

УДК 519.68:544.65

Щербаков А.И., Василенко В.А., Кольцова Э.М.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА НАНОЧАСТИЦ ПЛАТИНЫ И ДЕГРАДАЦИИ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА КАТОДА ВОДОРОДО-ВОЗДУШНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

Щербаков Андрей Игоревич, студент 2 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления;

Василенко Виолетта Анатольевна, к.т.н., доцент кафедры информационных компьютерных технологий, e-mail: violetta.a.vas@gmail.com;

Кольцова Элеонора Моисеевна, д.т.н., профессор, заведующая кафедрой информационных компьютерных технологий;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Разработана математическая модель деградации платинового катализатора, основанная на механизмах: электрохимическое растворение наночастиц платины, рост частиц вследствие созревания Оствальда, миграция частиц по углеродному носителю, коалесценция мелких частиц, диффузия ионов платины в иономере и их уход в мембрану. На основе разработанной математической модели можно получить распределение частиц по размерам, распределение концентрации ионов платины от времени и по толщине активного слоя, а также спрогнозировать рабочий ресурс топливного элемента.

Ключевые слова: топливный элемент, платиновый катализатор, деградация, моделирование.

MATHEMATICAL MODELING OF PLATINUM NANOPARTICLES GROWTH AND CATALYST ELECTROCHEMICAL SURFACE AREA DEGRADATION OF THE HYDROGEN-AIR FUEL CELL CATHODE

Shcherbakov A.I., Vasilenko V.A., Koltsova E.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

A mathematical model of platinum catalyst degradation based on mechanisms: platinum nanoparticles electrochemical dissolution, particle growth due to Ostwald ripening, migration of particles along the carbon support, coalescence of fine particles, diffusion of platinum ions in the ionomer and their escape into the membrane has been developed. On the base of mathematical model it is possible to obtain the particle size distribution, the platinum ion concentration distribution vs. time and the thickness of the active layer, and predict the operating life of the fuel cell.

Keywords: fuel cell, platinum catalyst, degradation, simulation.

Разработка катализаторов для топливных элементов (ТЭ) является приоритетным направлением развития данных источников тока. Особое внимание исследователей направлено на повышение активности и стабильности катализаторов. Деградация катализаторов на основе платины связана с растворением и укрупнением частиц платины и с коррозией носителя в результате окисления углеродного материала.

При моделировании деградации ТЭПМ (топливного элемента с полимерной мембраной) авторы предполагают, что основные массовые потери платины возникают вследствие ее электрохимического растворения [1-4].

В работе [5] рассматриваются 4 механизма деградации активной поверхности платины на электродах ТЭ:

1) рост частиц платины вследствие созревания Оствальда, основанного на укрупнении отдельных наночастиц платины на поверхности носителя (углерода), может включать электрохимическое растворение малых частиц платины, диффузию растворенных малых частиц к большим частицам в

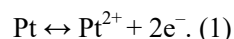
фазе иономера и реосаждение растворенной платины на больших частицах;

2) коалесценция частиц вследствие миграции кристаллов платины;

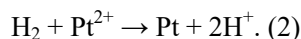
3) отрыв наночастиц платины с поверхности углеродного носителя вследствие его коррозии и дальнейшая агломерация частиц;

4) растворение и переосаждение монокристаллов платины в иономере и мембране в результате химического восстановления ионов платины с молекулами водорода, проникающими через мембрану, что приводит к потере платины, доступной для электрохимической реакции на катоде.

При моделировании предполагаем, что деградация активной поверхности на катоде протекает только с участием электрохимической реакции растворения платины:



Также учитывается диффузия ионов платины в мембрану и их взаимодействие с молекулами водорода, поступающими со стороны анода:



Ниже приведены выражения для скоростей прямой (W_1) и обратной (W_{-1}) реакции (1) [моль/(м²с)]:

$$W_1 = \frac{i_1}{nF} = k_1 a_{\text{Pt}} \exp\left(\frac{\alpha_a nF}{RT} (E_m - E_s - U_1)\right), (3)$$

$$W_{-1} = \frac{i_{-1}}{nF} = k_{-1} \left(\frac{C_{\text{Pt}^{2+}}}{C_{\text{Pt}^{2+}}^{\text{ref}}}\right) \exp\left(-\frac{\alpha_c nF}{RT} (E_m - E_s - U_1)\right), (4)$$

где i_1 – плотность тока прямой реакции (1), А/м²;
 i_{-1} – плотность тока обратной реакции (1), А/м²;
 n – количество электронов в реакции (1);
 F – константа Фарадея, Кл/моль;
 k_1 – константа скорости прямой реакции (1), моль/(м²с);
 k_{-1} – константа скорости обратной реакции, моль/(м²с);
 α_a – анодный коэффициент переноса заряда;
 α_c – катодный коэффициент переноса заряда;
 R – универсальная газовая постоянная Дж/(моль·К);
 E_m – потенциал металлической фазы, В;
 E_s – потенциал растворенной фазы, В;
 U_1 – термодинамически обратимый электродный потенциал реакции (1), В;
 $C_{\text{Pt}^{2+}}$ – концентрация ионов платины, моль/м³;
 $C_{\text{Pt}^{2+}}^{\text{ref}}$ – равновесная концентрация ионов платины, моль/м³.

Выражение для определения электродного потенциала имеет вид:

$$U_1 = U_1^{\text{eq}} - \frac{\Delta\mu_{\text{Pt}}}{2F}, (5)$$

где U_1^{eq} – стандартный электродный потенциал реакции (1), В;

μ_{Pt} – электрохимический потенциал Pt, Дж/моль.

Для определения электрохимического потенциала используется уравнение Кельвина, предложенное авторами [2]:

$$\Delta\mu_{\text{Pt}} = \frac{\sigma_{\text{Pt}} M_{\text{Pt}}}{l \rho_{\text{Pt}}}, (6)$$

где σ_{Pt} – поверхностное натяжение, Дж/м²;

M_{Pt} – молекулярная масса платины, кг/моль;

l – диаметр частицы платины, м;

ρ_{Pt} – плотность платины, кг/м³.

Это соотношение учитывает влияние поверхностного натяжения кристаллита платины на равновесный потенциал. Поскольку частицы платины становятся больше, сдвиг в химическом потенциале платины уменьшается.

Получено уравнение, характеризующее изменение числа кристаллитов платины от времени.

Считаем, что частицы платины могут отрываться от углеродного носителя, агрегировать, растворяться в результате электрохимической реакции и реосаждаться (кристаллизоваться) по механизму Оствальда.

Обозначим через N число кристаллитов платины с размерами от l до $l+dL$, тогда $\varphi(t, x, l)$ – плотность функции распределения частиц платины по размерам:

$$\varphi(t, x, l) dl = N [l, l + dL]. (7)$$

Уравнение, описывающее скорость уменьшения кристаллита платины за счет электрохимического растворения η_1 [м/с], имеет вид:

$$\eta_1 = \frac{dl}{dt} = -\frac{M_{\text{Pt}}}{\rho_{\text{Pt}}} W_1. (8)$$

Уравнение, описывающее скорость роста кристаллита платины за счет электрохимического осаждения по Оствальду η_2 [м/с], имеет вид:

$$\eta_2 = \frac{dl}{dt} = \frac{M_{\text{Pt}}}{\rho_{\text{Pt}}} W_{-1}. (9)$$

Уравнение баланса числа частиц платины имеет вид:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} - \frac{\partial \varphi \eta_1}{\partial l} + \frac{\partial \varphi \eta_2}{\partial l} = D_{\text{Pt}} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{1}{2} \int_0^l K(\mu, l - \mu) \varphi(\mu) \varphi(l - \mu) d\mu - \varphi(l) \int_0^l K(\mu, l) \varphi(\mu) d\mu, (10)$$

где D_{Pt} – коэффициент диффузии частиц платины, м²/с;

μ (μ -фаза) – совокупность частиц, размеры которых принадлежат отрезку $[\mu, \mu + d\mu]$;

$K(\mu, l)$ – константа агрегации (коалесценции), характеризующая вероятность агрегации (коалесценции) частиц размерами μ и l .

В уравнении (10) второе и третье слагаемые в левой части характеризуют изменение числа кристаллитов за счет электрохимического растворения (второй член) и реосаждения (третий член). В правой части первое слагаемое характеризует миграцию наночастиц платины по поверхности углеродного носителя, второе и третье характеризуют изменение числа частиц за счет коалесценции. Второе слагаемое в правой части характеризует слияние частиц размерами $l - \mu$ и μ , третье слагаемое характеризует уменьшение числа частиц размером l за счет их агрегации (коалесценции) со всеми другими частицами.

Уравнение изменения концентрации ионов платины Pt^{2+} в иономере описывается с помощью второго закона Фика:

$$\frac{\partial C_{\text{Pt}^{2+}}}{\partial t} = D_{\text{Pt}^{2+}} \nabla^2 C_{\text{Pt}^{2+}} + \frac{2D_{\text{Pt}^{2+}} F}{RT} \text{div}(C_{\text{Pt}^{2+}} \text{grad} E_s) - 4\pi \frac{\rho_{\text{Pt}}}{M_{\text{Pt}}} \int_0^L \varphi(\eta_1 + \eta_2) l^2 dl$$

, (11)

где $D_{\text{Pt}^{2+}}$ – коэффициент диффузии ионов платины, $\text{м}^2/\text{с}$.

Уравнение (11) учитывает диффузию ионов Pt^{2+} в полимерную мембрану со стороны активного слоя (первое слагаемое в правой части), миграцию под влиянием электрического поля (второе слагаемое) и образование/расход за счет электрохимической реакции (1).

Уравнения (10) и (11) решаются конечно-разностным методом. Для записи разностной схемы, аппроксимирующей уравнение (10), вводится трехмерная разностная сетка: время t , координата по толщине активного слоя x , размер частицы l . Уравнение (10) решается методом расщепления.

Площадь активной поверхности катализатора S_{act} [$\text{м}^2_{\text{Pt}}/\text{м}^3$] рассчитывается с использованием функции распределения частиц по размерам:

$$S_{\text{act}}(t, x) = 4\pi \int_0^L \varphi(t, x, l) l^2 dl. \quad (12)$$

Зависимость для определения общего числа частиц имеет вид:

$$N(t) = \int_0^L \varphi(t, x, l) dl. \quad (13)$$

Зависимость для определения среднего размера частицы имеет вид:

$$\langle l \rangle = \frac{1}{N(t)} \int_0^L \varphi(t, x, l) l dl. \quad (14)$$

Поиск констант k_1 , k_{-1} , k_2 , k_3 , K осуществлялся методом случайного поиска при условии минимизации фактора рассогласования Φ между расчетными и экспериментальными значениями электрохимически активной поверхности катализатора:

$$\Phi = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{j=1}^m (S_j^{\text{эксн}} - S_j^{\text{расч}})^2}, \quad (15)$$

где m – число экспериментальных значений.

Начальное распределение частиц по размерам представляется в виде нормального распределения.

Моделирование деградации активной поверхности платинового катализатора катода можно реализовать с учетом только одного из механизмов с целью изучения его влияния на общую деградацию поверхности.

Разработанная модель включает в себя основные механизмы деградации платинового катализатора: электрохимическое растворение наночастиц платины, рост частиц за счет созревания Оствальда, миграцию частиц по углеродному носителю, коалесценцию мелких частиц, диффузию ионов платины в иономере и их уход в мембрану. На основе математической модели можно получить распределение частиц по размерам, распределение концентрации ионов платины от времени и по толщине активного слоя. По зависимости площади активной поверхности от времени можно спрогнозировать рабочий ресурс топливного элемента.

Следует отметить, что уравнение баланса числа для нанокластеров (10), учитывающее рост, растворение, диффузию и агрегацию кластеров, разработано впервые.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ 16-08-01140 А.

Список литературы

1. Franco A.A., Temberly M. Transient multiscale modeling of aging mechanisms in a PEMFC cathode // J. Electrochem. Soc. 2007. V. 154, № 7. P. B712-B723.
2. Darling R.M., Meyers J.P. Kinetic model of platinum dissolution in PEMFCs // J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150, № 11. P. A1523-A1527.
3. Bi W., Fuller T.F. Modeling of PEM fuel cell Pt/C catalyst degradation // J. Power Sources. 2008. V. 178, № 1. P. 188-196.
4. Holby E.F., Sheng W., Shao-Horn Y., Morgan D. Pt nanoparticle stability in PEM fuel cells: influence of particle size distribution and crossover hydrogen // Energy Environ. Sci. 2009. V. 2, № 8. P. 865-871.
5. Shao-Horn Y., Sheng W.C., Ferreira P.J., Holby E.F., Morgan D. Instability of supported platinum nanoparticles in low-temperature fuel cells // Top Catal. 2007. V. 46, № 3. P. 285-305.