

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АКТИВНОГО СЛОЯ КАТОДА ТОПЛИВНОГО  
ЭЛЕМЕНТА С ТВЕРДЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ: СВЯЗЬ ВЕЛИЧИНЫ  
ГАБАРИТНОГО ТОКА С ТЕМПЕРАТУРОЙ АКТИВНОГО СЛОЯ**

**Ю. Г. Чирков, В. И. Ростокин\***

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

119071 Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

Тел.: +7(495) 955-40-31, факс: 8 (495) 952-08-46, e-mail: olga.nedelina@gmail.com

\*Национальный исследовательский ядерный университет(МИФИ)

115409 Москва, Каширское шоссе, д. 31,

e-mail: [viktor.rostockin@yandex.ru](mailto:viktor.rostockin@yandex.ru)

В активном слое катода топливного элемента с твердым полимерным электролитом процесс генерации тока совершается в зернах подложки. Скорость этого процесса существенным образом зависит от степени заполнения пор зерен подложки водой. Расчеты показывают, что величина габаритного тока активного слоя катода с зернами подложки, поры которых полностью затоплены водой, много меньше чем в случае, когда поры зерен подложки частично или даже полностью свободны от воды. Последний вариант функционирования активного слоя катода реализуется, если скорость процесса освобождения пор зерен подложки от влаги за счет испарения превышает скорость процесса затопления пор зерен подложки водой в результате генерации тока. Добиться увеличения габаритного тока можно, увеличивая степень разогрева активного слоя катода, добившись возможно большего превышения температуры активного слоя  $T_s$  над температурой  $T$ , при которой функционирует топливный элемент. В данном исследовании (оно велось методом компьютерного моделирования) представлен конкретный пример расчетов величины габаритного тока активного слоя катода при возрастании разности температур  $T_s - T$ .

*Ключевые слова:* активный слой катода топливного элемента с полимерным электролитом, компьютерное моделирование, транзиент, потенциостатический режим генерации тока, разогрев активного слоя, процессы затопления и осушения пор зерен подложки, расчет габаритных характеристик

**COMPUTER SIMULATION OF ACTIVE LAYER FUEL CELL WITH POLYMER ELECTROLYTE:  
CONNECTION OVERALL CURRENT WITH TEMPERATURE OF ACTIVE LAYER**

**Yu.G. Chirkov<sup>1</sup>, V.I. Rostokin<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS

31/5 Leninskiy ave., Moscow, 119991, Russia

Tel.: 8 (495) 955-40-31, fax: 8 (495) 952-08-46, e-mail: olga.nedelina@gmail.com

<sup>2</sup>National Research Nuclear University (MEPhY)

31 Kashirskoe sh., Moscow, 115409, Russia

e-mail: [viktor.rostockin@yandex.ru](mailto:viktor.rostockin@yandex.ru)

In the cathode active layer of a fuel cell with a solid polymer electrolyte process of current generation takes place in support grains. The speed of this process essentially depends on a degree of support grains pores filling with water. Calculations show, if support grains pores are completely filled with water, the overall current value in the cathode active layer much less rather in the case when pores partially or even completely free of water. The last variant of a cathode active layer functioning is realized when the speed of emptiness process in pores from moisture due to evaporation exceeds the rate of flooding process of ones with water in the process of current generation. To increase the overall current is possible by increasing a degree of heating-up of the cathode active layer. It is desirable that the temperature of the active layer  $T_s$  as much as possible exceed the temperature  $T$ , which the fuel cell operates. In this

study by method of computer simulation a specific example of determining the overall current value in the cathode active layer is presented. It is shown how overall current increase if magnify difference of temperature  $T_s - T$ .

Keywords: cathode of fuel cell with polymer electrolyte (PEMFC), active layer, computer simulation, process flooding and draining in support grains, the warming of active layer, calculation of overall currents

## 1. Постановка задачи

Низкотемпературные водородно-кислородные (воздушные) топливные элементы с твердым полимерным электролитом и платиной в качестве катализатора (PEMFC) продолжают оставаться среди основных кандидатов на роль автономной и экологически чистой электроэнергетики для космических, глубоководных и наземных автономных энергоустановок. Наиболее проблемный их узел – активный слой катода, где идет вяло текущий процесс восстановления кислорода в кислой среде до воды.

Один из важных факторов, влияющих на функционирование и срок службы PEMFC, – организация оптимального влагообмена в мембранно-электродном блоке (МЭБ). Эти вопросы подробно анализировались во многих работах [1-9]. К сожалению, детально разбирая процессы влагообмена в МЭБ в целом – в мембране нафiona, в микропористых слоях, в газодиффузионных слоях, в камерах для подачи газов, – обычно мало внимания уделяется влагообмену в активном слое катода, где, собственно, и происходит главное: генерация тока и образование продукта электрохимической реакции – воды.

Структура активных слоев катодов с нафionом и платиной на углеродных носителях многокомпонентна и крайне сложна (характеризуется 10 параметрами). Провести ее компьютерное моделирование удалось лишь после того как был проведен большой комплекс исследований по методикам просвечивающей микроскопии: TEM (transmission electron microscopy) и SEM (scanning electron microscopy) [10–14].

В результате этих исследований было установлено, что структура активного слоя «двухэтажна». В активном слое катода с нафionом должны быть, прежде всего, созданы каналы для подачи всех участников электрохимического процесса – молекул кислорода, протонов и электронов – и отвода продукта реакции, воды. Все это вкуче образует транспортную структуру активного слоя, его, так сказать, «первый этаж». Моделью эту структуру можно представить в виде композиции из зерен подложки (агломераты углеродных частиц, на поверхность которых нанесена платина), зерен нафiona (агломераты молекул нафiona), и зерен-пустот. Так возникает «модель равновеликих кубических зерен трех типов» [15]. Введем обозначения. Пусть  $g$  – объемная концентрация (доля) в модельном кубе зерен подложки,  $g_i$  – доля зерен нафiona,  $g_{gas}$  – доля, приходящаяся на зерна-пустоты. Очевидно, имеет место соотношение  $g + g_i + g_{gas} = 1$ .

Охарактеризуем величины параметров активного слоя в целом. Будем считать, что  $g = 0.5$  (это объемная доля активного слоя, приходящаяся на зерна подложки),  $g_{gas} = 0.5$  (объемная доля, приходящаяся на зерна-пустоты) и  $g_i = 0$  (зерна нафiona в активном слое отсутствуют, но нафion имеется в зернах подложки, так что активный слой в целом обладает протонной проводимостью). В результате выбора подобной структуры активного слоя катода практически в каждом зерне подложки имеет место диффузия молекул кислорода вглубь зерна подложки лишь с одной из 6-ти его граней, сопровождающаяся поглощением кислорода на доступных электрокатализу участках поверхности углеродного кластера внутри зерна подложки. Таким образом, можно ограничиться расчетом одномерного процесса диффузии кислорода в зернах подложки.

«Второй этаж» структуры активного слоя – это зерна подложки, где совершается процесс восстановления кислорода до воды. Модель структуры зерен подложки (предполагается, что все зерна подложки в активном слое идентичны) была предложена в [16]. Пусть  $g_e$  – объемная концентрация углеродных кубиков в зерне подложки,  $g_{ii}$  – объемная концентрация частиц нафiona, входящих в состав протонного кластера,  $g_{gg}$  – пористость, приходящаяся на пустоты. Очевидно, что сумма объемных долей углеродного материала, нафiona и пустот в зерне подложки удовлетворяет соотношению  $g_e + g_{ii} + g_{gg} = 1$ . Принятые в данной статье при расчетах значения параметров  $g_e$ ,  $g_{ii}$ , и  $g_{gg}$  указаны в конце статьи.

В [16] было показано, что в зернах подложки с выбранными нами значениями параметров величина эффективного коэффициента кнудсеновской диффузии кислорода в порах зерна подложки (при условии, что все поры свободны от влаги) велика –  $D_{kn} = 1,50 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ . И в этом случае можно считать, что генерация тока в зернах подложки протекает в кинетическом режиме, без диффузионных потерь. Если же газовые поры в зерне подложки полностью заполнены водой, то вступает в действие внутридиффузионный режим

генерации тока в зернах подложки, поэтому эффективный коэффициент диффузии в них значительно уменьшается, достигнув величины  $D_w = 4,1 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ .

Понятно, что величина генерируемого в активном слое катода габаритного тока существенным образом зависит от того, насколько газовые поры в зернах подложки оказываются заполненными водой. Анализ связи величины габаритного тока  $I$ ,  $\text{А}/\text{см}^2$  и степени заполнения зерен подложки водой, проведенный с помощью методов компьютерного моделирования [17], впервые был предпринят в работах [18-20]. В этих исследованиях учитывался процесс постепенного заполнения водой газовых пор в зернах подложки. При этом было изучено то, как процесс затопления не только отдельных зерен подложки, но и зерен всего активного слоя протекает во времени. Однако в реальности кроме процесса затопления газовых пор зерен подложки возможен и обратный процесс - удаление воды путем испарения и последующей диффузии паров влаги, как это было показано в [21].

Можно показать [21], что если процесс затопления зерна подложки определяется главным образом величиной потенциала катода  $E_0$ , то процесс осушения зерна подложки в основном зависит от того, насколько средняя температура активного слоя  $T_s$  превышает температуру  $T$ , при которой функционирует топливный элемент. Таким образом, возникает возможность при фиксированном значении потенциала  $E_0$  и температуры  $T$ , регулируя каким-то способом величину температуры активного слоя  $T_s$ , наладив дополнительный его разогрев, добиться полного осушения газовых пор в зернах подложки.

Цель данного исследования – продемонстрировать с помощью расчетов, как по мере возрастания температуры  $T_s$  происходит постепенное уменьшения влаги в зернах подложки и ввиду этого идет неуклонное увеличение значения генерируемого в активном слое катода его габаритного тока  $I$ .

## 2. Влагообмен в отдельном зерне подложки

Как уже отмечалось выше, влагообмен в зернах подложки складывается из двух процессов: затопления пор зерна водой, выделяющейся при генерации тока, и освобождение зерна от воды благодаря испарению. Рассмотрим процессы влагообмена более детально [22].

### Затопление зерна подложки водой

Методика расчета генерируемых в зернах подложки токов  $i$ ,  $\text{А}$  изложена в [18]. Было показано, что величину  $i$  можно рассчитать по формуле:

$$i = [nFD^*D_{kn}c_0Li_0S_{in}]^{1/2}(c/c_0)e^{\eta/2}\tanh[(i_0 S_{in}/nFD^*D_{kn}c_0L)^{1/2}e^{\eta/2}], \quad (1)$$

где зависимость тока обмена  $i_0$  от температуры активного слоя  $T_s$  имеет вид [23]:

$$i_0 = 10^{-8} \exp[8804(1/323 - 1/T_s)], \text{ А}/\text{см}^2 \quad (2)$$

В формуле (1) число электронов, участвующих в электрохимическом процессе восстановления кислорода  $n = 4$ , число Фарадея  $F = 9.65 \times 10^4 \text{ Кл}/\text{моль}$ , эффективный кнудсеновский коэффициент диффузии, как отмечалось выше,  $D_{kn} = 1.50 \times 10^{-5}$ , растворимость кислорода в нафине при давлении  $p^* = 101 \text{ кПа}$   $c_0 = 5 \times 10^{-6} \text{ г-моль}/\text{см}^3$ , ребро модельного куба зерна подложки  $L = 10^{-5} \text{ см}$ , поверхность, на которой в зерне подложки идет электрохимический процесс  $S_{in} = 5.20 \times 10^{-10} \text{ см}^2$ , а величины приведенной растворимости кислорода в нафине  $c/c_0$  и поляризации катода  $\eta$  в каждом из зерен подложки в активном слое будут определены в последующих расчетах. Подлежит расчету и значение приведенного эффективного коэффициента диффузии  $D^*$ , который также зависит от времени (ибо идет процесс постепенного заполнения пор зерна подложки водой). При этом приведенный коэффициент диффузии

$$D^* = D/D_{kn} \quad (3)$$

и он изменяется в пределах от 1.0 (когда в зерне подложки нет воды) до значения  $D^* = (4/1.5) \times 10^{-4}$  (когда зерно подложки полностью затоплено водой).

Отметим также, что в формуле (1) фигурирующие в расчетах потенциалы  $E$  необходимо переводить в поляризации  $\eta$  по следующим правилам [24]:

$$\text{Если } E_{st} \geq E \geq E^*, \text{ то } \eta = (1.05 - E)/2.6 \times 10^{-2}, \quad (4)$$

$$\text{Если } E \leq E^*, \text{ то } \eta = (1.05 - 0.825)/2.6 \times 10^{-2} + (0.825 - E)/5.2 \times 10^{-2}. \quad (5)$$

(Пример: если на фронтальной поверхности активного слоя  $E = 0.6$ , значит,  $\eta = 225/26 + 225/52 = 12.98$ .)

### Удаление воды из зерна подложки

Генерация тока в зернах подложки приводит к их постепенному затоплению водой. Но, как было показано в [20], возможен и процесс осушения пор в зернах подложки благодаря диффузионному процессу

выделения паров воды. При генерировании тока в катоде происходит его разогревание. Температура углеродного кластера в зернах подложки  $T_s$  оказывается выше температуры  $T$ , при которой функционирует топливный элемент. С учетом высокой теплопроводности воды и низкой теплопроводности газа (непрерывно поступающего в зерно подложки кислорода) можно с достаточной степенью точности предположить, что вода в зернах подложки также имеет температуру  $T_s$ , а температура в газовых порах равна  $T$ . Поэтому есть возможность для испарения воды в зерне подложки с поверхности жидкости, граничащей с газовой фазой, что и может привести к последующему уносу паров воды из газовых пор диффузионным путем.

В [20] показано, что величину тока испарения  $i_s$ , А можно рассчитывать по формуле:

$$i_s = (2 \times 10^{-3} \times F D_s L / R) [(P_{ss} / T_s) - (P_s / T)] (\beta)^{1/2} \tanh[\beta^{1/2}], \quad (6)$$

в ней  $T_s > T$  (идет разогрев активного слоя), а  $P_{ss}$  и  $P_s$  – давления насыщенных паров воды, соответствующих этим температурам. При проведении расчетов давления следует выражать в кПа.

Входящий в формулу (6) и зависящий от степени затопления пор зерна подложки водой  $g_w$  параметр  $\beta$  можно рассчитать по формуле

$$\beta = 2L^2 S / \delta, \quad (7)$$

в которой  $S$ ,  $\text{см}^{-1}$  - удельная поверхность контакта в зерне подложки заполненного водой пространства с газовой фазой (кислород + пары воды, результаты расчета зависимости  $S$  от  $g_w$  можно найти в [20]),  $\delta$  – средний диаметр газовых пор за вычетом водных прослоек. Зависимости величин параметра  $\beta$  и эффективного коэффициента диффузии паров воды  $D_s$  от степени затопления пор зерна подложки водой  $g_w$  были рассчитаны в [20].

Теперь в заключение имеет смысл обсудить роль главных параметров, обуславливающих степень заполнения зерна подложки водой. Процесс затопления в основном определяет величина потенциала катода  $E_0$  и коэффициент диффузии кислорода  $D^*$ , зависящий от степени заполнения зерна подложки водой. Процесс же осушения зерна подложки прежде всего зависит от величины разности температур  $T_s - T$ , от того, насколько температура активного слоя  $T_s$  превышает температуру  $T$ , при которой функционирует топливный элемент.

В начальные моменты транзientа (при потенциостатике) скорость тока затопления зерна подложки  $i$  максимальна, так как все зерна подложки в активном слое свободны от влаги, но по мере затопления зерен подложки скорость затопления начинает падать, так как уменьшается коэффициент диффузии кислорода  $D^*$ . Ток же осушения  $i_s$  в начальный момент времени нулевой, но затем он начинает стремительно расти. И тут важно, сможет ли ток осушения  $i_s$  в какой-то момент превзойти ток затопления  $i$ . Если это случится, то наступает момент динамического равновесия для процессов затопления и осушения [20]. При этом устанавливается определенная, уже не меняющаяся во времени степень затопления газовых пор зерна подложки водой.

Но можно представить себе и другой предельный случай, когда токи осушения  $i_s$  всегда меньше токов затопления  $i$ . Тогда по истечении некоторого времени все газовые поры в зерне подложки окажутся заполненными водой.

### 3. Программа расчета габаритных характеристик катода

Прежде всего, будем считать, что температура, при которой функционирует топливный элемент ( $T < T_s$ )  $T = 353$  ( $80^\circ\text{C}$ ). А температура активного слоя будет постепенно повышаться, принимая последовательно значения  $T_s = 354$ ,  $T_s = 355$ ,  $T_s = 358$ ,  $T_s = 360$ .

Если теперь рассуждать о том, как может заполняться водой уже не отдельное зерно, а весь активный слой катода топливного элемента, то здесь следует учитывать, что в изучаемой системе присутствует фактор не равнодоступности: в разных сечениях активного слоя будут и различные значения потенциала и концентрации кислорода в нафине у входа в зерна подложки, поэтому и затопление пор зерен подложки будет меняться по толщине активного слоя.

Ниже представлена программа, позволяющая вести расчет того, как активный слой постепенно затопливается водой (в начальный момент воды в активном слое нет).

1. Выбираем величину потенциала катода, пусть  $E_0 = 0.7$  В.
2. Характеристики структуры зерен подложки (все они в активном слое одинаковые по своим свойствам) указаны в конце статьи.

3. Выбираем толщину активного слоя, пусть  $\Delta = 10$  мкм. При размере зерен  $L = 100$  нм на толщине активного слоя укладывается ровно 100 слоев зерен.

4. Выбираем состав активного слоя: доля зерен подложки  $g = 0.5$ , доля зерен-пустот  $g_{\text{gas}} = 0.5$  (нафион присутствует только в зернах подложки). Расчеты показывают, что эффективная протонная проводимость активного слоя в этих предположениях  $k^{**} = 4,58 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  и эффективный коэффициент диффузии кислорода в активном слое  $D^{**} = 2,18 \times 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$ .

5. Начинаем расчеты с того, что все зерна подложки в активном слое свободны от влаги, поэтому эффективный коэффициент диффузии кислорода в выражении для тока  $i$  (формула (1)) в зернах подложки всюду  $D = D_{\text{kn}} = 1,50 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  ( $D^* = 1$ ).

6. Расчет габаритных токов катода ведем с учетом того, что поляризационная кривая процесса восстановления кислорода до воды имеет два наклона [24]. Генерацию тока в активном слое катода описывает система из двух уравнений второго порядка

$$d^2 \eta / y^{*2} = (c/c_0) D^{*1/2} e^{\eta/2} \tanh[(i_0 S_{\text{in}} / nFD^* D_{\text{kn}} c_0 L)^{1/2} e^{\eta/2}], \quad (8)$$

$$d^2 (c/c_0) / y^{**2} = (c/c_0) D^{*1/2} e^{\eta/2} \tanh[(i_0 S_{\text{in}} / nFD^* D_{\text{kn}} c_0 L)^{1/2} e^{\eta/2}], \quad (9)$$

в которых приведенные координаты получаются делением координаты на соответствующие характерные омические и диффузионные длины, поэтому  $y^* = y/L_{\text{ohm}}$  и  $y^{**} = y/L_d$ . Вместе с выражениями для характерных токов (омическим и диффузионным)  $I_{\text{ohm}}$  и  $I_d$  имеем выражения (взяты в области высоких потенциалов, где  $b_1 = 2.6 \times 10^{-2} \text{ В}$ ):

$$L_{\text{ohm}} = [b_1 k^{**} L^3 / g(nFD_{\text{kn}} c_0 L i_0 S_{\text{in}})^{1/2}]^{1/2}, \quad (10)$$

$$I_{\text{ohm}} = [b_1 k^{**} g(nFD_{\text{kn}} c_0 L i_0 S_{\text{in}})^{1/2} / L^3]^{1/2}. \quad (11)$$

$$L_d = [nFc_0 D^{**} L^3 / g(nFD_{\text{kn}} c_0 L i_0 S_{\text{in}})^{1/2}]^{1/2}, \quad (12)$$

$$I_d = [nFc_0 D^{**} g(nFD_{\text{kn}} c_0 L i_0 S_{\text{in}})^{1/2} / L^3]^{1/2}. \quad (13)$$

7. Следующий шаг – расчет начального распределения суммарных токов (приток воды минус ее отток)  $j = i - i_s$  по толщине активного слоя. Считая, что в момент включения тока коэффициент диффузии  $D = D_{\text{kn}} = 1,50 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  в любом сечении активного слоя катода, можно по формулам (1) и (6) рассчитать ток  $j$ . В зависимости от знака  $j$  количество воды в зерне подложки может прибывать (если  $j > 0$ ), либо же убывать (если  $j < 0$ ), при  $j = 0$  содержание воды в зерне подложки остается прежним. В принципе, может случиться и то, что сразу после включения тока  $j < 0$ . Это значит, что здесь начальный коэффициент диффузии остается неизменным и максимальным возможным:  $D = D_{\text{kn}}$ . Если зерно подложки полностью заполнено водой, то в нем  $D = 4,1 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ .

8. Задаем теперь произвольное небольшое приращение времени от нуля -  $\Delta t$ . За время  $\Delta t$  выделяется  $j \Delta t \cdot 2 \times 18 / 4F = 9j \Delta t / F$  г или  $\text{см}^3$  воды, что эквивалентно заполнению доли объема зерна подложки -  $\Delta g_w = 9j \Delta t / FL^3$ . С учетом того, что входящие в уравнение (1) и (6) параметры  $D$  и  $D_s$  зависят от  $g_w$ , получаем уравнение

$$d g_w / d t = 9j(D = f(g_w), D_s = \varphi(g_w)) / FL^3. \quad (14)$$

С начальным условием (зерно полностью свободно от воды)

$$\text{при } t = 0 \quad g_w = 0. \quad (15)$$

По уравнению (14) оценивается приращение количества влаги – величина  $g_w$  - в зернах подложки (распределение влаги по толщине активного слоя). И сообразно с этим меняются коэффициенты диффузии  $D$  и  $D_s$ . Примечание: если  $D$  достиг крайнего значения (зерно полностью заполнилось водой), то дальше  $D = 4,1 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ , и это значение уже не меняется.

9. Следующий шаг расчетов – с новыми значениями коэффициентов диффузии  $D$  и  $D_s$  вновь ведется расчет габаритного тока, и далее все перечисленные выше предыдущие процедуры повторяются.

10. Теперь еще необходимо найти объем количества воды  $\tau$ , выделившейся в активном слое толщины  $\Delta$  по формуле

$$\tau = (gL^3/L^2) \sum (n \text{ от } 1 \text{ до } \Delta/L) g_{\text{wn}}. \quad (16)$$

В рассматриваемом нами случае  $\Delta/L = 100$ . При этом максимальному заполнению зерен подложки водой отвечает величина

$$\tau_{\text{max}} = gL \cdot 0.2347(\Delta/L) = 0.2347g\Delta. \quad (17)$$

В рассматриваемом нами случае (при  $g = 0.5$  и  $\Delta = 10^{-3} \text{ см}$ )  $\tau_{\text{max}} = 1,173 \times 10^{-4}$ .

11. Главная конечная цель – построить зависимость габаритного тока  $I$  от времени и также рассчитать как во времени меняется количество выделившейся в катоде воды  $\tau$ .

#### 4. Результаты расчета габаритных характеристик катода

На рис.1 представлены зависимости величины габаритного тока катода  $I$ ,  $A/cm^2$  от времени  $t$  для четырех значений постепенно повышающихся температур активного слоя  $T_s$ : 354, 355, 358, 360 К. При этом считалось, что температура, при которой функционирует топливный элемент, постоянна и равна  $T = 353 K = 80^{\circ}C$ .

Видно, что после включения тока (транзиент при потенциостатическом режиме) со временем происходит понижение величины габаритного тока с постепенным выходом его на предельное значение. По мере возрастания температур активного слоя  $T_s$  выход на предельное значение происходит при все более сокращающихся временах. Величина же предельных токов растет с ростом температуры  $T_s$  от примерного значения  $0,4 A/cm^2$  до величины, близкой к  $1 A/cm^2$ .

Более подробное представление о том, как при температурах  $T_s = 354 K$  и  $T_s = 360 K$  изменяется со временем габаритный ток  $I$ ,  $A/cm^2$ , можно получить с помощью таблиц 1 и 2 (вторые столбцы).

Как отмечалось в предыдущем разделе при максимальном затоплении всех газовых пор в зернах подложки во всем активном слое параметр  $\tau$  (приведенная степень затопления водой газовых пор в зернах подложки) достигает максимального значения  $\tau_{max} = 1,173 \times 10^{-4}$ . Данные третьих столбцов в таблицах 1 и 2 показывают, что при температуре активного слоя  $T_s = 354 K$  практически все газовые поры в зернах подложки оказываются заполненными водой ( $\tau = 7,604 \times 10^{-5}$ ), а при повышении температуры до уровня  $T_s = 360 K$  практически все газовые поры в зернах подложки оказываются свободными от воды ( $\tau = 2,760 \times 10^{-6}$ ).

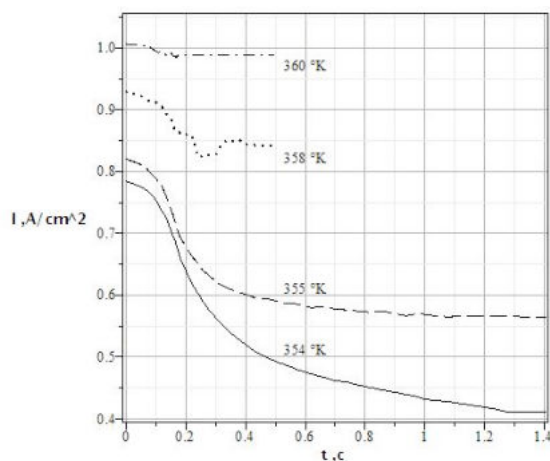


Рис.1. Зависимость величины габаритного тока от времени для температур активного слоя:  $T_s = 354$ ,  $T_s = 355$ ,  $T_s = 358$ ,  $T_s = 360 K$ , топливный элемент функционирует при постоянной температуре  $T = 353 K = 80^{\circ}C$ .  
Fig.1. Dependence of overall current on time for temperature of active layer  $T_s = 354$ ,  $T_s = 355$ ,  $T_s = 358$ ,  $T_s = 360 K$ . Temperature of fuel cell  $T = 353 K = 80^{\circ}C$ .

Общая картина распределения влаги по толщине активного слоя представлена на рис.2. На нем видно, как по мере увеличения температуры активного слоя  $T_s$  происходит уменьшения влагосодержания в активном слое. При этом имеется резкая граница между областью, прилегающей к фронтальной стороне

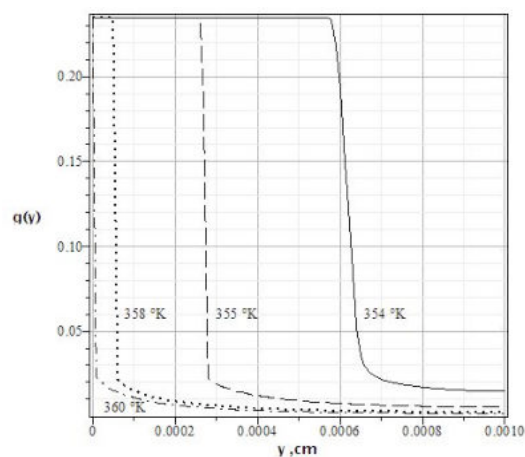


Рис.2. Распределение по толщине активного слоя степени заполнения газовых пор зерен подложки водой для четырех выбранных значений температуры активного слоя  $T_s$ : 354, 355, 358, 360, топливный элемент функционирует при постоянной температуре  $T = 353 \text{ K} = 80^\circ\text{C}$ .

Fig.2. Distribution in active layer of degree flooding pores in support grains for temperature of active layer  $T_s = 354$ ,  $T_s = 355$ ,  $T_s = 358$ ,  $T_s = 360 \text{ K}$ . Temperature of fuel cell  $T = 353 \text{ K} = 80^\circ\text{C}$ .

активного слоя – здесь все газовые поры в зернах подложки всегда полностью заполнены водой, и областью у тыльной поверхности активного слоя, которая оказывается уже практически свободной от воды.

Объяснение подобного распределения влаги в активном слое катода можно найти с помощью данных таблиц 1 и 2. В 4-м и 5-м столбцах этих таблиц приведены значения токов затопления  $i(0)$  (данные 4-х столбцов) и осушения  $is(0)$  (данные 5-х столбцов) на фронтальной поверхности активного слоя (при  $x = 0$ ). Видно, что ток затопления  $i(0)$  постепенно слабеет, а ток осушения  $is(0)$ , быстро достигнув максимума, затем стремительно уменьшается до нуля. Поэтому-то в области, прилегающей к фронтальной поверхности активного слоя, при любой температуре  $T_s$  достигается полное затопление газовых пор в зернах подложки (рис.2).

Таблица 1. Зависимость от времени главных параметров активного слоя при температуре  $T_s = 354 \text{ K}$ . Температура топливного элемента  $T = 353 \text{ K}$ .

Table 1. Dependence of main active layer parameters at temperature  $T_s = 354 \text{ K}$ . Temperature of fuel cell  $T = 353 \text{ K} = 80^\circ\text{C}$ .

t,с	$I, \text{A/cm}^2$	$\tau$	$i(0), \text{A}$	$is(0), \text{A}$	$i(L), \text{A}$	$is(L), \text{A}$
0	0,785	0	0	0	0	0
0,03	0,779	$8,639 \times 10^{-6}$	$2,742 \times 10^{-11}$	$4,867 \times 10^{-13}$	$2,975 \times 10^{-12}$	$1,779 \times 10^{-12}$
0,14	0,720	$2,898 \times 10^{-5}$	$3,900 \times 10^{-12}$	0	$3,014 \times 10^{-12}$	$2,966 \times 10^{-12}$
0,20	0,638	$3,631 \times 10^{-5}$	$1,758 \times 10^{-12}$	0	$3,105 \times 10^{-12}$	$3,071 \times 10^{-12}$
0,26	0,588	$4,161 \times 10^{-5}$	$1,760 \times 10^{-12}$	0	$3,195 \times 10^{-12}$	$3,158 \times 10^{-12}$
0,34	0,543	$4,684 \times 10^{-5}$	$1,762 \times 10^{-12}$	0	$3,323 \times 10^{-12}$	$3,289 \times 10^{-12}$
0,43	0,510	$5,120 \times 10^{-5}$	$1,763 \times 10^{-12}$	0	$3,486 \times 10^{-12}$	$3,448 \times 10^{-12}$
0,52	0,490	$5,463 \times 10^{-5}$	$1,764 \times 10^{-12}$	0	$3,633 \times 10^{-12}$	$3,598 \times 10^{-12}$
0,62	0,473	$5,783 \times 10^{-5}$	$1,765 \times 10^{-12}$	0	$3,763 \times 10^{-12}$	$3,737 \times 10^{-12}$
0,74	0,460	$6,122 \times 10^{-5}$	$1,765 \times 10^{-12}$	0	$3,908 \times 10^{-12}$	$3,881 \times 10^{-12}$
0,86	0,446	$6,422 \times 10^{-5}$	$1,765 \times 10^{-12}$	0	$4,028 \times 10^{-12}$	$4,003 \times 10^{-12}$
0,98	0,435	$6,690 \times 10^{-5}$	$1,766 \times 10^{-12}$	0	$4,160 \times 10^{-12}$	$4,136 \times 10^{-12}$
1,13	0,425	$6,989 \times 10^{-5}$	$1,766 \times 10^{-12}$	0	$4,310 \times 10^{-12}$	$4,292 \times 10^{-12}$
1,28	0,412	$7,263 \times 10^{-5}$	$1,766 \times 10^{-12}$	0	$4,481 \times 10^{-12}$	$4,455 \times 10^{-12}$
1,48	0,411	$7,604 \times 10^{-5}$	$1,766 \times 10^{-12}$	0	$4,612 \times 10^{-12}$	$4,604 \times 10^{-12}$

Иная ситуация складывается у тыльной поверхности активного слоя катода (при  $x = L$ ). Как показывают данные 6-го и 7-го столбцов таблиц 1 и 2, токи осушения  $is(L)$  в начальные моменты времени

растут быстрее, чем уменьшаются токи затопления  $I(L)$ . И наступает момент, когда у тыльной поверхности активного слоя катода токи затопления и осушения сравниваются. Это означает, что в этом сечении активного слоя газовые поры зерен подложки практически полностью освобождаются от влаги (степень затопления газовых пор в зернах подложки есть, но она очень мала). Наступление момента, когда токи  $i$  и  $i_s$  сравниваются, отчетливо прослеживается в последних двух столбцах таблицы 2.

Отметим, что вследствие омических ограничений потенциалы  $E$  у тыльной поверхности активного слоя всегда меньше потенциала катода  $E_0$ , как это видно из данных рисунка 3 (кривые рассчитаны для начальных моментов процесса транзиента тока). При этом чем меньше генерируемые токи (меньше разность температур  $T_s - T$ ), тем меньше и разность  $E(L) - E_0$ .

Необходимо еще отметить тот важный факт, что в начальный момент транзиента тока все газовые поры в зернах подложки в любом сечении активного слоя полностью свободны от воды. В порах имеются

Таблица 2. Зависимость от времени главных параметров активного слоя при температуре  $T_s = 360$  К.

Температура топливного элемента  $T = 353$  К.

Table 2. Dependence of main active layer parameters at temperature  $T_s = 360$  K. Temperature of fuel cell  $T = 353$  K =  $80^\circ\text{C}$ .

t, c	I, A/cm <sup>2</sup>	$\tau$	$i(0), \text{A}$	$i_s(0), \text{A}$	$i(L), \text{A}$	$i_s(L), \text{A}$
0	1,007	0	0	0	0	0
0,003	1,006	$1,092 \times 10^{-6}$	$5,199 \times 10^{-11}$	$2,736 \times 10^{-11}$	$2,610 \times 10^{-12}$	$8,398 \times 10^{-13}$
0,03	1,004	$2,208 \times 10^{-6}$	$4,693 \times 10^{-11}$	$4,467 \times 10^{-11}$	$2,612 \times 10^{-12}$	$2,605 \times 10^{-12}$
0,06	1,003	$2,239 \times 10^{-6}$	$4,493 \times 10^{-11}$	$3,804 \times 10^{-11}$	$2,612 \times 10^{-12}$	$2,612 \times 10^{-12}$
0,09	0,998	$2,401 \times 10^{-6}$	$3,302 \times 10^{-11}$	0	$2,613 \times 10^{-12}$	$2,613 \times 10^{-12}$
0,12	0,994	$2,593 \times 10^{-6}$	$2,040 \times 10^{-11}$	0	$2,643 \times 10^{-12}$	$2,643 \times 10^{-12}$
0,15	0,992	$2,711 \times 10^{-6}$	$1,104 \times 10^{-11}$	0	$2,679 \times 10^{-12}$	$2,679 \times 10^{-12}$
0,18	0,988	$2,759 \times 10^{-6}$	$2,698 \times 10^{-12}$	0	$2,679 \times 10^{-12}$	$2,679 \times 10^{-12}$
0,21	0,988	$2,760 \times 10^{-6}$	$2,679 \times 10^{-12}$	0	$2,679 \times 10^{-12}$	$2,679 \times 10^{-12}$
0,24	0,988	$2,760 \times 10^{-6}$	$2,679 \times 10^{-12}$	0	$2,679 \times 10^{-12}$	$2,679 \times 10^{-12}$
0,27	0,988	$2,760 \times 10^{-6}$	$2,679 \times 10^{-12}$	0	$2,679 \times 10^{-12}$	$2,679 \times 10^{-12}$

только молекулы кислорода и пары влаги, поэтому коэффициент диффузии кислорода максимален, всюду  $D = D_{\text{kn}} = 1,50 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с. И поэтому реализуется максимально благоприятный для токообразования в активном слое катода кнудсеновский режим подачи кислорода (размеры газовых пор в зернах подложки очень малы, порядка 10 нм).

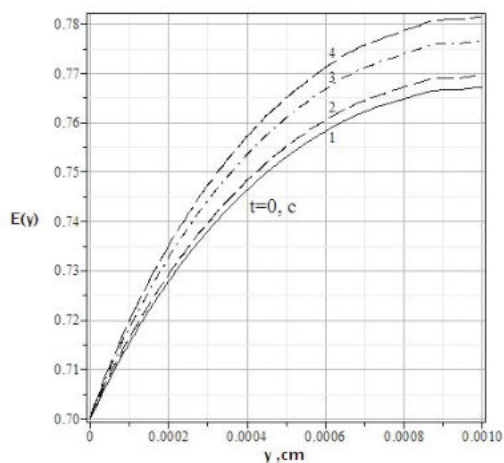


Рис.3. Начальные (при  $t = 0$ ) распределения потенциала  $E$ , В по толщине активного слоя для выбранных значений температуры активного слоя  $T_s$ : 1 – 354, 2 – 355, 3 – 358, 4 – 360 К. Температура топливного элемента  $T = 353$  К.



Fig.3. Distribution in active layer of potential  $E$  at time  $t = 0$  for temperature of active layer  $T_s$ : 1 - 354, 2 - 355, 3 - 358, 4 - 360 K . Temperature of fuel cell  $T = 353 \text{ K} = 80^\circ\text{C}$ .

Однако по мере протекания процесса транзиента тока начинается частичной или даже полное затопление газовых пор в зернах подложки водой. Режим подачи кислорода в зерна подложки меняется от кнудсеновского процесса вначале до внутридиффузионного, если газовые поры полностью затоплены водой. Что приводит к снижению величины габаритного тока (данные рис.1) и выходу его на постоянное значение.

Если по достижении постоянства габаритного тока рассчитать распределение потенциала по толщине активного слоя, то можно получить картину, представленную на рис.4. По мере увеличения величины температуры активного слоя  $T_s$  происходит постепенное уменьшения содержания воды в зернах подложки (данные рис.2) и разность потенциалов  $E(L) - E_0$  растет (кривые 1-4 на рис.4). При этом при максимальной температуре  $T_s = 360 \text{ K}$  наступает практически полное освобождение газовых пор в зернах подложки от воды (рис.2), поэтому-то вид кривой 4 на рис.4 уже фактически полностью повторяет вид кривой 4 на рис.3.

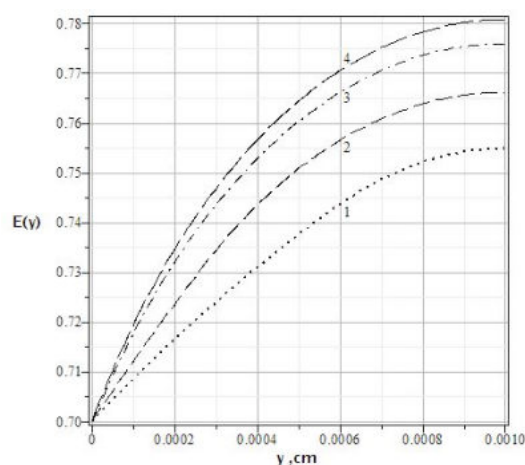


Рис.4. Конечные распределения потенциала  $E$ , В по толщине активного слоя для выбранных значений температуры активного слоя  $T_s$ : 1 – 354, 2 – 355, 3 – 358, 4 – 360 К. Температура топливного элемента  $T = 353 \text{ K}$ .

Fig.4. Finite distribution in active layer of potential  $E$  for temperature of active layer  $T_s$ : 1 - 354, 2 - 355, 3 - 358, 4 - 360 K . Temperature of fuel cell  $T = 353 \text{ K} = 80^\circ\text{C}$ .

## 5. Заключение

В данной статье показано, какую важную роль для процесса генерации тока в катоде топливного элемента с твердым полимерным электролитом играет величина средней температуры активного слоя катода. При генерации тока в активном слое катода всегда имеет место определенный разогрев активного слоя, его средняя температуры  $T_s$  всегда выше, хотя бы даже незначительно, чем температуры  $T$ , при которой функционирует топливный элемент. Но тут принципиально важно, насколько велика разность температур  $T_s - T$ .

Если в результате естественного разогрева активного слоя катода разность температур  $T_s - T$  оказывается невелика, как это обычно, видимо, и имеет место, то достаточно быстро происходит значительное затопление газовых пор в зернах подложки, где и происходит процесс восстановления кислорода до воды. Подача кислорода в зерна подложки затрудняется, поэтому величина генерируемого габаритного тока невелика.

В данной статье продемонстрировано, что величину габаритного тока катода можно значительно увеличить, если искусственно повышать теми или иными средствами температуру активного слоя катода. При этом возрастает не только величина токов обмена, но – главное – происходит частичное или даже полное освобождение пор зерен подложки от воды. Что и приводит в итоге к значительному возрастанию величины габаритного тока катода.

*Список обозначений параметров, характеризующие топливный элемент с нафием и платиной, и их принятые при расчетах величины*

*Параметры активного слоя катода с полимерным электролитом:*

$T = 353 \text{ K} = 80^\circ\text{C}$  – температура, при которой функционирует топливный элемент

$T_s$  – средняя температура активного слоя после его разогрева

$p^* = 101 \text{ кПа}$  – давление в камере для подачи кислорода

$c_0 = 510^{-6} \text{ г-моль/см}^3$  – растворимость кислорода в нафие при  $p^* = 101 \text{ кПа}$

$\Delta = 10 \text{ мкм} = 10^{-3} \text{ см}$  – толщина активного слоя

$k = 0,1 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  - удельная оптимальная протонная проводимость нафия

$D_g = 0,2 \text{ см}^2/\text{с}$  - коэффициент молекулярной диффузии кислорода в зернах-пустотах в активном слое при

$t = 80^\circ\text{C}$  и давлении в камере для подачи газового реагента  $p^* = 101 \text{ кПа}$

$L = 100 \text{ нм} = 10^{-5} \text{ см}$  – размер ребер зерен подложки, зерен нафия и зерен-пустот

$I, \text{ А/см}^2$  – габаритный ток активного слоя катода

$g = 0,5$  - доля зерен подложки в активном слое

$g_i = 0$  – доля зерен нафия в активном слое

$g_{\text{gas}} = 0,5$  – доля зерен-пустот в активном слое

$k^{**} = 4,5810^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  – эффективная протонная проводимость активного слоя катода

$D^{**} = 2,1810^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$  – эффективный коэффициент диффузии газа в активном слое катода

*Электрохимические параметры:*

$E_{\text{st}} = 1,05 \text{ В}$  – стационарный потенциал катода

$E^* = 0,825 \text{ В}$  – потенциал точки излома на поляризационной кривой

$E_0$  – потенциал катода

$b_1 = 2,610^{-2} \text{ В}$  – наклон тафелевской кривой в области высоких потенциалов

$b_2 = 5,210^{-2} \text{ В}$  – наклон тафелевской кривой в области низких потенциалов

$n = 4$  – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе восстановления кислорода

$i_0 = 1,0110^{-7} \text{ А/см}^2$  – ток обмена при  $t = 80^\circ\text{C}$

$F = 9,6510^4 \text{ Кл/моль}$  – число Фарадея

*Параметры зерен подложки:*

$g_e = 0,279$  - объемная концентрация (доля) углеродных микрокубиков в зерне подложки

$g_{ii} = 0,420$  - объемная концентрация (доля) нафия, входящего в состав протонного кластера в зернах подложки

$g_{gg} = 0,301$  - пористость, приходящаяся на пустоты в зерне подложки

$S_0 = 9,7210^{-10} \text{ см}^2$  - полная поверхность углеродного кластера в зерне подложки

$S_{\text{in}} = 5,2010^{-10} \text{ см}^2$  – активная (для электрохимического процесса) поверхность углеродного кластера внутри зерна подложки

$g_w$  – степень заполнения зерна подложки водой

$D_{kl}, \text{ см}^2/\text{с} = 1,5010^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  - эффективный коэффициент кнудсеновской диффузии газа в порах зерна подложки (зерно полностью свободно от воды)

$D_w = 4,110^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$  - коэффициент диффузии кислорода в порах зерна подложки, полностью заполненных водой

$k^{***} = 0,103$  - эффективная приведенная проводимость протонного кластера в зернах подложки

$d = 10 \text{ нм} = 10^{-6} \text{ см}$  – размер ребер углеродных частиц-кубиков в зернах подложки

$\delta = 2 \text{ нм} = 2 \times 10^{-7} \text{ см}$  - размер ребер частиц-кубиков нафия в зернах подложки

## Литература

1. M.A. Rubio, A. Urquia, S. Dormido. Diagnosis of PEM fuel cells through current interruption // Journal of Power Sources 171 (2007) 670–677.
2. Li H., Tang Y., Wang Z., Shi Z., Wu S., Song D., Zhang J., Fatih K., Zhang J., Wang X., Liu Z., Abouatallah R., Mazza A. A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell // Journal of Power Sources. 2008. V. 178. P. 103.

3. Yousfi-Steiner N., Mocoteguy Ph., Candusso D., Hissel D., Hernandez A., Aslanides A. A review on PEM voltage degradation associated with water management: Impacts, influent factors and characterization // *Journal of Power Sources*. 2008. V. 183. P. 260.
4. A.Z. Weber, M.A. Hickner. Modeling and high-resolution-imaging studies of water-content profiles in a polymer-electrolyte-fuel-cell membrane-electrode assembly // *Electrochimica Acta* 53 (2008) 7668–7674.
5. Tushar Swamy, E. C. Kumbur, and M. M. Mench. Characterization of Interfacial Structure in PEFCs: Water Storage and Contact Resistance Model // *Journal of The Electrochemical Society* 157(1) B77-B85 (2010).
6. Xuhai Wang and Trung Van Nguyen. Modeling the Effects of the Microporous Layer on the Net Water Transport Rate Across the Membrane in a PEM Fuel Cell // *Journal of The Electrochemical Society* 157(4) B496-B505 (2010).
7. M.A. Rubio, A. Urquia, S. Dormido. Diagnosis of performance degradation phenomena in PEM fuel cells // *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 2586–2590.
8. Jiao K., Li X. Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2011. V. 37. P. 221.
9. Li Chen, Hui-Bao Luan, Ya-Ling He, Wen-Quan Tao. Pore-scale flow and mass transport in gas diffusion layer of proton exchange membrane fuel cell with interdigitated flowfields // *International Journal of Thermal Sciences* 51 (2012) 132-144.
10. PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications / Ed. Zhang J. Springer Verlag London Limited, 2008. 1137 p.
11. Xie J., Wood I. D.L., Wayne D.M., Zawodzinski T.A., Atanassov P., Borup R.L. Durability of PEFCs at high humidity conditions // *J. Electrochem. Soc.* 2005. V. 152. P. A104.
12. Mukherjee P.P., Wang C.Y. Stochastic microstructure reconstruction and direct numerical simulation of the PEFC catalyst layer // *J. Electrochem. Soc.* 2006. V. 153. P. A840.
13. Rong F., Huang C., Liu Z.OS., Song D., Wang Q. Microstructure changes in the catalyst layers of PEM fuel cells induced by load cycling. Part I. Mechanical model // *J. Power Sources*. 2008. Vol. 175. P. 699.
14. Rong F., Huang C., Liu Z.OS., Song D., Wang Q. Microstructure changes in the catalyst layers of PEM fuel cells induced by load cycling. Part II. Simulation and understanding // *J. Power Sources*. 2008. Vol. 175. P. 712.
15. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. «Активный слой катода топливного элемента с полимерным электролитом: природа каналов подачи протонов и кислорода» // *Электрохимия*. 2012. Т.48. С.1192. [Chirkov Yu.G., Rostokin V.I. // *Russ. J. Electrochem.* 2012. V.48. P.1086].
16. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. «Катод топливного элемента с твердым полимерным электролитом: конструирование оптимальной структуры активного слоя» // *Электрохимия*. 2014. Т. 50 (9). С.968 [Chirkov Yu.G., Rostokin V.I. // *Russ. J. Electrochem.* 2014. V. 50 (9). P.872]
17. Чирков Ю.Г. «Пористые электроды в электрохимических технологиях: компьютерное моделирование» // *Альтернативная энергетика и экология*. 2014, №9, С.59.
18. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. «Компьютерное моделирование активного слоя катода топливного элемента с полимерным электролитом: учет процесса диффузии кислорода в зернах подложки» // *Альтернативная энергетика и экология*. 2014, №6, С.8.
19. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. «Компьютерное моделирование активного слоя катода топливного элемента с полимерным электролитом: о факторах, тормозящих полноценное протекание процесса генерации тока» // *Альтернативная энергетика и экология*. 2014, №9, С.8.
20. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. «Процесс затопления водой активного слоя катода топливного элемента с твердым полимерным электролитом» // *Альтернативная энергетика и экология*. 2014, №14, С.58.
21. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. «О степени заполнения зерен подложки водой: активный слой катода топливного элемента с нафием. компьютерное моделирование» // *Альтернативная энергетика и экология*. 2014, №17, С.57.
22. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. «Компьютерное моделирование активного слоя катода топливного элемента с твердым полимерным электролитом: как можно увеличить величину габаритного тока, регулируя влагообмен в зернах подложки» // *Альтернативная энергетика и экология*. 2015, №4, С.46.
23. Parthasarathy A., Srinivasan S., Appleby A.J., Martin C.R. Temperature dependence of the electrode kinetics of oxygen reduction at the platinum/Nafion - a microelectrode investigation // *J. Electrochem. Soc.* 1992. V. 139 P. 2530.
24. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. «Теория пористых электродов: расчет габаритных характеристик катода для случая, когда поляризационная кривая имеет участки с различными наклонами» // *Электрохимия*. 2006. Т.42 (7). С.806 [Chirkov Yu.G., Rostokin V.I. // *Russ. J. Electrochem.* 2006. V. 42 (9). P.722]

