^0 - \varphi_I^0$.

Так как при обычной схеме работы ТЭ $a_{H^+}^I > a_{H^+}^{II}$, то напряжение элемента будет падать из-за возникновения концентрационной поляризации. Для компенсации поляризационных потерь создадим поток воды через мембрану от водородного к кислородному электроду путем подачи водяного пара в газовую полость отрицательного электрода. Диффузионный поток воды через мембрану запишем в следующей форме:

$$\bar{g}_d = -D \bar{\nabla} c_B = \frac{1}{F} \left(\frac{1}{2} k - n \right) \bar{j}, \quad (29)$$

где D – коэффициент диффузии воды в мембране; c_B – молярная концентрация воды в мембране; k – кратность подаваемого потока воды – число, показывающее, во сколько раз поток подводимого пара в водородную полость больше потока воды, нарабатываемого на положительном электроде. Если подача водяного пара отсутствует, следовательно, $k = 0$, то поток воды можно рассчитать по формуле (26).

Если $\frac{1}{2} k > n$, то диффузионный поток изменит направление на противоположное. Из уравнения (29) находим разность концентраций воды в мембране:

$$\Delta c_B = -\frac{\delta}{DF} \left(\frac{1}{2} k - n \right) j, \quad (30)$$

где δ – толщина мембраны.

Будем считать, что в стационарном режиме концентрация распределена по толщине мембраны линейно. Тогда можем записать:

$$c_I = \bar{c}_B - \frac{\Delta c_B}{2}, \quad (31)$$

$$c_{II} = \bar{c}_B + \frac{\Delta c_B}{2},$$

где c_I , c_{II} – значения концентрации воды на границах с отрицательным и положительным электродами; $\bar{c}_B$ – среднее значение концентрации воды в мембране.

Ионообменные мембраны имеют характеристики, которые требуется ввести для проведения расчетов. Основной характеристикой является статическая обменная емкость (COE) – относительное содержание свободных протонов, $COE = \frac{m_{H^+}}{m_0}$, где

m_{H^+} – масса протонов, m_0 – масса мембраны (обезвоженной). При контакте с водой мембрана сорбирует воду и разбухает. Содержание воды характеризуется водопоглощением – безразмерной величиной $W = \frac{m_B}{m_0}$. Относительное изменение объема мем-

браны при разбухании обозначим $\varpi = \frac{V}{V_0}$, где V_0 ,

V – объемы мембраны до и после разбухания. Омические потери в мембране характеризуются удельным электрическим сопротивлением ρ , и, следовательно,

$$\Delta \phi_{ом} = -\rho \delta j. \quad (32)$$

Выразим теперь концентрацию воды в мембране через введенные параметры:

$$c_B = \frac{m_B}{\mu_B V} = \frac{1}{\mu_B} \frac{m_B}{m_0} \frac{m_0}{V} = \frac{1}{\mu_B} \frac{m_B}{m_0} \frac{\rho_0 V_0}{V} = \frac{\rho_0}{\mu_B} \frac{W}{\varpi}, \quad (33)$$

где μ_B – молярная масса воды; ρ_0 – исходная плотность мембраны.

Считая, что разбухание по толщине мембраны примерно одинаково, с использованием уравнений (30), (31) и (33) можем записать:

$$\Delta W = \frac{\bar{\varpi}}{DF} \frac{\mu_B}{\rho_0} \left(n - \frac{k}{2} \right) j,$$

$$W_I = \bar{W} - \frac{\Delta W}{2}, \quad W_{II} = \bar{W} + \frac{\Delta W}{2}, \quad (34)$$

где W_I , W_{II} – водопоглощение в мембране на границах с отрицательным и положительным электродами; $\Delta W = W_{II} - W_I$.

Найдем соотношения, определяющие протонную концентрацию в мембране, которую будем выражать в молярных долях:

$$X_{H^+} = \frac{c_{H^+}}{c_{H^+} + c_B} = \frac{1}{1 + \frac{c_B}{c_{H^+}}}, \quad (35)$$

где c_{H^+} — молярная концентрация протонов.

Соотношение $\frac{c_B}{c_{H^+}}$ определяется следующим выражением:

$$\frac{c_B}{c_{H^+}} = \frac{\frac{\rho_0}{\mu_B} W}{\frac{\rho_0}{\mu_H} COE} = \frac{\mu_H}{\mu_B} \frac{W}{COE}. \quad (36)$$

Концентрацию протонов на границах с водородным и кислородным электродами можно определить из соотношений

$$X_I = \frac{1}{1 + \frac{\mu_H}{\mu_B} \frac{W_I}{COE}}; \quad X_{II} = \frac{1}{1 + \frac{\mu_H}{\mu_B} \frac{W_{II}}{COE}}. \quad (37)$$

Величину концентрационной поляризации найдем, заменяя в выражении (28) активности $a_{H^+}^I$ и $a_{H^+}^{II}$ на соответствующие значения концентрации из уравнения (37):

$$\Delta u(k) = -\frac{RT}{F} \ln \frac{X_{II}}{X_I}. \quad (38)$$

Запишем исходные данные для расчета:

плотность тока, j , мА/см^2	250; 500
толщина матрицы, δ , см	0.005
температура, T , К	353
плотность мембраны [2], ρ_0 , г/см^3	1,946
COE [2], $\text{г(H}^+ \text{)/кг}$	0.6
удельное сопротивление [2] ρ , Ом·см	30
среднее водопоглощение, $\bar{W}$	0.3
среднее число переносимых протоном молекул воды, n	0.5
коэффициент разбухания, $\bar{\omega}$	1.15
коэффициент диффузии воды, D , $\text{см}^2/\text{с}$	$\sim 5 \cdot 10^{-5}$

На рис. 4 представлены результаты расчетов концентрационной поляризации и водопоглощения в мембране для двух значений плотности тока — 0.25 и 0.5 А/см^2 . Если нет подачи воды в водородную полость, т.е. $k = 0$, то концентрационные потери $\Delta u(0)$ составляют -29 мВ для плотности тока j 0.25 А/см^2 . Для плотности тока, равной 0.5 А/см^2 , концентрационные потери возрастают до 87 мВ. При подведении водяного пара в водородную полость

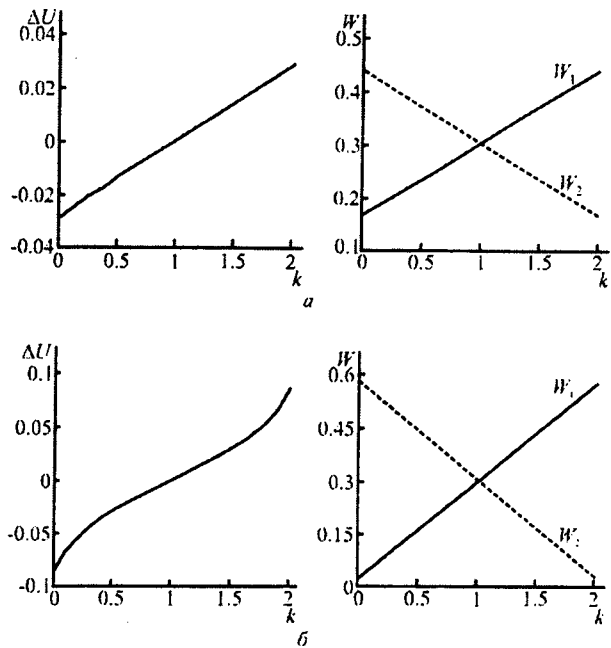


Рис. 4. Изменение концентрационной поляризации Δu и водопоглощения W на границах с электродами: $a - j = 0.25 \text{ А/см}^2$; $b - j = 0.5 \text{ А/см}^2$

концентрационные потери снижаются (по абсолютной величине). Если водяного пара подводится столько же, сколько нарабатывается на положительном электроде, при этом $k = 1$, то водопоглощение по толщине мембраны одинаково, и концентрационная поляризация исчезает (эти соотношения справедливы при выбранном значении $n = 0.5$). При увеличении подаваемого потока воды ($k > 1$) меняется знак поляризации, которая становится положительной, и напряжение элемента будет возрастать. Например, для удвоенной кратности ($k = 2$) прирост напряжения увеличится также вдвое.

Омические потери в мембране составляют 38 мВ для плотности тока, равной 0.25 А/см^2 , для нагрузки 0.5 А/см^2 они возрастают в два раза.

Представленные на рис. 4 результаты расчета, как уже отмечалось, получены для значения $n = 0.5$, т.е. в среднем два моля протонов переносят в мембране один моль воды. По имеющимся публикациям [3], один протон может гидратировать 1–5 молекул воды. Как показали расчеты (рис. 5), при заданном коэффициенте диффузии D , равном $5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, при переносе протоном даже одной молекулы воды мембрана со стороны водородного электрода будет практически осушена, и топливный элемент работать не будет. Расчет приводился для плотности тока 0.25 А/см^2 .

Причина возникших затруднений, по-видимому, связана с тем, что количество гидратированных протонами молекул и число переносимых протонами молекул воды в действительности различаются. Можно предположить, что протоны перемещаются в

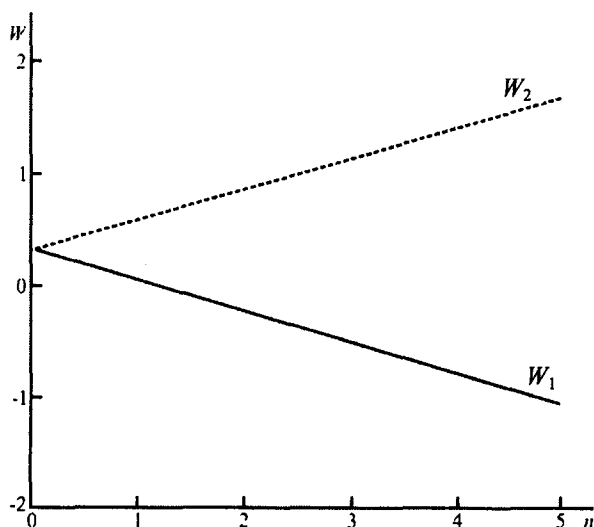


Рис. 5. Изменение водопоглощения W (W_1 —, W_2 ---) в ИОМ на границах с электродами в зависимости от количества молекул, гидратирующих протон (для плотности тока 0.25 A/cm^2)

мембране, как и в водных электролитах, по так называемому эстафетному механизму. Образовав в данный момент гидратный комплекс, через некоторый промежуток времени под действием градиента потенциала протон перескакивает к следующей группе молекул, увлекая за собой лишь только некоторую часть молекул воды, которая при расчетах принималась равной 0.5. Эти предположения подтверждаются результатами экспериментальных работ, приведенными в [4], согласно которым $n = 0.28\text{--}0.53$.

Как показали расчеты, проводить увлажнение водорода перед подачей в топливные элементы все равно необходимо для уменьшения омического сопротивления из-за возможного переосушения мембраны, особенно на больших нагрузках (рис. 4, б). При этом, как было показано, будут снижаться и кон-

центрационные потери. На практике в ЭХГ на основе водородно-воздушных ТЭ для повышения энергетических характеристик увеличивают давление воздуха до $2\text{--}4 \text{ кгс/см}^2$ с помощью компрессора. Температура воздуха при этом может возрастать выше 200°C . Перед подачей воздуха в ЭХГ его необходимо охладить до рабочей температуры 80°C . Имеющиеся тепловые ресурсы позволяют испарить достаточное количество воды для увлажнения водорода.

ВЫВОДЫ

1. Показана принципиальная возможность компенсации концентрационной поляризации в электролите в кислородно-водородных топливных элементах с катионообменной мембраной, основанная на объединении работы двух видов электрохимических элементов — топливного и концентрационного, путем организации диффузионного потока воды через мембрану и снижения градиента влагосодержания по толщине мембраны (или изменения его знака).

2. Как показали расчеты, снижение концентрационных потерь в мембране позволяет повысить рабочее напряжение элементов в зависимости от нагрузки на $3\text{--}8\%$ при подведении к водородным электродам потока водяного пара, равного количеству воды, образующейся в элементах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высш. шк., 1969.
2. Лидоренко Н.С., Мучник Г.Ф. Электрохимические генераторы. М.: Энергоиздат, 1982.
3. Larminie J., Dicks A. Fuel Cell Systems Explained. John Wiley & Sons Ltd., 2003. Chichester, England.
4. Григорьев С.А. Оптимизация процессов массопереноса в системах с твердым полимерным электролитом: Автореф. дис. ... канд. хим наук. М., 2003. 20 с.