

УДК 541.136

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АКТИВНОГО СЛОЯ КАТОДА ВОДОРОДНО-КИСЛОРОДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ: ОБЪЯСНЕНИЕ ПРИРОДЫ КОЛЕБАНИЙ ГАБАРИТНОГО ТОКА

© 2018 г. Ю. Г. Чирков<sup>1,\*</sup>, В. Н. Андреев<sup>1</sup>, В. И. Ростокин<sup>2,\*\*</sup>, А. В. Кузов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН  
119071, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский ядерный университет (МИФИ)  
115409, Москва, Каширское шоссе, 31, Россия

\*e-mail: olga.nedelina@gmail.com

\*\*e-mail: viktor.rostockin@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.12.2016 г.

Подписана в печать 07.07.2017 г.

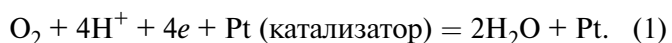
Проведено полное компьютерное моделирование структуры (и транспортной, и зерен подложки – агломератов углеродных частиц, на поверхность которых нанесен катализатор – Pt) и процессов генерации тока активного слоя (АС) катода топливного элемента с твердым полимерным электролитом. Изучен процесс функционирования АС в потенциостатическом режиме и проведены расчеты, показывающие как колебания температуры  $T_s$  АС и топливного элемента  $T$  влияют на величину габаритного тока катода  $I$  и на степень затопления водой зерен подложки. Впервые показано (экспериментально и моделированием), что изменение разности температур  $T_s - T$  вызывает колебания  $I$  и степени затопления водой зерен подложки: с ростом  $T_s - T$  растет  $I$ , а затопление зерен подложки водой падает, и наоборот – при снижении  $T_s - T$  падает  $I$ , а затопление зерен подложки водой возрастает. Приведено объяснение подобных явлений с учетом структуры зерен подложки, в которых идет восстановление  $O_2$  и генерация  $H_2O$ . Здесь имеются собственные каналы для транспорта к катализатору протонов и молекул  $O_2$ . Выделяющаяся в зернах подложки вода способна частично или даже полностью заполнить газопоры, по которым к платине доставляется кислород. В результате генерируемый в зернах подложки ток может значительно снизиться, при этом уменьшается и величина  $I$ . Степень заполнения зерен подложки водой определяется двумя процессами: затопления и осушения. Источник затопления – генерация тока, источник осушения – диффузия насыщенных паров воды и фильтрация воды в нанопорах. Скорость затопления тем выше, чем ниже величина потенциала катода, скорость же удаления воды растет или снижается с увеличением или с уменьшением разности температур  $T_s - T$ , колебания разности которых естественным образом приводят к колебаниям величины  $I$ .

**Ключевые слова:** активный слой катода топливного элемента с полимерным электролитом, компьютерное моделирование, потенциостатический режим генерации тока, влагообмен в зернах подложки, расчет габаритных характеристик катода.

DOI: 10.7868/S0424857018040059

### ВВЕДЕНИЕ

Водородно-кислородные (воздушные) топливные элементы (ТЭ) с твердым полимерным электролитом (нафионом) являются одним из наиболее обещающих источников экологически чистой и высокоэффективной электроэнергии в XXI веке. В этих электрохимических устройствах наиболее проблемный узел – катод, где совершается процесс восстановления кислорода в кислой среде:



Удовлетворительное проведение этого процесса требует непрерывной подачи в активный слой (АС) катода к катализатору протонов, электронов, молекул кислорода и удаления образующихся молекул воды.

Необходимость организации оптимального влагообмена в мембранно-электродном блоке (МЭБ) топливного элемента с нафионом очевидна. Этим вопросам посвящены многие работы [1–9]. К сожалению, детально разбирая процессы влагообмена в МЭБ в целом, и в частности – в мембране

нафиона, в микропористых и газодиффузионных слоях, в камерах для подачи газов, обычно мало внимания уделяется влагообмену в активном слое катода. Точнее говоря, в порах зерен подложки (в агломератах углеродных частиц, на поверхность которых нанесена платина), где, собственно, и происходит генерация тока.

В [10] с помощью методов компьютерного моделирования было обнаружено, что величины генерируемого в активном слое катода габаритного тока существенным образом зависят от того, насколько газовые поры в зернах подложки оказываются заполненными водой.

Выделение воды в зернах подложки при потенциостатическом режиме генерации тока в катоде с нафионом может изменять величину габаритного тока, снижать его — это явление называется транзиентом тока. В [11] удалось установить природу транзиента и теоретически проследить, как во времени идут процессы затопления зерен подложки всего активного слоя, не только отдельных.

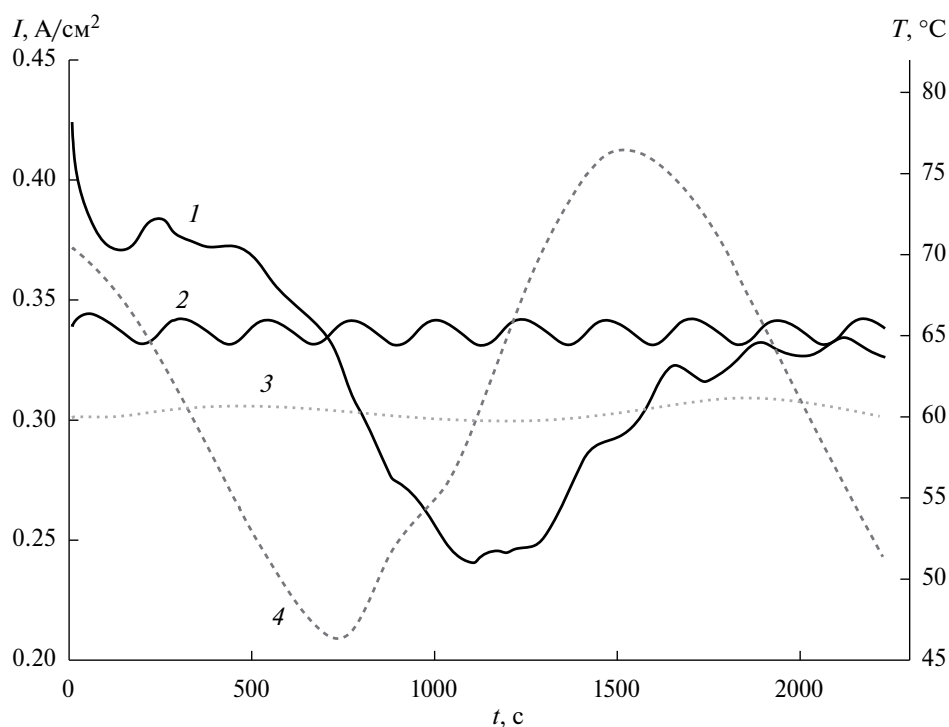
Транзиент габаритного тока наблюдается вследствие снижения температуры активного слоя и зерен подложки в нем. Из-за этого происходит постепенное затопление водой газовых пор в зернах подложки, что приводит в итоге к значительному уменьшению величины габаритного тока катода.

Хотя транзиент габаритного тока давно известен экспериментально, менее известно, какие факторы вызывают не уменьшение, а напротив — увеличение габаритного тока катода. Оказывается для этого необходимо всего лишь увеличивать температуру активного слоя. В статье приведены примеры подобных экспериментальных фактов.

## 1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При работе топливного элемента с твердым полимерным электролитом (нафионом) на катоде приходится увлажнять поступающий к его активному слою кислород. Температура увлажнителя может испытывать заметные колебания. При этом подверженной колебаниям оказывается и величина габаритного тока катода.

На рис. 1 представлена полученная экспериментально взаимосвязь изменения температуры катодного увлажнителя с изменением токовых характеристик. Температура испытательной ячейки в ходе эксперимента оставалась равной  $65 \pm 2$  °С. Нагреватели-вкладыши расположены в стяжных пластинах ячейки, термопара вставлена вглубь графитовой пластины, контактирующей с газодиффузионным слоем катода. Температура катодного и анодного активных слоёв обеспечивается нагревом ячейки. Степень увлажнения поступающих на электроды газов (воздуха и водорода) задана как



**Рис. 1.** Характеристики  $\text{H}_2\text{—O}_2$  топливного элемента, работающего при постоянном напряжении 0.7 В. 1 — изменение тока,  $\text{A}/\text{cm}^2$  (левая ось ординат); 2 — температура топливного элемента, °С; 3 — температура анодного увлажнителя, °С; 4 — температура катодного увлажнителя, °С 2, 3, 4 — правая ось ординат.

соотношение температуры в увлажнителе и температуры ячейки. Подвод газов от увлажнителей к ячейке осуществляется по термостатируемым рукавам (70 °С). Температура анодного увлажнителя в ходе эксперимента оставалась равной  $60 \pm 2$  °С. Равномерное колебание температуры катодного увлажнителя осуществлялось в пределах 45–75 °С, что приводило к поступлению в ячейку ТЭ воздуха со степенью увлажнения, меняющейся от низкого значения (при < 55 °С) до переувлажнения (при > 65 °С). Это приводило к различному содержанию воды в катодном пространстве. Видно, что волнообразное изменение температуры катодного увлажнителя приводит к изменению токовых характеристик аналогичного характера. А именно, понижение температуры увлажнителя влечет за собой снижение тока, и наоборот – рост температуры увлажнителя вызывает повышение тока.

#### *Методика изготовления мембранно-электродного блока и проведения испытаний*

На мембрану Nafion 212 толщиной 50 мкм проводили напыление водно-спиртовой суспензии порошка катализатора (10 мг катализатора на 1 мл бидистиллата), содержащей иономер (Nafion®), количество которого (N/C) рассчитывали как долю от сажи-носителя катализатора, эта величина составляла 0.6. На мембрану с противоположных сторон наносили анодный и катодный слой. Площадь активного слоя каждого электрода составляла 25 см<sup>2</sup>. Газодиффузионные слои (ГДС) совмещали с АС катода и анода методом горячего прессования при температуре 135 °С и давлении 30 кг/см<sup>2</sup>. В качестве ГДС использовали графитизированные волокнистые материалы Sigraset марки 10BC. Продолжительность прессования составляла 30 с. В качестве катализатора АС анода использовали Pt/C (марки HiSPEC9100) с содержанием Pt 60 мас.%, загрузка 0.30 мг<sub>Pt</sub>/см<sup>2</sup> при соотношении N/C = 0.6. На катоде использовали изготовленный в ИФХЭ РАН катализатор Pt/УНТ (углеродные нанотрубки) с 40 мас.% содержанием Pt, загрузка 0.23 мг<sub>Pt</sub>/см<sup>2</sup>. Собранный МЭБ устанавливали в испытательную ячейку (Arbin, 25 см<sup>2</sup>). Испытания проводили на испытательном стенде Arbin (США), который позволяет контролировать температуру увлажнителя, подающего воздух на катод, температуру увлажнителя, подающего водород на анод и температуру ячейки. Испытания проводили при постоянной температуре топливного элемента –65 °С, и неизменной температуре анодного увлажнителя 60 °С. Температуру катодного увлажнителя варьировали.

Цель работы исследования – с помощью компьютерного моделирования объяснить природу колебаний габаритного тока катода, его зависимость от колебаний температур как увлажнителя, так и топливного элемента.

## 2. МОДЕЛЬ СТРУКТУРЫ АКТИВНОГО СЛОЯ КАТОДА

Структура активных слоев катодов с нафием и платиной на углеродных носителях многокомпонентна и крайне сложна (характеризуется примерно 10 параметрами). Провести ее полное компьютерное моделирование удалось лишь после проведения большого комплекса исследований методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии [12–16].

В результате этих исследований было установлено, что в АС катода с нафием должны быть прежде всего созданы каналы для подачи всех участников электрохимического процесса – молекул кислорода, протонов и электронов. Все это в совокупности образует “транспортную” структуру активного слоя. Моделью эту структуру можно представить в виде смеси из зерен подложки (агломераты углеродных частиц, на поверхность которых нанесена Pt), зерен нафиема (агломераты молекул нафиема) и зерен-пустот. Так возникает “модель равновеликих кубических зерен трех типов” [17].

Введем обозначения. Пусть  $g$  – объемная концентрация (доля) в модельном кубе зерен подложки,  $g_i$  – доля зерен нафиема,  $g_{\text{gas}}$  – доля, приходящаяся на зерна-пустоты. Очевидно, имеет место соотношение  $g + g_i + g_{\text{gas}} = 1$ .

В активном слое спонтанно возникают кластеры (совокупности связанных между собой зерен определенного типа). Кластеры, простирающиеся на всю толщину АС, обеспечивают условия для протекания электрохимического процесса в любом сечении активного слоя. Условия, при которых становится возможным образование таких кластеров, являющихся каналами для подачи в АС электронов, протонов и кислорода, и свойства таких кластеров должны обсуждаться в рамках теории перколяции [18].

Охарактеризуем теперь величины параметров активного слоя в целом. Будем считать в дальнейшем, что  $g = 0.5$ ,  $g_{\text{gas}} = 0.5$  и  $g_i = 0$ . Зерна нафиема в активном слое отсутствуют, но нафием имеется в зернах подложки, так что активный слой в целом все же обладает определенной протонной проводимостью.

В работе [19] методами компьютерного моделирования структуры трехкомпонентного АС были продемонстрированы преимущества такой структуры ( $g = 0.5$ ,  $g_{\text{gas}} = 0.5$  и  $g_i = 0$ ). Первое достоинство выбранных параметров – максимальное соприкосновение в АС газового кластера с кластером зерен подложки. Здесь эффективные коэффициенты диффузии кислорода и паров воды максимальны, что наиболее благоприятствует подаче кислорода в зерна подложки и отводу образующейся в них воды.

Не менее важно и второе обстоятельство. Можно показать, что в подобной структуре АС в подавляющем большинстве случаев в зернах подложки имеет место диффузия молекул кислорода вглубь зерна подложки лишь с одной из 6 его граней, сопровождающаяся поглощением  $O_2$  на доступных электрокатализатору участках поверхности углеродного кластера внутри зерна подложки. Таким образом, можно ограничиться расчетом одномерного процесса диффузии кислорода в каждом отдельном зерне подложки.

Пока мы обозначили лишь транспортный “этаж” всей модельной структуры активного слоя – систему структур, способную обеспечивать транспорт электронов, протонов и кислорода. Все это поставляется к границам соответствующих зерен подложки, где в конечном итоге и совершается акт восстановления кислорода до воды. Однако транспортные процессы создают условия, *необходимые* для восстановления кислорода, но явно *не достаточные!* Дело в том, что сами зерна подложки имеют в свою очередь сложную трехкомпонентную структуру.

Модель структуры зерен подложки (будем предполагать, что все зерна подложки в активном слое идентичны) складывается из трех компонентов: а именно из углеродных частиц, образующих кластер (на его поверхности находится платина), частиц нафiona и микропор-пустот. Такая модель была предложена в [20]. В ней  $g_e$  – 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  $g_{gg}$  приведены в конце.

В [20] было показано, что в зернах подложки с выбранными нами значениями параметров величина эффективного коэффициента кнудсеновской диффузии кислорода в газовых порах зерна подложки (при условии, что все эти поры свободны от влаги) велика –  $D_{kn} = 1.50 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ . 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, поэтому эффективный коэффициент диффузии в газовых порах значительно уменьшается, достигнув величины  $D_w = 4.1 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ . Возможен и промежуточный режим генерации тока, когда газовые поры в зерне подложки лишь частично заполнены водой.

Влагообмен в зернах подложки складывается из двух процессов: затопления пор зерен подложки

водой при генерации тока и их осушения. Будем дальше полагать, что имеет место процесс удаления воды по двум механизмам: путем испарения и фильтрации.

Далее будет показано, что если затопление зерен подложки определяется главным образом величиной потенциала катода  $E_0$ , то осушение в основном зависит от того, насколько температура АС  $T_s$  превышает температуру  $T$  функционирования топливного элемента. Таким образом, возникает возможность при фиксированном значении  $E_0$ , регулируя тем или иным способом  $T$  и  $T_s$ , добиться практически полного осушения газовых пор в зернах подложки. Что способствует значительному ускорению хода процесса восстановления кислорода (формула (1)) и в итоге существенно увеличивает величину габаритного тока катода.

### 3. ПРОЦЕСС ЗАТОПЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ ПОР В ЗЕРНАХ ПОДЛОЖКИ

Расчеты величин габаритного тока катода нельзя проводить, не определив процессы влагообмена в зернах подложки. Вначале рассмотрим процесс затопления водой газовых пор в этих зернах.

Методика расчета генерируемых в зернах подложки токов  $i$  (в А) была подробно изложена в [11]. Там было показано, что величину  $i$  можно рассчитать по формуле:

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

где зависимость тока обмена  $i_0$  (в А/см<sup>2</sup>) от  $T_s$  имеет вид [21]:

$$i_0 = 10^{-8} \exp \left[ 8804 \left( \frac{1}{323} - \frac{1}{T_s} \right) \right]. \quad (3)$$

В формуле (2) число электронов, участвующих в электровосстановлении кислорода  $n = 4$ , число Фарадея  $F = 9.65 \times 10^4$  Кл/моль, эффективный кнудсеновский коэффициент диффузии, как отмечалось выше,  $D_{kn} = 1.50 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ , растворимость кислорода в нафione 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 нафione  $c/c_0$  и поляризации катода  $\eta$  должны быть определены в последующих расчетах.

**Таблица 1.** Зависимость эффективного коэффициента диффузии кислорода  $D$  от степени затопления газовых пор в зерне подложки водой  $g_w$ 

$g_w$	0	0.0117	0.0235	0.0578	0.0775	0.1174	0.1761	0.1878	0.1995	0.2347
$D \times 10^5$	1.50	0.596	0.390	0.202	0.151	0.0739	0.0344	0.0250	0.0190	0.000410

Подлежит расчету и значение приведенного эффективного коэффициента диффузии  $D^*$ , который также зависит от времени (ибо идет процесс постепенного заполнения газовых пор в зерне подложки водой). При этом

$$D^* = D/D_{\text{кп}} \quad (4)$$

и  $D^*$  изменяется в пределах от 1.0 (когда в зерне подложки нет воды) до значения  $D^* = (4.1/1.5) \times 10^{-4}$  (когда газовые поры в зерне подложки полностью затоплены водой). Зависимость истинного коэффициента диффузии  $D$  от степени затопления пор в зернах подложки водой  $g_w$  приведена в табл. 1.

При  $g_w = 0.2347$  газовые поры в зерне подложки полностью заполнены водой. Отметим также, что в формуле (2) фигурирующие в расчетах потенциалы  $E$  необходимо переводить в поляризации  $\eta$  по следующим правилам:

$$\text{Если } E_{\text{ст}} \geq E \geq E^*, \text{ то } \eta = \frac{1.05 - E}{0.026}, \quad (5)$$

$$\text{Если } E \leq E^*, \text{ то } \eta = \frac{1.05 - 0.825}{0.026} + \frac{0.825 - E}{0.052}, \quad (6)$$

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

#### 4. ПРОЦЕСС УДАЛЕНИЯ ВОДЫ ИЗ ЗЕРЕН ПОДЛОЖКИ ИСПАРЕНИЕМ

Рассмотрим теперь диффузионный процесс выделения паров воды из зерна подложки. Изучаемая трехкомпонентная система (углеродные частицы с Pt, нафийон, газовые поры, открытые для

диффузии кислорода и паров воды) крайне сложна для анализа, поэтому необходимо было сделать ряд упрощающих предположений.

В результате генерирования тока в катоде (процесс восстановления кислорода до воды идет в зернах подложки) происходит его разогревание. Температура углеродного кластера в зернах подложки  $T_s$  оказывается выше температуры  $T$ , при которой функционирует ТЭ. С учетом высокой теплопроводности воды и низкой теплопроводности газовой фазы (кислород + молекулы пара), можно с достаточной степенью точности предположить, что вода в зернах подложки также имеет температуру  $T_s$ , а температура в порах-пустотах (транспортная часть структуры АС), подающих в активный слой кислород, оказывается ниже  $T_s$ . Поэтому создается возможность для испарения воды с поверхности жидкости и к последующему уносу ее паров из газовых пор зерна подложки диффузионным путем.

Все подробности, связанные с получением величины тока испарения  $i_s$  приведены в [11]. Для  $i_s$  (в А) имеем выражение:

$$i_s = 0.002\beta^{1/2} \frac{FD_s L}{R} \left( \frac{P_s}{T_s} - \frac{P}{T} \right) \tanh(\beta^{1/2}), \quad (7)$$

где  $T_s > T$  (происходит разогрев активного слоя), а  $P_s$  и  $P$  — давления насыщенных паров воды, соответствующих этим температурам. При проведении расчетов давления следует выражать в кПа.

Входящий в выражение (7) и зависящий от степени затопления газовых пор зерна подложки водой  $g_w$  параметр  $\beta$  можно определить с помощью данных табл. 2.

А зависимость эффективного коэффициента диффузии паров воды  $D_s$  от степени затопления газовых пор зерна подложки водой  $g_w$  представлена в табл. 3.

**Таблица 2.** Зависимость величины параметра  $\beta$  от степени затопления пор зерна подложки водой  $g_w$ 

$g_w$	0	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12	0.14	0.16	0.18	0.20	0.22	0.23
$\beta$	0	0.421	0.999	1.594	2.159	2.65	3.036	3.282	3.348	3.18	2.708	1.709	0

**Таблица 3.** Зависимость эффективного коэффициента диффузии паров воды  $D_s$  см<sup>2</sup>/с от степени затопления газовых пор зерна подложки водой  $g_w$ 

$g_w$	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
$D_s \cdot 10^5$	2.24	1.712	1.253	0.8144	0.4655	0.2493	0.1318	0.07855	0.03346	0

## 5. ФИЛЬТРАЦИЯ ВОДЫ В ЗЕРНАХ ПОДЛОЖКИ

В зернах подложки поток воды идет от поверхности углеродного кластера, на котором находятся микрочастицы платины и где совершается электрохимический процесс, к поверхности граней модельного куба зерна подложки. Вода движется сквозь пористую среду, образованную кластером, состоящим из мелких частиц нафiona (нафionный кластер). При этом газовые поры этого кластера могут быть частично или даже полностью заполнены влагой.

Обычно фильтрацию воды принято описывать с помощью закона Дарси [21–23]. Для зерен подложки, имея в виду что в них существует перепад давлений насыщенных паров воды  $P_s - P$ , получим выражение

$$v = k_f g_w \frac{P_s - P}{L}, \quad (8)$$

где  $v$  – скорость потока влаги,  $L$  – длина ребра зерна подложки,  $g_w$  – степень затопления зерна подложки ( $0 \leq g_w \leq 0.2347$ ),  $k_f$  – коэффициент пропорциональности в законе Дарси.

Если  $Q = vS$  – количество вытекающей воды,  $S = L^2$  – площадь грани зерна подложки, то за время  $\Delta t$  вытекает воды  $\Delta Q = k_f g_w L (P_s - P) \Delta t$ . Пусть ток истекания воды из зерна подложки есть  $iv$ , А. Тогда за время  $\Delta t$  количество вытекающей воды  $\Delta Q$  можно представить как

$$\Delta Q = 9 \frac{iv}{F} \Delta t, \quad (9)$$

В итоге имеем для тока фильтрации выражение

$$iv = 10^{-3} k_f FL g_w \frac{P_s - P}{9}. \quad (10)$$

При этом разность давлений паров  $P_s - P$  следует выражать в кПа.

Таким образом, с учетом фильтрации воды из зерна подложки суммарный ток  $j$  (в А) в зернах подложки принимает вид

$$j = i - is - iv. \quad (11)$$

К сожалению, константу  $k_f$  в законе Дарси для зерен подложки точно рассчитать довольно трудно. Во-первых, потому что нет детального представления об особенностях сложной структуры нафionного кластера в зерне подложки и о том, как в его порах при наличии газовой пористости (неполное затопление газовых пор водой) распределена вода.

Во-вторых, здесь имеет место фильтрация воды в ультратонких каналах. Но известно [24–27], что при малых скоростях фильтрации в ультратонких

каналах возникают нарушения закона Дарси. Их связывают с проявлением сил молекулярного взаимодействия частиц  $H_2O$  и среды (пористой породы), в которой и совершается фильтрация воды.

В силу этих причин приходится варьировать величину  $k_f$ , задавая для нее разумные значения в районе, как показывают предварительные оценки, величины  $k_f \sim 10^{-7}$ . Что и будет сделано ниже.

## 6. ПРОГРАММА РАСЧЕТОВ

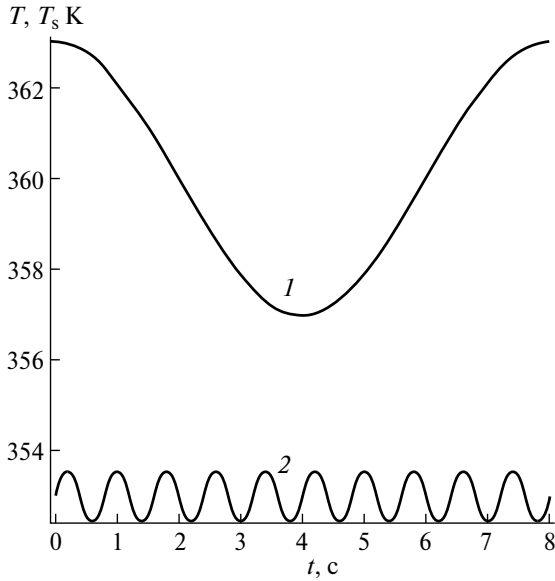
Обратимся теперь вновь к экспериментальным данным, представленным на рис. 1. Мы не знаем точно, как изменения температуры увлажнителя на катоде сказываются на характере подъемов и спадов температуры АС катода и, следовательно, на  $T_s$ . Однако разумно предположить, что колебания температур в АС существуют и они много меньше колебаний температур в увлажнителе.

При проведении расчетов будем полагать, что имеет место потенциостатический режим генерации тока на катоде. Далее будем считать, что колебания температур  $T_s$  и  $T$  при которых функционирует топливный элемент, можно описать соответствующими синусоидами:  $T_s = 360 - 3 \cdot \sin(0.25\pi t - \pi/2)$ ,  $T = 353 + 0.5 \cdot \sin(2.5\pi t)$ . Таким образом, средняя температура топливного элемента равна  $80^\circ\text{C}$  ( $353\text{ K}$ ), а средняя температура АС –  $90^\circ\text{C}$  ( $363\text{ K}$ ). Как и в экспериментах (рис. 1), размах колебаний топливного элемента заключен в пределах  $1$  град., в то время как размах колебаний температуры активного слоя гораздо выше –  $6$  град. (рис. 2).

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

Ниже представлен алгоритм расчета колебаний габаритного тока, на основе которого при выбранном потенциале активного слоя  $E_0$  изучался процесс постепенного затопления водой пор в зернах подложки при условии, что в начале этого процесса все газовые поры в зернах подложки были свободны от воды и в порах имел место наиболее благоприятный для генерации тока кнудсеновский режим диффузии молекул кислорода и паров воды.

1. Итак, выбираем величину потенциала катода  $E_0 = 0.6\text{ В}$ .



**Рис. 2.** Принятые при проведении компьютерного моделирования зависимости температур от времени: 1 – температура активного слоя, 2 – температура топливного элемента.

2. Определяем характеристики структуры зерен подложки (все они в активном слое одинаковы по своим свойствам), которые указаны в конце статьи.

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

4. Задаем 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  $k^{**} = 4.58 \times 10^{-3}$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup> и эффективный коэффициент диффузии кислорода в активном слое  $D^{**} = 2.18 \times 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/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 (2)) в зернах подложки всюду  $D = D_{\text{kn}} = 1.50 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с (в формуле (4)  $D^* = 1$ ).

6. Сделаем важное замечание. Температура активного слоя  $T_s$  меняется во времени, поэтому необходимо формулу (3) переписать в виде [28]

$$i_0 = 10^{-8} \exp \left[ 8804 \left( \frac{1}{323} - \frac{1}{T_s} \right) \right] = 10^{-8} \alpha(t),$$

(ток в А/см<sup>2</sup>), (12)

и тогда вместо формулы (2) для тока затопления получим новое выражение

$$i = (nFD^* D_{\text{kn}} c_0 L i_0 S_{\text{in}})^{1/2} \frac{c}{c_0} e^{\eta/2} \tanh \times$$

$$\times \left[ \left( \frac{10^{-8} S_{\text{in}}}{nFD^* D_{\text{kn}} c_0 L} \right)^{1/2} e^{\eta/2} \right] \alpha^{1/2}. \quad (13)$$

7. Расчет габаритных токов катода ведем с учетом того, что поляризационная кривая процесса восстановления кислорода до воды имеет два наклона. Можно показать [29], что генерацию тока в активном слое катода описывает система двух уравнений второго порядка

$$\frac{d^2 \eta}{dy_0^{*2}} = \frac{c}{c_0} D^{*1/2} e^{\eta/2} \tanh \left[ \left( \frac{10^{-8} S_{\text{in}}}{nFD^* D_{\text{kn}} c_0 L} \right)^{1/2} e^{\eta/2} \right] \alpha^{1/2}, \quad (14)$$

$$\frac{d^2(c/c_0)}{dy_0^{**2}} = \frac{c}{c_0} D^{*1/2} e^{\eta/2} \tanh \times$$

$$\times \left[ \left( \frac{10^{-8} S_{\text{in}}}{nFD^* D_{\text{kn}} c_0 L} \right)^{1/2} e^{\eta/2} \right] \alpha^{1/2}, \quad (15)$$

в которых приведенные координаты получаются делением координаты на соответствующие характерные омические и диффузионные длины, поэтому

$$y_0^* = y/L_{\text{ohm},0} \quad \text{и} \quad y_0^{**} = y/L_{\text{d},0}.$$

Вместе с выражениями для характерных токов (омическим и диффузионным)  $I_{\text{ohm},0}$  и  $I_{\text{d},0}$  имеем выражения для характерных длин  $L_{\text{ohm},0}$  и  $L_{\text{d},0}$  (взяты в области высоких потенциалов, где  $b_1 = 2.6 \cdot 10^{-2}$  В):

$$L_{\text{ohm}} = L_{\text{ohm},0} \alpha^{-1/4} =$$

$$= \left[ \frac{b_1 k^{**} L^3}{g (10^{-8} nFD_{\text{kn}} c_0 L S_{\text{in}})^{1/2}} \right]^{1/2} \cdot \alpha^{-1/4}, \quad (16)$$

$$I_{\text{ohm}} = I_{\text{ohm},0} \alpha^{1/4} =$$

$$= \left[ \frac{b_1 k^{**} g (10^{-8} nFD_{\text{kn}} c_0 L S_{\text{in}})^{1/2}}{L^3} \right]^{1/2} \alpha^{1/4}, \quad (17)$$

$$L_d = L_{d,0}\alpha^{-1/4} = \left[ \frac{nFD^*c_0L^3}{g(10^{-8}nFD_{kn}c_0LS_{in})^{1/2}} \right]^{1/2} \alpha^{-1/4}, \quad (18)$$

$$I_d = I_{d,0}\alpha^{1/4} = \left[ \frac{nFD^*c_0g(10^{-8}nFD_{kn}c_0LS_{in})^{1/2}}{L^3} \right]^{1/2} \alpha^{1/4}. \quad (19)$$

И теперь величину генерируемого габаритного тока следует считать по формуле

$$I = -I_{ohm,0} \frac{d\eta}{dy^*} \text{ при } y^* = 0. \quad (20)$$

8. Следующий шаг – расчет начального распределения суммарных токов (приток воды минус ее отток)  $j = i - is - iv$  по толщине активного слоя. Считая, что в момент включения тока коэффициент диффузии максимален  $D = D_{kn} = 1.50 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  в любом сечении активного слоя катода, можно по формулам (12) и (13) 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. Если зерно подложки полностью заполнено водой, то в нем  $D = 4.1 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ .

9. После этого расчет проводится следующим образом. Задаем произвольный малый интервал времени –  $\Delta t$ . Зная распределение влаги по толщине активного слоя в момент времени  $t_{i-1}$  и соответствующие значения коэффициента диффузии  $D(y_0^*)$ , определяем распределение влаги в момент времени  $t_i = t_{i-1} + \Delta t$  ( $i = 1, 2, \dots$ ), решая уравнение

$$\frac{dg_w(y_0^*, t)}{dt} = 9 \frac{j(y_0^*, t)}{FL^3} \quad (21)$$

с начальным условием

$$g_w(y_0^*) = g_w(y_0^*, t_{i-1}) \quad (\text{при } i = 1 \quad t = 0, \quad g_w(y_0^*, 0) = 0). \quad (22)$$

При этом зависимость коэффициента диффузии  $D$  от влагосодержания в зерне аппроксимируется кубическим сплайном на базе реперных данных табл. 1.

10. В каждый момент времени  $t_i$  с новыми значениями коэффициентов диффузии  $D(y_0^*, t_i)$  вновь ведется расчет габаритного тока, и далее все перечисленные выше предыдущие процедуры повторяются.

Примечание: если  $D$  достиг крайнего значения (зерно полностью заполнилось водой), то дальше  $D = 4.10 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ , и это значение уже не меняется.

11. Теперь еще необходимо найти удельный (на единицу поверхности активного слоя) объем количества воды  $\tau$ , выделившейся в активном слое толщины  $\Delta$  по формуле

$$\tau = \frac{gL^3}{L^2} \sum_{n=1}^{n=\Delta/L} g_{wn}. \quad (23)$$

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

$$\tau_{\max} = gL0.2347 \frac{\Delta}{L} = 0.2347g\Delta. \quad (24)$$

В рассматриваемом нами случае (при  $g = 0.5$  и  $\Delta = 10^{-3} \text{ см}$ )  $\tau_{\max} = 1.173 \times 10^{-4}$ .

## 7. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И СОПОСТАВЛЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

В табл. 4 представлено как во времени (первый столбец) меняются основные характеристики активного слоя катода. Синусоидально изменяются температура активного слоя  $T_s$  (второй столбец) и температура топливного элемента (третий столбец).

В столбце 4 представлены данные о величине габаритного тока  $I$ . Он от высокого начального значения  $3.098 \text{ А/см}^2$  снижается до минимума  $1.745 \text{ А/см}^2$  и затем возрастает до величины  $2.426 \text{ А/см}^2$ . Полезно сравнить экспериментальные данные (рис. 1) с расчетными (рис. 3). Хотя эксперимент проводился при температуре  $65^\circ\text{C}$ , а расчеты выполнены для температуры  $80^\circ\text{C}$ , наблюдается хорошее качественное согласие между характером экспериментальных и расчетных кривых. К сожалению, колебания температур АС в экспериментах не регистрировались. Поэтому значения для периодов колебаний активного слоя  $T_s$  и топливного элемента  $T$  выбраны при расчетах достаточно произвольно.

В начальный момент ( $t = 0$ ) газовые поры в зернах подложки полностью свободны от влаги, поэтому и величина токов достигает максимального значения. Затем очень быстро начинается стремительное падение тока из-за затопления газовых пор водой – происходит транзит габаритного тока, подробно исследованный в [11].

Следующий этап – снижение температуры активного слоя (начальный участок на кривой  $I$  рис. 2). Оно провоцирует дальнейшее увеличение влаги в газовых порах зерен подложки и, следовательно, постепенное дальнейшее уменьшение величины габаритного тока (рис. 3), так как разность давлений насыщенного пара в зернах подложки



**Таблица 4.** Зависимость от времени основных характеристик активного слоя катода

$t, c$	$T_s, K$	$T, K$	$I, A/cm^2$	$\tau$	$g_w(0)$	$g_w(L)$	$i_0, A/cm^2$
0.000	363.000	353.000	3.098	0	0	0	$2.016 \times 10^{-7}$
0.375	362.872	353.098	2.401	$1.875 \times 10^{-5}$	0.206	$1.841 \times 10^{-3}$	$1.998 \times 10^{-7}$
0.875	362.321	353.278	2.347	$1.944 \times 10^{-5}$	0.209	$1.988 \times 10^{-3}$	$1.926 \times 10^{-7}$
1.375	361.417	352.51	2.282	$2.066 \times 10^{-5}$	0.209	$2.121 \times 10^{-3}$	$1.812 \times 10^{-7}$
1.875	360.297	353.416	2.130	$2.511 \times 10^{-5}$	0.217	$2.753 \times 10^{-3}$	$1.68 \times 10^{-7}$
2.375	359.132	352.902	2.033	$2.71 \times 10^{-5}$	0.22	$3.193 \times 10^{-3}$	$1.552 \times 10^{-7}$
2.875	358.099	352.722	1.914	$3.233 \times 10^{-5}$	0.223	$3.934 \times 10^{-3}$	$1.446 \times 10^{-7}$
3.375	357.356	353.49	1.761	$3.906 \times 10^{-5}$	0.229	$5.465 \times 10^{-3}$	$1.374 \times 10^{-7}$
3.875	357.015	352.584	1.788	$3.874 \times 10^{-5}$	0.227	$5.077 \times 10^{-3}$	$1.342 \times 10^{-7}$
4.375	357.128	353.098	1.745	$4.234 \times 10^{-5}$	0.228	$5.678 \times 10^{-3}$	$1.353 \times 10^{-7}$
4.875	357.679	353.278	1.817	$3.98 \times 10^{-5}$	0.227	$4.986 \times 10^{-3}$	$1.405 \times 10^{-7}$
5.375	358.583	352.51	1.973	$3.457 \times 10^{-5}$	0.221	$3.659 \times 10^{-3}$	$1.495 \times 10^{-7}$
5.875	359.703	353.416	2.048	$3.181 \times 10^{-5}$	0.22	$3.3 \times 10^{-3}$	$1.614 \times 10^{-7}$
6.375	360.868	352.902	2.204	$2.552 \times 10^{-5}$	0.213	$2.521 \times 10^{-3}$	$1.747 \times 10^{-7}$
6.875	361.901	352.722	2.310	$2.292 \times 10^{-5}$	0.208	$2.126 \times 10^{-3}$	$1.873 \times 10^{-7}$
7.375	362.644	353.490	2.36	$2.161 \times 10^{-5}$	0.208	$2.004 \times 10^{-3}$	$1.968 \times 10^{-7}$
7.875	362.985	352.584	2.426	$1.957 \times 10^{-5}$	0.203	$1.769 \times 10^{-3}$	$2.014 \times 10^{-7}$

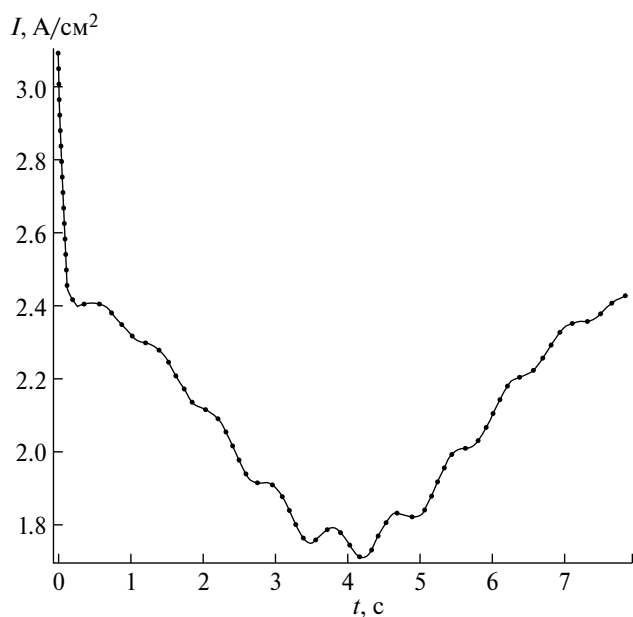
падает и возможности для удаления влаги из зерен подложки (испарение и фильтрация) снижаются.

Однако с некоторого момента времени (примерно при  $t \sim 4$  с) уменьшение тока (рис. 3) постепенно сменяется на его увеличение, ибо рост температуры активного слоя (рис. 2, кривая 1) усиливает процессы удаления влаги из зерен подложки – габаритный ток катода начинает расти.

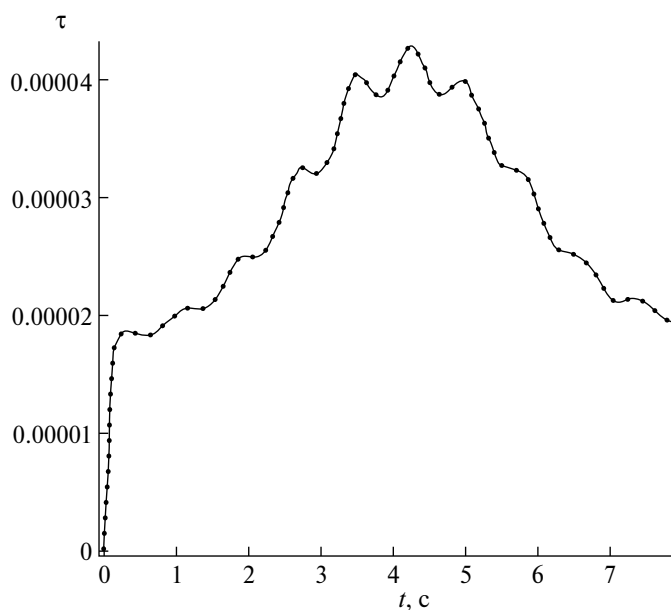
Стоит отметить еще одно явное качественное сходство экспериментальной и расчетной токовых

кривых на рис. 1 и рис. 3 – они не монотонно гладкие, а слегка извилистые. Причина этому небольшие колебания температуры топливного элемента  $T$  (кривая 2 на рис. 1 и рис. 2).

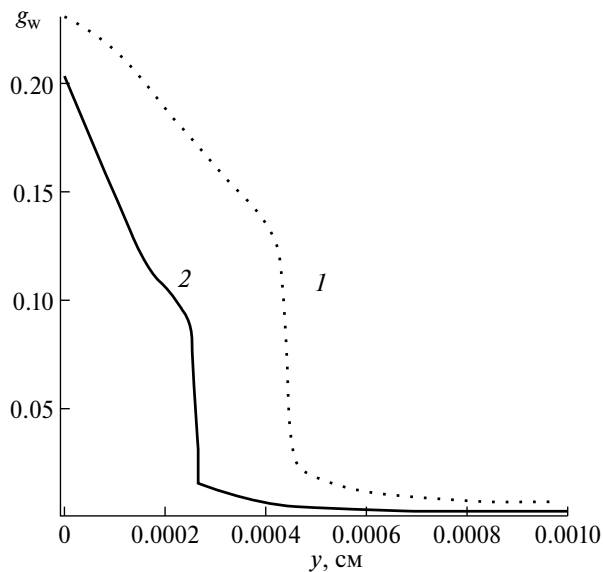
Вновь обратимся к данным табл. 4. В столбце 5 расположены данные о суммарной (по всему активному слою) степени затопления пор в зернах подложки, Чтобы охватить всю картину в целом, достаточно взглянуть на рис. 4. В начальный момент (при  $t = 0$ ) все зерна подложки свободны от влаги.



**Рис. 3.** Изменение габаритного тока катода во времени (моделирование).



**Рис. 4.** Зависимость от времени суммарного количества воды, выделившейся в активном слое катода (моделирование).



**Рис. 5.** Распределение по толщине активного слоя воды в зернах подложки (моделирование): 1 – в момент времени  $t = 4.375$  с (область максимального затопления зерен подложки в активном слое), 2 – в момент времени  $t = 7.875$  с (область минимального затопления зерен подложки в активном слое).

Потом количество влаги начинает расти и достигает максимума при  $t = 4.375$ . Здесь  $\tau = 4.234 \times 10^{-5}$ .

Как отмечалось в разделе 6, максимально возможное заполнение активного слоя водой наступает, если  $\tau = \tau_{\max} = 1.173 \times 10^{-4}$ . Таким образом, при максимальном снижении температуры АС катода до отметки в 357 К (84 °С, кривая 1 на рис. 2) зерна подложки в активном слое будут заполнены водой примерно на треть, точнее на  $4.234/11.73 = 36\%$ .

То, что зерна подложки оказываются заполненными влагой лишь частично, и объясняет тот факт, что даже в минимуме температур габаритный ток катода остается все еще достаточно высоким – примерно  $1.7 \text{ А/см}^2$ . В максимумах же температур габаритный ток поднимается до отметки  $I \sim 2.43 \text{ А/см}^2$  (данные табл. 4).

Конечно, степень заполнения газовых пор в зернах подложки водой распределена по толщине активного слоя неравномерно в силу возникающих в нем омических ограничений. Распределение влаги по толщине в активном слое представлено на рис. 5. Кривая 1 – распределение в минимуме температур (рис. 2), кривая 2 – распределение в максимуме температур.

Отметим, что полный, доступный для заполнения водой объем, приходящийся на газовые поры в отдельном зерне подложки  $\sim 0.235$ . Рисунок 5 показывает, что влага в основном сконцентрирована у фронтальной поверхности активного слоя, где ток затопления наиболее силен, у тыльной же

поверхности воды в зернах подложки практически нет.

Вновь обратимся к данным табл. 4. В 6-м столбце приведена величина степени затопления зерен подложки у фронтальной поверхности активного слоя  $g_w(0)$ . При полном затоплении зерна подложки  $g_w = 0.2347$ . Поэтому можно считать, что у фронтальной поверхности зерна подложки почти полностью затоплены. У тыльной же поверхности активного слоя (данные 7-го столбца) степень затопления зерен подложки  $g_w(L)$  ничтожна.

Так как температура топливного элемента  $T$  колеблется, то согласно формуле (12) периодически слегка меняется и величина тока обмена (данные 8-го столбца табл. 4).

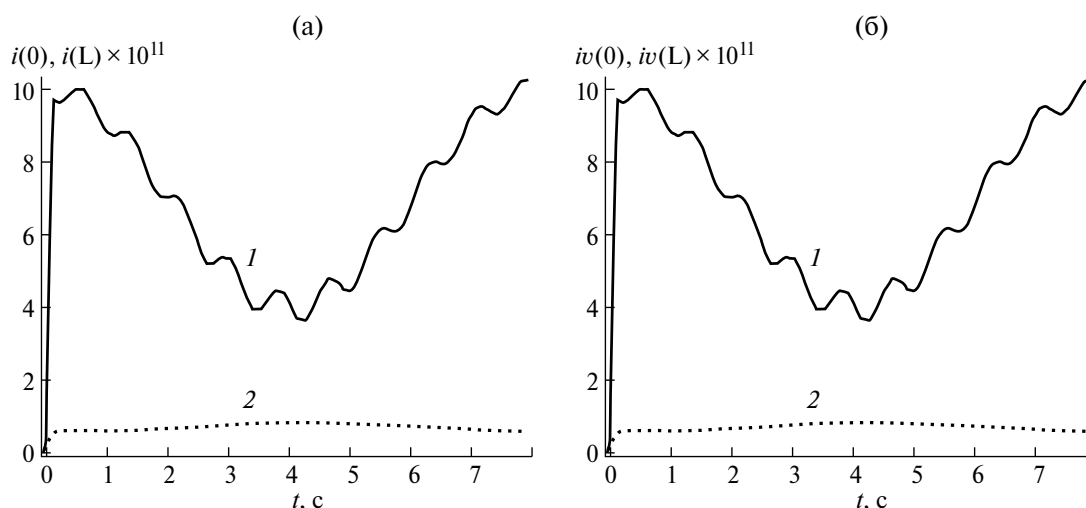
Рассмотрим теперь данные табл. 5. В ней показано, как со временем ведут себя значения всех токов в зернах подложки, определяющих в конечном итоге величину габаритного тока. Ток затопления  $i$ , ток испарения  $is$ , ток фильтрации  $iv$  и суммарный ток  $j = i - is - iv$ . В табл. 5 значения величин токов указаны на фронтальной –  $i(0)$ ,  $is(0)$ ,  $iv(0)$ ,  $j(0)$  – и на тыльной –  $i(L)$ ,  $is(L)$ ,  $iv(L)$ ,  $j(L)$  – сторонах активного слоя.

Сразу отметим, что процессы отвода воды при испарении (раздел 4 данной статьи) и при фильтрации (раздел 5) очень не равноценны. Удаление влаги в виде разреженной субстанции – насыщенных паров – очень чувствительно к степени заполнения газовых пор в зерне подложки водой. Эффективный коэффициент отвода паров воды  $D_s$  уже при степени затопления газовых пор до уровня 0,09 (данные табл. 3 в разделе 4) превращается в нуль, ток испарения выключается.

Но, как показывают данные рис 5, затопление зерен подложки водой как раз максимально у фронтальной поверхности активного слоя. Поэтому-то в табл. 5, в ее 4-м столбце, ток испарения  $is(0)$  тождественно равен нулю. И лишь у тыльной поверхности активного слоя катода, где количество влаги в зернах подложки становится практически равным нулю (рис. 5), испарение проявляет себя (данные 5-го столбца табл. 5).

Ток затопления зерен подложки водой в произвольном сечении активного слоя зависит от двух факторов – от величины потенциала  $E$  и от величины эффективного коэффициента диффузии кислорода в газовых порах  $D$ . Последний параметр, согласно данным табл. 1, при затоплении газовых пор влагой быстро уменьшается.

Рассмотрим рис. 6а. В начальный момент времени ток затопления у фронтальной поверхности  $i(0)$  равен нулю. Затем ток затопления резко возрастает, ибо в этом сечении потенциал максимален  $E = E_0$ . Кроме того, в газовых порах еще нет влаги и потому коэффициент диффузии  $D$  здесь максимален.



**Рис. 6.** а – зависимость от времени тока  $i$ , А, генерируемого в зернах подложки (моделирование): 1 – у фронтальной поверхности активного слоя, 2 – у тыльной поверхности активного слоя. б – зависимость от времени токов фильтрации воды в зернах подложки  $i_v$ , А (моделирование): 1 – у фронтальной поверхности активного слоя, 2 – у тыльной поверхности активного слоя.

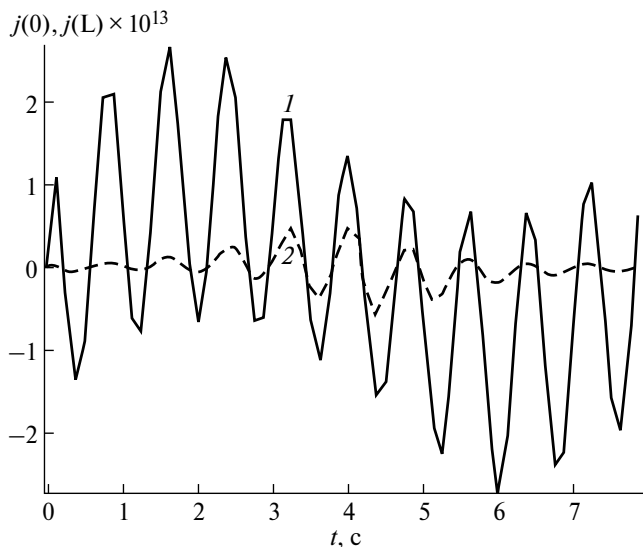
Однако в следующие моменты времени начинается быстрое затопление газовых пор, эффективный коэффициент диффузии кислорода  $D$  начинает падать, что видно на кривой 1 рис. 6а. Падение тока затопления продолжается лишь до некоторых пор, до момента, когда начинается рост температуры активного слоя  $T_s$  (кривая 1 рис. 2). Теперь содержание влаги в зернах подложки (данные рис. 4 и второго столбца табл. 5) начинает падать – наблюдается рост тока затопления. Ток затопления на тыльной поверхности

активного слоя невелик (кривая 2 рис. 6а) и не испытывает особых колебаний.

Если бы не действовал ток испарения  $i_s$  и фильтрации  $i_v$  (данные 6-го и 7-го столбцов табл. 5), все зерна подложки (газовые поры в них) были бы постепенно затоплены влагой. Но, как показывают данные рис. 6б, в каждый произвольно выбранный момент времени ток фильтрации оказывается равным току затопления. И сколько воды поступает в газовые поры, столько же влаги из них удаляется. И всякий раз реализуется вполне определенная

**Таблица 5.** Зависимость от времени величин токов затопления  $i$ , испарения  $i_s$ , фильтрации  $i_v$  и суммарного тока  $j$

$t, c$	$i(0)$	$i(L)$	$i_s(0)$	$i_s(L)$	$i_v(0)$	$i_v(L)$	$j(0)$	$j(L)$
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.375	$9.79 \times 10^{-11}$	$5.88 \times 10^{-12}$	0	$5.01 \times 10^{-12}$	$9.8 \times 10^{-11}$	$8.77 \times 10^{-13}$	$-1.35 \times 10^{-13}$	$-4.81 \times 10^{-15}$
0.875	$9.15 \times 10^{-11}$	$5.96 \times 10^{-12}$	0	$5.08 \times 10^{-12}$	$9.13 \times 10^{-11}$	$8.7 \times 10^{-13}$	$2.1 \times 10^{-13}$	$7.01 \times 10^{-15}$
1.375	$8.78 \times 10^{-11}$	$6.2 \times 10^{-12}$	0	$5.31 \times 10^{-12}$	$8.78 \times 10^{-11}$	$8.9 \times 10^{-13}$	$4.85 \times 10^{-14}$	0
1.875	$7.02 \times 10^{-11}$	$6.56 \times 10^{-12}$	0	$5.67 \times 10^{-12}$	$7.01 \times 10^{-11}$	$8.88 \times 10^{-13}$	$1.23 \times 10^{-14}$	$-1.22 \times 10^{-15}$
2.375	$6.28 \times 10^{-11}$	$6.95 \times 10^{-12}$	0	$6.02 \times 10^{-12}$	$6.25 \times 10^{-11}$	$9.07 \times 10^{-13}$	$2.54 \times 10^{-13}$	$2.25 \times 10^{-14}$
2.875	$5.36 \times 10^{-11}$	$7.52 \times 10^{-12}$	0	$6.59 \times 10^{-12}$	$5.36 \times 10^{-11}$	$9.44 \times 10^{-13}$	$-6.06 \times 10^{-14}$	$-1.17 \times 10^{-14}$
3.375	$3.95 \times 10^{-11}$	$7.95 \times 10^{-12}$	0	$6.99 \times 10^{-12}$	$3.95 \times 10^{-11}$	$9.43 \times 10^{-13}$	$6.75 \times 10^{-14}$	$2.39 \times 10^{-14}$
3.875	$4.4 \times 10^{-11}$	$8.22 \times 10^{-12}$	0	$7.22 \times 10^{-12}$	$4.4 \times 10^{-11}$	$9.84 \times 10^{-13}$	$8.37 \times 10^{-14}$	$2.19 \times 10^{-14}$
4.375	$4.05 \times 10^{-11}$	$8.5 \times 10^{-12}$	0	$7.55 \times 10^{-12}$	$4.06 \times 10^{-11}$	$1.01 \times 10^{-12}$	$-1.53 \times 10^{-13}$	$-5.54 \times 10^{-14}$
4.875	$4.48 \times 10^{-11}$	$8.17 \times 10^{-12}$	0	$7.17 \times 10^{-12}$	$4.47 \times 10^{-11}$	$9.82 \times 10^{-13}$	$6.74 \times 10^{-14}$	$2.09 \times 10^{-14}$
5.375	$6.01 \times 10^{-11}$	$7.83 \times 10^{-12}$	0	$6.84 \times 10^{-12}$	$6.02 \times 10^{-11}$	$9.98 \times 10^{-13}$	$-1.23 \times 10^{-13}$	$-1.22 \times 10^{-14}$
5.875	$6.4 \times 10^{-11}$	$7.38 \times 10^{-12}$	0	$6.44 \times 10^{-12}$	$6.42 \times 10^{-11}$	$9.63 \times 10^{-13}$	$-1.83 \times 10^{-13}$	$-1.62 \times 10^{-14}$
6.375	$7.98 \times 10^{-11}$	$6.84 \times 10^{-12}$	0	$5.89 \times 10^{-12}$	$7.97 \times 10^{-11}$	$9.43 \times 10^{-13}$	$6.83 \times 10^{-14}$	$5.66 \times 10^{-15}$
6.875	$9.09 \times 10^{-11}$	$6.46 \times 10^{-12}$	0	$5.54 \times 10^{-12}$	$9.11 \times 10^{-11}$	$9.3 \times 10^{-13}$	$-2.23 \times 10^{-13}$	$-7.78 \times 10^{-15}$
7.375	$9.31 \times 10^{-11}$	$6.14 \times 10^{-12}$	0	$5.24 \times 10^{-12}$	$9.31 \times 10^{-11}$	$8.96 \times 10^{-13}$	$-7.67 \times 10^{-15}$	0
7.875	$1.02 \times 10^{-10}$	$5.93 \times 10^{-12}$	0	$5.04 \times 10^{-12}$	$1.02 \times 10^{-10}$	$8.92 \times 10^{-13}$	$7.58 \times 10^{-14}$	$2.45 \times 10^{-15}$



**Рис. 7.** Зависимость от времени суммарного тока  $j$ , А (моделирование): 1 — у фронтальной поверхности активного слоя, 2 — у тыльной поверхности активного слоя.

степень заполнения зерен подложки водой. Поэтому-то рис. 6а и 6б оказываются абсолютно идентичными.

Наиболее интересно ведет себя зависимость суммарного тока  $j$  на фронтальной  $j(0)$  и на тыльной  $j(L)$  поверхностях активного слоя катода (данные двух последних столбцов табл. 5). Эти токи (рис. 7) уже могут менять свой знак. Плюс означает, что затопление превалирует над осушением зерен, минус — обратный процесс.

Кривая 1 рис. 7 указывает на то, что на начальном этапе изменения температур активного слоя (снижение температуры  $T_s$ ) в целом осуществляется затопление зерен подложки на фронтальной поверхности активного слоя (см. также данные рис. 4), а на заключительном этапе, при росте температуры  $T_s$  довлеет уже процесс осушения зерен подложки активного слоя. У тыльной же поверхности активного слоя (кривая 2 рис. 7) колебания суммарного тока  $j(L)$  оказываются незначительными.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Важнейший для низкотемпературных топливных элементов с твердым полимерным электролитом процесс протекает в активном слое катода. В процессе генерации тока сюда необходимо непрерывно поставлять электроны, протоны и молекулы кислорода. Все эти участники процесса восстановления кислорода до воды поставляются по соответствующим перколяционным кластерам. При этом протонный и кислородный кластеры доставляют протоны и кислород к зернам

подложки — агломератам углеродных частиц, на поверхности которых находится катализатор процесса, платина.

Зерна подложки — это области, где и совершается превращение кислорода в продукт электрохимической реакции — воду. Эта область очень малых (десятки нм) размеров устроена довольно сложно, здесь также имеются собственные каналы для транспорта к катализатору протонов и молекул кислорода. Выделяющаяся в процессе восстановления кислорода вода способна частично или даже полностью заполнить поры, по которым к платине доставляется газообразный кислород.

Растворимость кислорода в воде низка, становится мал и коэффициент диффузии молекул кислорода. Поэтому в результате затопления в зернах подложки газовых пор водой генерируемый здесь ток значительно снижается. Соответственно в целом падает и величина габаритного тока катода.

Степень заполнения зерен подложки водой определяется двумя процессами: затопления и осушения. Источник затопления — генерация тока, источник осушения — диффузия насыщенных паров воды и фильтрация воды в нанопорах. Скорость затопления тем выше, чем ниже величина потенциала катода. Скорость же удаления воды растет с увеличением разности температур  $T_s - T$ , где  $T_s$  — температура активного слоя (и зерен подложки),  $T$  — температура, при которой функционирует топливный элемент.

Если  $T_s$  лишь ненамного превышает  $T$ , то процессы осушения практически отсутствуют, и происходит полное затопление зерен подложки (явление транзистента), и габаритный ток катода принимает наименьшее значение. С ростом неравенства  $T_s > T$  величина габаритного тока начинает расти.

Объяснение этого эффекта заключается в том, что увеличение скорости процесса осушения зерен подложки останавливает процесс затопления газовых пор водой на все более и более (с ростом неравенства  $T_s > T$ ) ранней стадии, и потому степень затопления зерен подложки влагой уменьшается, что в итоге и приводит к росту габаритного тока катода.

В статье методами компьютерного моделирования дано объяснение экспериментальных данных, когда колебания температуры активного слоя катода (периодический подъем температуры  $T_s$  и затем ее падение) вызывают аналогичного характера колебания габаритного тока катода. С ростом  $T_s$  габаритный ток возрастает, при снижении  $T_s$  он падает. Все это наводит на мысль, что если бы можно было локально, некоторыми искусственными мерами увеличивать температуру активного слоя, то удалось бы получать на катоде существенно большие величины габаритного тока.

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

*Параметры активного слоя катода с полимерным электролитом:*

$T = 353 \text{ К} = 8 \text{ }^\circ\text{C}$  – температура, при которой функционирует топливный элемент (она варьируется)

$T_s$  – температура активного слоя (она варьируется)

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

$c_0 = 5 \times 10^{-6} \text{ г-моль/см}^3$  – 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  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$  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

$k^{**} = 4.58 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  – эффективная протонная проводимость активного слоя катода

$D^{**} = 2.18 \times 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$  – 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

$b_1 = 2.6 \times 10^{-2} \text{ В}$  – наклон тафелевской кривой в области высоких потенциалов

$b_2 = 5.2 \times 10^{-2} \text{ В}$  – наклон тафелевской кривой в области низких потенциалов

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

$i_0 = 1.01 \times 10^{-7} \text{ А/см}^2$  – ток обмена при  $t = 80 \text{ }^\circ\text{C}$

$F = 9,65 \times 10^4 \text{ Кл/моль}$  – 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

$g_{\text{gg}} = 0.301$  – пористость, приходящаяся на пустоты в зерне подложки

$S_0 = 9.72 \times 10^{-10} \text{ см}^2$  – полная поверхность углеродного кластера в зерне подложки

$S_{\text{in}} = 5.20 \times 10^{-10} \text{ см}^2$  – активная (для электрохимического процесса) поверхность углеродного кластера внутри зерна подложки

$g_w$  – степень заполнения зерна подложки водой

$D_{\text{kn}}, \text{ см}^2/\text{с} = 1.50 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  – эффективный коэффициент кнудсеновской диффузии газа в порах зерна подложки (зерно полностью свободно от воды)

$D_w = 4.1 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$  – коэффициент диффузии кислорода в порах зерна подложки, полностью заполненных водой

$d = 10 \text{ нм} = 10^{-6} \text{ см}$  – 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

$k_f = 1.2 \times 10^{-7}$  – коэффициент пропорциональности в законе Дарси

$\tau$  – суммарная (по активному слою) степень затопления пор в зернах подложки.

Ростокин В.И. признателен поддержке Программы повышения конкурентоспособности НИЯУ МИФИ (Договор № .02.a03.21.0005).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rubio M.A., Urquia A., Dormido S. *Diagnosis of PEM fuel cells through current interruption* // J. Power Sources. 2007. V. 171. P. 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 // J. Power Sources. 2008. V. 178. P. 103–117.
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 // J. Power Sources. 2008. V. 183. P. 260–274.
4. Weber A.Z., Hickner M.A. Modeling and high-resolution-imaging studies of water-content profiles in a polymer-electrolyte-fuel-cell membrane-electrode assembly // Electrochim. Acta 2008. V. 53. P. 7668–7674.
5. Swamy Tushar, Kumbur E.C., and Mench M.M. Characterization of Interfacial Structure in PEFCs: Water Storage and Contact Resistance Model // J. Electrochem. Soc. 2010. V. 157(1) B77–B85.
6. Wang Xuhai and Nguyen Trung Van. Modeling the Effects of the Microporous Layer on the Net Water Transport Rate Across the Membrane in a PEM Fuel

- Cell // *J. Electrochem. Soc.* 2010. V. 157(4) B496-B505.
7. Rubio M.A., Urquia A., Dormido S. Diagnosis of performance degradation phenomena in PEM fuel cells // *Intern. J. Hydrogen Energy*. 2010. V. 35. P. 2586–2590.
  8. Jiao K., Li X. Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells // *Progress in Energy Combustion Sci.* 2011. V. 37. P. 221–291.
  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 // *Intern. J. Thermal Sci.* 2012. V. 51. P. 132–144.
  10. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. “Компьютерное моделирование активного слоя катода топливного элемента с полимерным электролитом: учет процесса диффузии кислорода в зернах подложки” // *Альтерн. энергетика и экология*. 2014. № 6. С. 8–15.
  11. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И., Кузов А.В. “Компьютерное моделирование активного слоя катода топливного элемента с твердым полимерным электролитом: исследование природы транзистента габаритного тока” // *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 142–156 [Chirkov Yu.G., Rostokin V.I., Kuzov A.V. // *Russ. J. Electrochem.* 2016. V. 52. P. 123–135.]
  12. PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications / Ed. Zhang J. Springer-Verlag London Limited, 2008. 1137 p.
  13. 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-A113.
  14. 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-A849.
  15. Rong F, Huang C., Liu Z.O.S., 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. V. 175. P. 699–711.
  16. Rong F, Huang C., Liu Z.O.S., 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. V. 175. P. 712–723.
  17. 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. 1192–1204. [Chirkov Yu.G., Rostokin V.I. // *Russ. J. Electrochem.* 2012. V. 48. P. 1086.]
  18. Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. М.: Эдиториал УРСС, 2011, 112 с.
  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” // *Альтернативн. энергетика и экология*. 2014, № 9, С. 8–21.
  20. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. “Катод топливного элемента с твердым полимерным электролитом: конструирование оптимальной структуры активного слоя” // *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 968–982. [Chirkov Yu.G., Rostokin V.I. // *Russ. J. Electrochem.* 2014. V. 50. P. 872–884.]
  21. Полубаринова-Кочина П.Я. Теория движения грунтовых вод. М.: Наука, 1977. 664 с.
  22. Теоретические основы инженерной геологии. Механико-математические основы. Под редакцией акад. Сергеева Е.М. М.: Недра, 1986. 255 с.
  23. Шестаков В.М. Гидрогеодинамика. М.: МГУ, 1995. 368 с.
  24. Нерпин С.В., Чудновский А.Ф. Физика почвы. М.: Наука, 1967. 584 с.
  25. Амаглобели И.П. Фильтрация неньютоновских жидкостей через грунты и бетоны. Статья в книге Фильтрация воды через бетон, бетонные конструкции и сооружения. Л.: Энергия. 1971.
  26. Бондаренко В.Ф. Физика движения подземных вод. Л.: Гидрометеиздат, 1973. 216 с.
  27. Нерпин С.В. Физика почвенных вод. М.: Наука, 1981. 208 с.
  28. 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. 2530–2537.
  29. 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. С. 806–812. [Chirkov Yu.G., Rostokin V.I. // *Russ. J. Electrochem.* 2006. V. 42. P. 722–727.]