

УДК 541.136

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АКТИВНОГО СЛОЯ КАТОДА ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С ТВЕРДЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ: КАК МОЖНО УВЕЛИЧИТЬ ГАБАРИТНЫЙ ТОК, РЕГУЛИРУЯ ВЛАГОБМЕН В ЗЕРНАХ ПОДЛОЖКИ

*Ю.Г. Чирков<sup>1</sup>, В.И. Ростокин<sup>2\*</sup>*

<sup>1</sup>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

<sup>2\*</sup>Национальный исследовательский ядерный университет (МИФИ)  
115409 Москва, Каширское шоссе, д. 31  
e-mail: viktor.rostockin@yandex.ru

doi: 10.15518/isjaee.2015.04.003

Заключение совета рецензентов: 29.01.15 Заключение совета экспертов: 05.02.15 Принято к публикации: 12.02.15

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 габаритный ток активного слоя катода с зернами подложки, поры которых полностью затоплены водой, намного меньше, чем в случае, когда поры зерен подложки частично или даже полностью свободны от воды. Последний вариант функционирования активного слоя катода реализуется, если скорость освобождения пор зерен подложки от влаги за счет испарения превышает скорость затопления пор в результате генерации тока. Чтобы увеличить габаритный ток активного слоя катода необходимо поднять степень его разогрева (добиться 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 габаритного тока активного слоя катода. Показано, что при полном затоплении пор зерен подложки водой габаритный ток  $I = 0,223 \text{ A/cm}^2$ , если же объем пор в зернах подложки заполнен водой примерно на 10 процентов, то  $I = 1,151 \text{ A/cm}^2$ .

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

## COMPUTER SIMULATION OF ACTIVE LAYER FUEL CELL WITH POLYMER ELECTROLYTE: HOW DEGREE FILLING OF SUPPORT GRAIN BY WATER INFLUENCES ON OVERALL CURRENT

*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 Russian Federation  
ph.: 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 Drive, Moscow, 115409 Russian Federation  
e-mail: viktor.rostockin@yandex.ru

Referred 29 January 2015 Received in revised form 5 February 2015 Accepted 12 February 2015

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 that the overall current value in the cathode active layer with the pores of support grains completely filled with water are much less than with pores partially filled or even without water. The last variant is realized when the rate of moisture evaporation from the pores of the support grains exceeds the rate of flooding them in the current generation process. In order to increase the overall current, a degree of heating-up of the cathode active layer is necessary to increase. 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 that if the pores of support grains are completely filled with water, then overall current  $I = 0.223 \text{ A/cm}^2$ , and if the pores of the support grains are filled with water only about 10 percent then  $I = 1.151 \text{ A/cm}^2$ .

**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.



Юрий Георгиевич  
Чирков  
Yu. G. Chirkov

**Сведения об авторе:** д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник Института физической химии и электрохимии РАН.

**Область научных интересов:** теория пористых электродов в электрохимических технологиях (топливные элементы, литий-ионные аккумуляторы, суперконденсаторы, электролиз воды и хлора и т.д.).

**Публикации:** 250 статей и обзоров, соавтор монографии «Макрокинетика процессов в пористых средах (Топливные элементы)». М.: Наука, 1971.

**Information about the author:** Dr. of Sciences (Chemistry), Leading Researcher, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS.

**Area of researches:** theory of porous electrodes in electrochemical technologies (fuel cells, lithium-ion batteries, super capacitors, water electrolysis, and so on).

**Publications:** 300 articles and reviews, co-author of the monograph "Macro kinetics processes in porous media (Fuel cells)". M.: Nauka, 1971.



Виктор Иванович  
Ростокин  
V.I. Rostokin

**Сведения об авторе:** канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Общая физика» НИЯУ (МИФИ), стаж преподавательской работы 47 лет.

Награды: III-я премия Государственного Комитета СССР по народному образованию «За значительные успехи в перестройке содержания учебно-воспитательного процесса, его обновления в свете современных достижений и перспектив развития науки, техники и культуры, создание спецкурсов по направлениям, определяющим научно-технический и социальный прогресс СССР (Постановление Коллегии Госкомитета СССР по народному образованию от 21.06.1991 г. № 10/3)».

**Образование:** МИФИ (1960) по специальности «Теоретическая ядерная физика».

**Область научных интересов:** теория пористых электродов в электрохимических технологиях (топливные элементы, литий-ионные аккумуляторы, суперконденсаторы), а также проблемы ядерной и атомной физики.

**Публикации:** более 100.

**Information about the author:** Associate Professor of the department "General physics", National Research Nuclear University (ME-PhI), PhD (Physic-Mathematical Sciences), experience of teaching work 47 years.

Awards: third prize of the USSR State Committee on public education "For significant progress in the restructuring of the content of the educational process, its update in light of recent achievements and perspectives of development of science, technology and culture, the creation of special courses for directions, determining technical, scientific and social progress of the USSR (the Resolution of the Collegium of the USSR State Committee for public education at 06.1991, No. 10/3)".

**Education:** He graduated from the Moscow Engineering Physics Institute in 1960 on the specialty "Theoretical nuclear physics".

**Area of researches:** theory of porous electrodes in electrochemical technologies (fuel cells, lithium-ion batteries, super capacitors), and problems of nuclear and atomic physics.

**Publications:** more than 100 articles.

### 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 экологиче-

ски чистой электроэнергии для космических и наземных установок. Наиболее проблемный узел этих топливных элементов – активный слой катода, где идет вяло текущий процесс восстановления кислорода до воды в кислой среде.

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.

Многие аспекты механизма генерации тока в активных слоях катодов топливных элементов с нафionом до сих пор остаются до конца не проясненными. 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 методам 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 вместе 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  $g + g_i + g_{gas} = 1$ .

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  $g_e + g_{ii} + g_{gg} = 1$ .

В дальнейших расчетах мы выберем следующие значения параметров [16]: пусть  $g_e = 0,279$ ; далее будем полагать, что концентрация частиц нафiona  $g_{ii} = 0,420$ ; концентрация пустот  $g_{gg} = 0,301$ . В модельном кубе зерна подложки было принято, что  $L = 100$  нм =  $10^{-5}$  см – размер ребер зерен подложки (а также зерен нафiona и зерен-пустот);  $d = 10$  нм =  $10^{-6}$  см –

размер ребер углеродных частиц-кубиков, находящихся в зернах подложки;  $\delta = 2$  нм =  $2 \cdot 10^{-7}$  см – размер ребер частиц-кубиков нафiona в зернах подложки. Расчеты показали, что при принятых выше предположениях полная поверхность углеродного кластера в зерне подложки  $S_0 = 9,72 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>. Но тут следует отметить, что в зернах подложки генерация тока возможна лишь в тех местах поверхности углеродного кластера, которые находятся в контакте с протонным кластером. Другими словами, реально электрохимический процесс идет не на всей поверхности углеродного кластера  $S_0 = 9,72 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>, а лишь на ее части  $S_{in} = 5,20 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>.

В [16] было показано, что в таком зерне подложки эффективный коэффициент кнудсеновской диффузии кислорода в порах зерна подложки (при условии, что все поры свободны от влаги)  $D_{kn} = 1,50 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с. Если газовые поры в зерне подложки полностью заполнены водой, то эффективный коэффициент диффузии в них значительно уменьшится, достигнув  $D_w = 4,1 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с.

Теперь охарактеризуем параметры активного слоя в целом. Полагаем, 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 отдельном зерне подложки.

В [17, 18] с помощью методов компьютерного моделирования [19] был впервые продемонстрирован важнейший факт, что значения генерируемого в активном слое катода габаритного тока существенным образом зависят от того, насколько газовые поры в зернах подложки оказываются заполненными водой.

Результаты исследований того, как выделение воды в зернах подложки при потенциостатическом режиме генерации тока в катоде с нафionом может влиять на габаритный ток, как процесс затопления не только отдельных зерен подложки, но и зерен всего активного слоя протекает во времени изложены в [20]. Отличие данной работы состоит в том, что на этот раз влагообмен в порах зерен подложки включает в себя не только процесс затопления, но и возможный процесс удаления воды путем испарения и последующей диффузии паров влаги [21].

Другое важное отличие данного исследования заключается в том, что в расчетах будет учтена роль разогрева активного слоя катода: его средняя темпе-



ратура  $T_s$  превышает температуру  $T$ , при которой функционирует топливный элемент. На температуру  $T_s$  влияют два параметра: толщина газодиффузионного слоя  $\Delta_s$  и его теплопроводность  $\lambda$ . Варьируя значения этих параметров, можно увеличивать или же уменьшать поток тепла, идущего от активного слоя к камере для подачи газов и паров воды, и таким образом менять температуру  $T_s$ .

Ниже на конкретном примере будет продемонстрировано, что, умело варьируя значения параметров  $\Delta_s$  и  $\lambda$ , удастся уменьшить степень заполнения пор зерен подложки водой, а это в свою очередь может привести к существенному возрастанию габаритного тока, генерируемого в активном слое катода.

### Затопление зерна подложки водой

Влагообмен в зернах подложки складывается из двух процессов: затопление пор зерна подложки водой, выделяющейся при генерации тока, и освобождение зерна от воды благодаря испарению. Рассмотрим вначале процесс затопления зерна подложки водой.

Методика расчета генерируемых в зернах подложки токов  $i$  (измеряется в амперах) была подробно изложена в [17]. Было показано, что  $i$  можно рассчитать по формуле

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

где зависимость тока обмена  $i_0$  от температуры активного слоя  $T_s$  имеет вид [22]

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

В формуле (1) число электронов, участвующих в электрохимическом процессе восстановления кислорода  $n = 4$ ; число Фарадея  $F = 9,65 \cdot 10^4$  Кл/моль; эффективный кнудсеновский коэффициент диффузии, как отмечалось выше,  $D_{kn} = 1,50 \cdot 10^{-5}$ ; растворимость кислорода в нафине при давлении  $p^* = 101$  кПа;  $c_0 = 5 \cdot 10^{-6}$  г-моль/см<sup>3</sup>; ребро модельного куба зерна подложки  $L = 10^{-5}$  см; поверхность, на которой в зерне подложки идет электрохимический процесс,  $S_{in} = 5,20 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>; а значения приведенной растворимости кислорода в нафине  $c/c_0$  и поляризации катода  $\eta$  должны быть 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

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

и  $D^*$  изменяется в пределах от 1,0 (когда в зерне подложки нет воды) до значения  $D^* = (4/1,5) \cdot 10^{-4}$  (когда зерно подложки полностью затоплено водой). Зависимость истинного коэффициента диффузии  $D$  от степени затопления пор в зернах подложки водой  $g_w$  была рассчитана в [20] и приведена в таблице 1.

Зависимость эффективного коэффициента диффузии кислорода  $D$  см<sup>2</sup>/с от степени затопления пор зерна подложки водой  $g_w$

Таблица 1

Table 1

Dependence of effective diffusion coefficient of oxygen  $D$  cm<sup>2</sup>/s on flooding degree pores in support grains  $g_w$

| $g_w$          | 0    | 0,0117               | 0,0235               | 0,0578               | 0,0775               | 0,1174               | 0,1761               | 0,1878               | 0,1995               | 0,2347               |
|----------------|------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $D \cdot 10^5$ | 1,50 | 5,9610 <sup>-1</sup> | 3,9010 <sup>-1</sup> | 2,0210 <sup>-1</sup> | 1,5110 <sup>-1</sup> | 7,3910 <sup>-2</sup> | 3,4410 <sup>-2</sup> | 2,5010 <sup>-2</sup> | 1,9010 <sup>-2</sup> | 4,1010 <sup>-4</sup> |

Отметим также, что в формуле (1) фигурирующие в расчетах потенциалы  $E$  необходимо пересчитывать в соответствующие потенциалам значения поляризации  $\eta$  по следующим правилам:

$$\text{Если } E_{st} \geq E \geq E^*, \text{ то } \eta = (1,05 - E)/2,6 \cdot 10^{-2}; \quad (4)$$

$$\text{Если } E \leq E^*, \text{ то } \eta = (1,05 - 0,825)/2,6 \cdot 10^{-2} + (0,825 - E)/5,2 \cdot 10^{-2}. \quad (5)$$

(Пример: если на фронтальной поверхности активного слоя  $E = 0,6$ , значит,  $\eta = 225/26 + 225/52 = 12,98$ .)

### Удаление воды из зерна подложки испарением

Генерация тока в зернах подложки приводит к их постепенному затоплению водой. Но, как было показано в [21], возможен и процесс осушения пор в зер-

нах подложки благодаря диффузионному процессу выделения паров воды путем ее испарения и последующего удаления путем диффузии. 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 тонкости пленок воды и высокой теплопроводности воды и низкой теплопроводности газа, непрерывно поступающего в зерно подложки кислорода с одной из его граней, можно с достаточной степенью точности предположить, что граничащая с газовой фазой поверхность воды в зернах подложки также имеет температуру  $T_s$ , а температура в газовых порах на входе в зерно подложки равна  $T$ . Поэтому есть возможность для испарения воды в зерне подложки с поверхности воды, граничащей с газовой фазой, что и

может привести к последующему удалению паров воды из газовых пор путем диффузии.

В [21] показано, что ток испарения  $i_s$  можно рассчитать по следующей формуле:

$$i_s = (2 \cdot 10^{-3} \cdot FD_s L / R) \times \times [(P_{ss} / T_s) - (P_s / T)] (\beta)_{[\exp(-2(\beta)^{1/2})]} \tanh[\beta^{1/2}] ; \quad (6)$$

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

Входящий в уравнение (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 заполненного водой пространства с газовой фазой (кислород + пары воды; результаты расчета зависимости  $S$  от  $g_w$  можно найти в [21]);  $\delta$  – средний диаметр газовых пор за вычетом водных прослоек. Значение параметра  $\beta$  можно определить с помощью данных таблицы 2.

Таблица 2

Зависимость параметра  $\beta$  от степени затопления пор зерна подложки водой  $g_w$

Table 2

Dependence of parameter  $\beta$  on flooding degree pores in support grains  $g_w$

|         |   |       |       |       |       |      |       |       |       |      |       |       |       |
|---------|---|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|
| $g_w$   | 0 | 0,02  | 0,04  | 0,06  | 0,08  | 0,1  | 0,12  | 0,14  | 0,16  | 0,18 | 0,2   | 0,22  | 0,235 |
| $\beta$ | 0 | 0,421 | 0,999 | 1,594 | 2,159 | 2,65 | 3,036 | 3,282 | 3,348 | 3,18 | 2,708 | 1,709 | 0     |

А зависимость эффективного коэффициента диффузии паров воды  $D_s$  от степени затопления пор зерна подложки водой  $g_w$  представлена в таблице 3 [21].

Таблица 3

Зависимость эффективного коэффициента диффузии паров воды  $D_s$ ,  $\text{см}^2/\text{с}$  от степени затопления пор зерна подложки водой  $g_w$

Table 3

Dependence of effective diffusion coefficient of oxygen  $D_s$ ,  $\text{см}^2/\text{с}$  on flooding degree pores in support grains  $g_w$

|                  |      |       |       |        |        |        |        |         |         |      |
|------------------|------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|------|
| $g_w$            | 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    |

### Программа расчета габаритных характеристик катода

Прежде всего рассмотрим, как можно упрощенно описать явление разогрева активного слоя катода в топливном элементе с нафинеом.

Закон сохранения тепловой энергии (выделение тепла в активном слое – отвод тепла в газодиффузионном слое) в простейшей форме можно написать в виде

$$(1 - \varepsilon)IE_0 = \lambda(T_s - T) / \Delta_s , \quad (8)$$

где  $\varepsilon = 60\%$  – коэффициент полезного действия катода;  $I$  – плотность габаритного тока ( $\text{А}/\text{см}^2$ ), генерируемого в активном слое катода;  $E_0$  – потенциал катода;  $\lambda = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Вт}/\text{см К}$  – теплопроводность ГДС (газодиффузионного слоя);  $T_s$  – средняя абсолютная температура активного слоя;  $T = 353 \text{ }^\circ\text{К}$  ( $80 \text{ }^\circ\text{С}$ ) – температура, при которой функционирует топливный элемент ( $T < T_s$ );  $\Delta_s$ , мкм – толщина ГДС.

Дальше в целях существенного упрощения расчетов будем считать, что в активном слое как омические, так и диффузионные ограничения полностью отсутствуют. Это будет означать, что в активном слое все зерна поставлены в равные условия, имеют один и тот же потенциал  $E_0$  и одну и ту же раствори-

мость кислорода в нафине  $c = c_0$ , поэтому в формуле (1)  $c/c_0 = 1$ .

После этого важного упрощения представляем программу расчета того, как активный слой постепенно с течением времени заполняется водой.

1. Выбираем значение потенциала катода: пусть  $E_0 = 0,6 \text{ В}$ .

2. Характеристики структуры зерен подложки (все они в активном слое одинаковые по своим свойствам) были указаны в начале статьи.

3. Выбираем толщину активного слоя: пусть  $\Delta = 10 \text{ мкм}$ ; при размере зерен  $L = 100 \text{ нм}$  на толщине активного слоя укладывается 100 слоев зерен.

4. Выбираем состав активного слоя: доля зерен подложки  $g = 0,5$ ; доля зерен-пустот  $g_{gas} = 0,5$  (нафине присутствует только в зернах подложки). Расчеты показывают, что эффективная протонная проводимость активного слоя в этих предположениях  $k^{**} = 4,58 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  и эффективный коэффициент диффузии кислорода в активном слое  $D^{**} = 2,18 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$ .

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

6. Расчет габаритных токов катода ведем с учетом того, что поляризационная кривая процесса восста-

новления кислорода до воды имеет два наклона [23]. Так как мы ведем расчеты в условиях равнодоступности (отсутствие омических и диффузионных ограничений), то значение габаритного тока легко рассчитать, а именно:

$$I = (i / L^3)_{\Delta} = 10^{12} i. \quad (9)$$

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

8. Задаем теперь небольшое произвольное приращение времени от нуля  $\Delta t$ . За время  $\Delta t$  выделяется  $j \Delta t \cdot 2 \cdot 18 / 4F = 9j \Delta t / F$ , 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

$$dg_w / dt = 9j(D = f(g_w), D_s = \varphi(g_w)) / FL^3. \quad (10)$$

С начальным условием (зерно полностью свободно от воды)

$$\text{при } t = 0 \quad g_w = 0. \quad (11)$$

Зависимость характеристик активного слоя катода от времени  $t$  при  $\Delta_s = 27,5 \text{ мкм}$ ,  $E_0 = 0,6 \text{ В}$

Dependence of characteristics active cathode layer at  $\Delta_s = 27.5 \text{ мкм}$ ,  $E_0 = 0.6 \text{ В}$  on time  $t$

| $t, \text{с}$ | $T_s, \text{К}$ | $I, \text{А/см}^2$ | $g_w$ | $i, \text{А}$          | $i_s, \text{А}$        | $D^*, \text{см}^2/\text{с}$ | $D_s, \text{см}^2/\text{с}$ |
|---------------|-----------------|--------------------|-------|------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 0             | 353,382         | 1,156              | 0     | $2,312 \cdot 10^{-12}$ | 0                      | 1,0                         | 0                           |
| 0,19          | 353,379         | 1,150              | 0,017 | $2,3 \cdot 10^{-12}$   | $1,947 \cdot 10^{-12}$ | 0,337                       | $1,391 \cdot 10^{-5}$       |
| 0,49          | 353,379         | 1,147              | 0,023 | $2,295 \cdot 10^{-12}$ | $2,160 \cdot 10^{-12}$ | 0,262                       | $1,103 \cdot 10^{-5}$       |
| 0,79          | 353,378         | 1,147              | 0,027 | $2,293 \cdot 10^{-12}$ | $2,153 \cdot 10^{-12}$ | 0,247                       | $9,436 \cdot 10^{-6}$       |
| 1,09          | 353,378         | 1,146              | 0,032 | $2,291 \cdot 10^{-12}$ | $2,016 \cdot 10^{-12}$ | 0,230                       | $7,421 \cdot 10^{-6}$       |
| 1,39          | 353,377         | 1,142              | 0,044 | $2,284 \cdot 10^{-12}$ | $1,326 \cdot 10^{-12}$ | 0,183                       | $3,539 \cdot 10^{-6}$       |
| 1,69          | 353,371         | 1,126              | 0,085 | $2,251 \cdot 10^{-12}$ | $9,386 \cdot 10^{-14}$ | 0,091                       | $1,552 \cdot 10^{-7}$       |
| 1,99          | 353,356         | 1,079              | 0,146 | $2,159 \cdot 10^{-12}$ | 0                      | 0,036                       | 0                           |
| 2,225         | 353,325         | 0,986              | 0,193 | $1,971 \cdot 10^{-12}$ | 0                      | 0,015                       | 0                           |
| 2,265         | 353,316         | 0,958              | 0,200 | $1,917 \cdot 10^{-12}$ | 0                      | 0,012                       | 0                           |
| 2,335         | 353,291         | 0,883              | 0,212 | $1,766 \cdot 10^{-12}$ | 0                      | $8,2 \cdot 10^{-3}$         | 0                           |
| 2,51          | 353,074         | 0,223              | 0,235 | $4,462 \cdot 10^{-13}$ | 0                      | $3,032 \cdot 10^{-4}$       | 0                           |

Расчет данных, приведенных в этих таблицах, велся следующим образом. Вначале определялась начальная средняя температура активного слоя ( $T_s$  – результат разогрева). Значение габаритного тока  $I$  из

По уравнению (10) оценивается приращение количества влаги  $g_w$  в зернах подложки. И сообразно с этим по данным табл. 1 и табл. 3 меняются коэффициенты диффузии  $D$  и  $D_s$ . Примечание: если  $D$  достиг крайнего значения в табл. 1 (зерно полностью заполнилось водой), то дальше  $D = 4,1 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ , и это значение уже не меняется.

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

10. Главная цель – построить зависимость габаритного тока  $I$  от времени и рассчитать, как меняются температура активного слоя  $T_s$  и количество выделившейся в катоде воды  $g_w$  во времени.

Метод решения: варьировать температуру  $T_s$  при заданном потенциале катода  $E_0$  до тех пор, пока значения габаритного тока, рассчитанные по уравнениям (8) и (9), не сравниваются. Это и даст искомые значения для  $T_s$  и  $I$ .

### Результаты расчета габаритных характеристик катода

Цель проведенных расчетов состояла в следующем. Были рассмотрены два варианта параметров газодиффузионного слоя: в 1-м варианте  $\lambda = (0,2/100) \text{ Вт/см К}$ ,  $\Delta_s = 27,5 \text{ мкм}$  ( $2,75 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ ); во 2-м варианте  $\lambda = (0,2/100) \text{ Вт/см К}$ ,  $\Delta_s = 30 \text{ мкм}$  ( $3 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ ). Желательно посмотреть, как варьирование параметров, характеризующих теплообмен в ГДС, скажется на габаритных характеристиках катода. При расчетах предполагалось, что топливный элемент функционирует при температуре  $T = 80^\circ \text{C} = 353^\circ \text{K}$ .

Зависимости габаритных характеристик катода от времени для вариантов 1 и 2 представлены в таблицах 4 и 5.

Таблица 4

Table 4

рации предполагалось, что вода в порах зерен подложки полностью отсутствует, а ток  $i$  принимает свое максимально возможное значение (табл.1).

Начальное значение температур  $T_s$  в табл. 4 и табл. 5 разное. Оно выше в табл. 5, потому что увеличение толщины ГДС от  $\Delta_s = 27,5$  мкм до  $\Delta_s = 30$  мкм должно привести к повышению температуры активного слоя.

Затем с увеличением времени  $t$  поры зерен подложки начинают затопливаться водой, поэтому генерируемые в зернах подложки токи снижаются, после чего начинает уменьшаться и габаритный ток, что влечет за собой постепенное снижение температуры активного слоя. Она приближается к температуре

лишь немного превышающей температуру  $T = 253$  °K, при которой функционирует топливный элемент. Все эти процессы отражены в данных таблиц 4 и 5.

Таким образом, тенденция изменения значений в столбцах 2–4 табл. 4 кажется очевидной. В итоге происходит полное затопление пор в зернах подложки ( $g_w = 0,235$  в столбце 4). Однако в табл. 5 полного затопления не наблюдается. Здесь быстро происходит очень небольшое частичное затопление пор, затем этот процесс останавливается, как это демонстрируют данные рис. 1 (на рис. 1 и следующих рисунках кривые, относящиеся к данным табл. 4, указаны сплошными линиями, а кривые, построенные по данным табл. 5, указаны пунктирными линиями).

Таблица 5

Зависимость характеристик активного слоя катода от времени  $t$  при  $\Delta_s = 30$  мкм,  $E_0 = 0,6$  В

Table 5

Dependence of active cathode layer characteristics at  $\Delta_s = 30$  мкм,  $E_0 = 0.6$  V on time  $t$

| $t, c$ | $T_s, K$ | $I, A/cm^2$ | $g_w$ | $i, A$                 | $i_s, A$               | $D^*, cm^2/c$ | $D_s, cm^2/c$         |
|--------|----------|-------------|-------|------------------------|------------------------|---------------|-----------------------|
| 0      | 353,417  | 1,159       | 0     | $2,318 \cdot 10^{-12}$ | 0                      | 1,0           | 0                     |
| 0,204  | 353,415  | 1,152       | 0,02  | $2,304 \cdot 10^{-12}$ | $2,268 \cdot 10^{-12}$ | 0,305         | $1,269 \cdot 10^{-5}$ |
| 0,404  | 353,415  | 1,152       | 0,02  | $2,303 \cdot 10^{-12}$ | $2,289 \cdot 10^{-12}$ | 0,298         | $1,244 \cdot 10^{-5}$ |
| 0,604  | 353,415  | 1,151       | 0,02  | $2,303 \cdot 10^{-12}$ | $2,297 \cdot 10^{-12}$ | 0,296         | $1,234 \cdot 10^{-5}$ |
| 0,804  | 353,415  | 1,151       | 0,021 | $2,303 \cdot 10^{-12}$ | $2,300 \cdot 10^{-12}$ | 0,295         | $1,230 \cdot 10^{-5}$ |
| 1,004  | 353,415  | 1,151       | 0,021 | $2,303 \cdot 10^{-12}$ | $2,301 \cdot 10^{-12}$ | 0,294         | $1,228 \cdot 10^{-5}$ |
| 1,204  | 353,415  | 1,151       | 0,021 | $2,303 \cdot 10^{-12}$ | $2,302 \cdot 10^{-12}$ | 0,294         | $1,227 \cdot 10^{-5}$ |
| 1,404  | 353,415  | 1,151       | 0,021 | $2,303 \cdot 10^{-12}$ | $2,303 \cdot 10^{-12}$ | 0,294         | $1,226 \cdot 10^{-5}$ |
| 1,604  | 353,415  | 1,151       | 0,021 | $2,303 \cdot 10^{-12}$ | $2,303 \cdot 10^{-12}$ | 0,294         | $1,226 \cdot 10^{-5}$ |

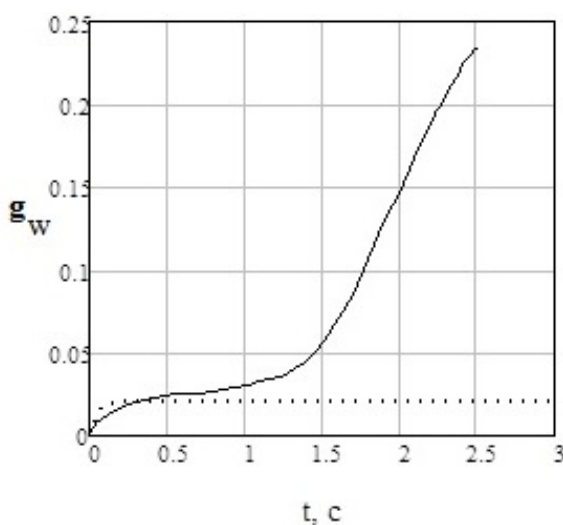


Рис. 1. Зависимость степени заполнения пор зерен подложки водой  $g_w$  от времени.  $\lambda = 2 \cdot 10^{-3}$  Вт/см К,  $\Delta_s$ , мкм: сплошная линия – 27,5, пунктирная линия – 30

Fig. 1. Dependence of flooding degree in pores of substrate grains  $g_w$  on time.  $\lambda = 2 \cdot 10^{-3}$  Wt/sm K,  $\Delta_s$ , мкм: solid line – 27,5, dotted line – 30

Ввиду только что отмеченного обстоятельства габаритный ток в табл. 5 вначале слегка уменьшается и затем быстро выходит на постоянное значение, как это видно на рис. 2.

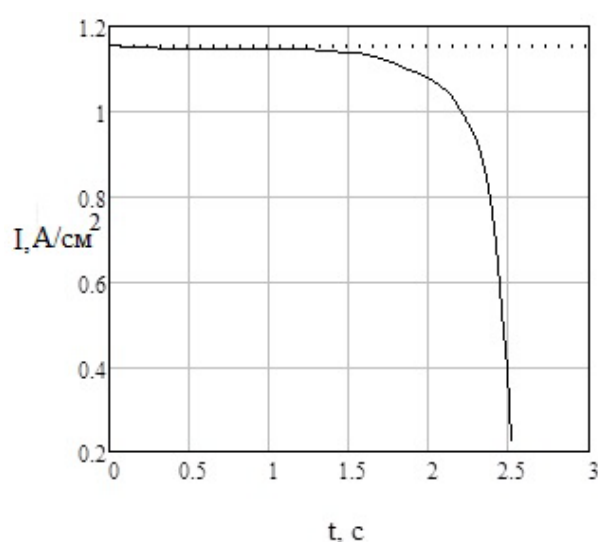


Рис. 2. Зависимость габаритного тока активного слоя катода от времени.

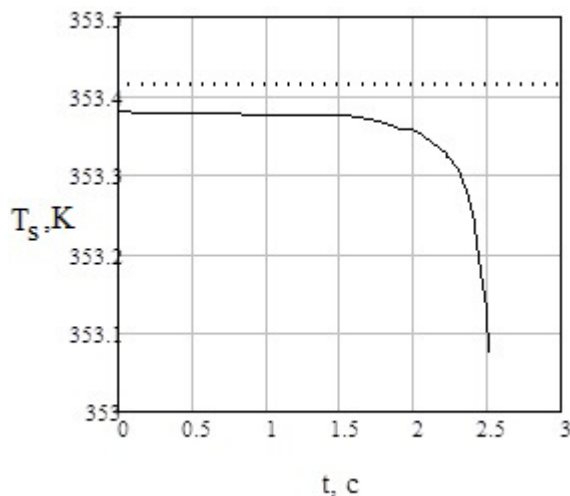
$\lambda = 2 \cdot 10^{-3}$  Вт/см К,  $\Delta_s$ , мкм: сплошная линия – 27,5 мкм, пунктирная линия – 30 мкм

Fig. 2. Dependence of overall current on time.  $\lambda = 2 \cdot 10^{-3}$  Wt/sm K,  $\Delta_s$ , мкм: solid line – 27,5, dotted line – 30

Те же соображения объясняют поведение температурных кривых на рис. 3.

Различие данных, представленных в таблицах 4 и 5 и рис. 1–3, требуют объяснения. И тут стоит обра-

тить внимание на сопоставление данных, приведенных в столбцах 5 и 6 таблиц 4 и 5.



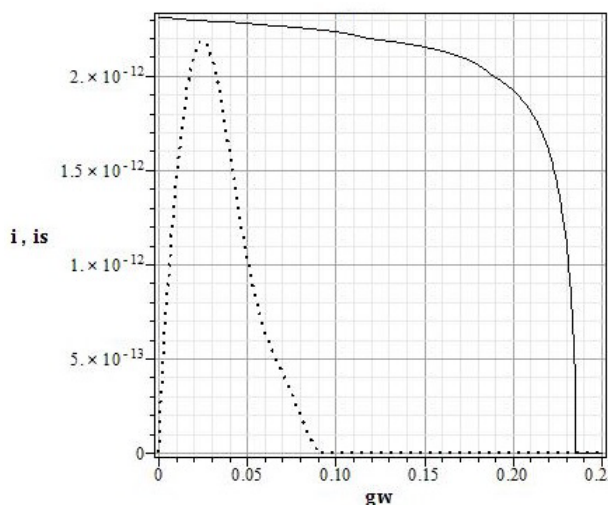
**Рис. 3.** Зависимость средней температуры активного слоя катода  $T_s$  от времени.  $\lambda = 2 \cdot 10^{-3}$  Вт/см К,  $\Delta_s$ , мкм: сплошная линия – 27,5 мкм, пунктирная линия – 30 мкм  
**Fig. 3.** Dependence of active layer temperature  $T_s$  on time.  $\lambda = 2 \cdot 10^{-3}$  Wt/sm K,  $\Delta_s$ , мкм: solid line – 27.5, dotted line – 30

Из определения тока затопления пор в зернах подложки водой  $i$  (соотношение (1)) следует то, что величина этого тока определяется двумя параметрами: потенциалом катода  $E_0$  (он постоянен,  $E_0 = 0,6$  В) и степенью затопления пор зерен подложки водой  $g_w$ , которая, согласно данным таблицы 1, меняет значение приведенного эффективного коэффициента диффузии кислорода  $D^*$ . По мере затопления зерен подложки водой (данные 7-х столбцов в табл. 4 и табл. 5)  $D^*$  быстро уменьшается.

Процесс же испарения и удаления паров воды из пор зерен подложки диффузионным путем определяют уже три параметра: разность температур  $T_s$  и  $T$  (с учетом того, что температура  $T$  постоянна), параметр  $\beta$  и эффективный коэффициент диффузии паров воды  $D_s$  (данные последних столбцов в табл. 4 и табл. 5). Зависимость  $\beta$  и  $D_s$  от  $g_w$  представлена в таблицах 2 и 3.

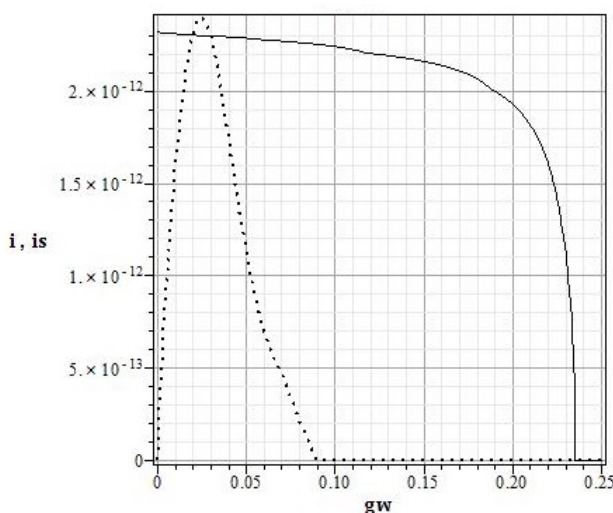
Таким образом, по мере затопления пор в зернах подложки ток затопления  $i$  монотонно убывает (данные 5-го столбца в табл. 4), а ток испарения и последующей диффузии паров воды  $i_s$  ведет себя более сложным образом. В начальный момент  $i_s = 0$  (воды в зерне подложки нет, поэтому и поверхность стыка жидкость/газы отсутствует, нет и испарения влаги), затем ток  $i_s$  начинает быстрый подъем снизу вверх, и интенсивность испарения увеличивается, так как поверхность стыка жидкость/газы стремительно растет, однако затем при значительном затоплении пор зерен подложки водой как поверхность стыка жидкость/газы, так и эффективный коэффициент диффузии паров воды (данные последнего столбца в табл. 4) начинают столь же быстро убывать.

В варианте 1 ( $\lambda = (0,2/100)$  Вт/см К,  $\Delta_s = 27,5$  мкм: данные таблицы 4) характер изменения во времени токов затопления  $i$  и испарения  $i_s$  хорошо прослеживается на рис. 4.



**Рис. 4.** Зависимость тока затопления  $i$  (сплошная линия) и тока испарения  $i_s$  (пунктирная линия) от степени заполнения водой пор зерен подложки в активном слое катода.  $\lambda = 2 \cdot 10^{-3}$  Вт/см К,  $\Delta_s$ , мкм = 27,5 мкм  
**Fig. 4.** Dependence of current  $i$  (solid line) and current  $i_s$  (dotted line) on flooding degree of pores in support grains  $g_w$ .  $\lambda = 2 \cdot 10^{-3}$  Wt/sm K,  $\Delta_s$ , мкм = 27.5

Данные рис. 4 полезно сопоставить с данными для варианта 2 ( $\lambda = (0,2/100)$  Вт/см К,  $\Delta_s = 30$  мкм: данные таблицы 5), которые представлены на рис. 5. Мы видим, что, когда толщина ГДС  $\Delta_s = 27,5$  мкм (рис. 4), кривые  $i$  и  $i_s$  не пересекаются, это происходит лишь в том случае, когда толщина ГДС увеличивается ( $\Delta_s = 30$  мкм, рис. 5).



**Рис. 5.** Зависимость тока затопления  $i$ , А (сплошная линия) и тока испарения  $i_s$ , А (пунктирная линия) от степени заполнения водой пор зерен подложки в активном слое катода.  $\lambda = 2 \cdot 10^{-3}$  Вт/см К,  $\Delta_s$ , мкм = 30 мкм  
**Fig. 5.** Dependence of current  $i$  (solid line) and current  $i_s$  (broken curve) on flooding degree of pores in support grains  $g_w$ .  $\lambda = 2 \cdot 10^{-3}$  Wt/sm K,  $\Delta_s$ , мкм = 30

В столбцах 5 и 6 таблиц 4 и 5 отчетливо видно, что, несмотря на быстрый рост мощности испарения в начальной стадии процесса, значения  $i_s$  не достигают значений  $i$  в табл. 4, но это происходит в табл. 5.

На рис. 5 левая точка пересечений кривых  $i$  и  $i_s$  – точка устойчивого равновесия. Очевидно, что смещение значения  $g_w$  от точки пересечения кривых вправо вызывает превышение тока испарения над током затопления, и происходит возвращение к исходной позиции. То же происходит и при отклонении от точки пересечения кривых  $i$  и  $i_s$  влево. На этот раз поток затопления оказывается выше потока испарения, и исходная ситуация вновь восстанавливается.

Ввиду этого в табл. 5 с некоторого момента времени (и довольно быстро) потоки затопления и испарения сравниваются, и уже дальше это равновесие не нарушается. Поэтому степень затопления пор в зернах подложки оказывается небольшой и постоянной во времени. А генерируемый габаритный ток в активном слое катода, в котором поры зерен подложки практически свободны от жидкости, оказывается намного больше, чем в случае, когда в активном слое катода происходит полное затопление пор зерен подложки водой (данные табл. 4). И эта разница в значениях габаритного тока оказывается существенной:  $I = 0,223$  А/см<sup>2</sup> (табл. 4) и  $I = 1,151$  А/см<sup>2</sup> (табл. 5).

### Заключение

В данном исследовании проведено компьютерное моделирование структуры и процессов генерации тока, которые имеют место в активных слоях топливного элемента с твердым полимерным электролитом. Конкретно изучался процесс функционирования такой системы в потенциостатическом режиме, в расчетах был выбран потенциал катода  $E_0 = 0,6$  В.

Впервые проанализировано то, как влагообмен в порах зерен подложки в активном слое (процесс затопления пор зерен подложки водой и процесс освобождения путем испарения и диффузии паров влаги) оказывает влияние на габаритные характеристики катода, в первую очередь на габаритный ток  $I$ , А/см<sup>2</sup>.

При проведении расчетов предполагалось, что топливный элемент функционирует при температуре  $t = 80$  °С и давлении  $p = 101$  кПа. Кроме того, для существенного упрощения проводимых расчетов было принято, что все омические и диффузионные ограничения сняты, так что активный слой катода из системы с распределенными параметрами превращен в систему равнодоступную.

При включении тока (нулевой момент времени) все поры в зернах подложки считались свободными от влаги, поэтому подача кислорода в поры зерен подложки осуществлялась в максимально благоприятном режиме кнудсеновской диффузии с эффективным коэффициентом диффузии  $D$ , равным  $1,5 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с. При этом в порах зерна подложки реализовался кинетический режим генерации тока.

В последующие моменты времени начинали действовать два конкурирующих процесса влагообмена:

(1) затопление пор зерен подложки водой – продуктом идущего в зернах подложки процесса восстановления кислорода до воды и

(2) осушение пор зерен подложки – освобождение их от влаги в результате процесса испарения с поверхности стыка жидкость/газы и последующей диффузии паров воды. Этот процесс возможен благодаря разогреву активного слоя, создающему разность температур между водой и газовой смесью кислорода и водяного пара в порах зерен подложки. Поэтому происходит испарение воды и удаление ее из зерен подложки в виде водяных паров.

Произведен расчет не только того, как во времени изменяется (уменьшается или же остается постоянным) габаритный ток  $I$ , А/см<sup>2</sup>, но и как изменяется (падает или же остается постоянной) средняя температура активного слоя катода  $T_s$ , которая всегда превышает, хотя бы и не намного, температуру  $T$ , при которой функционирует топливный элемент. Исследовалось и то, как постепенно росла или же становилась постоянной в активном слое степень затопления пор зерен подложки водой.

Главный вывод данной работы заключается в том, что варьирование параметров (величина теплопроводности  $\lambda$ , Вт/м К и толщины газодиффузионного слоя  $\Delta_s$ , мкм), обуславливающих степень разогрева активного слоя (отличие средней его температуры  $T_s$  от температуры  $T$ , при которой функционирует топливный элемент), позволяет практически полностью освободить поры зерен подложки в активном слое от присутствия в них влаги.

Так как коэффициент диффузии молекул кислорода в воде на много порядков меньше коэффициента диффузии молекул кислорода в газовой фазе (кнудсеновский режим диффузии в нанопорах), то эффективный коэффициент диффузии кислорода в зернах подложки уменьшается от  $D = 1,5 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с до  $D = 4,1 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с. В результате в зернах подложки уже реализуется внутридиффузионный режим генерации тока. Это и является причиной того, что генерируемый в активном слое габаритный ток резко уменьшается при полном заполнении пор зерен подложки водой.

Расчеты показали: при условии, что газодиффузионный слой (ГДС) имеет для теплопроводности значение  $\lambda$ , Вт/см К =  $2 \cdot 10^{-3}$ , при толщине ГДС  $\Delta_s = 27,5$  мкм его габаритный ток  $I = 0,223$  А/см<sup>2</sup>, а при толщине ГДС  $\Delta_s = 30$  мкм  $I = 1,151$  А/см<sup>2</sup>.

Весь этот процесс быстрого уменьшения значений габаритного тока и соответствующих им температур активного слоя от начальных значений 353,382 (если  $\Delta_s = 27,5$  мкм) и 353,417 (если  $\Delta_s = 30$  мкм) до конечных значений 353,074 (если  $\Delta_s = 27,5$  мкм) и 353,415 (если  $\Delta_s = 30$  мкм) продолжался за 2,5 и 0,2 секунды соответственно.

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

Параметры активного слоя катода с полимерным электролитом:

$T = 353 \text{ K} = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$  – 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;  
 $c_0 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ г-моль/см}^3$  – 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;  
 $g_{gas} = 0,5$  – доля зерен-пустот в активном слое;  
 $k^{**} = 4,58 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  – эффективная протонная проводимость активного слоя катода;  
 $D^{**} = 2,18 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$  – эффективный коэффициент диффузии газа в активном слое катода.

### Электрохимические параметры:

$E_{st} = 1,05 \text{ В}$  – стационарный потенциал катода;  
 $E^* = 0,825 \text{ В}$  – потенциал точки излома на поляризационной кривой;  
 $E_0$  – потенциал катода;  
 $b_1 = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ В}$  – наклон tafelевской кривой в области высоких потенциалов;  
 $b_2 = 5,2 \cdot 10^{-2} \text{ В}$  – наклон tafelевской кривой в области низких потенциалов;  
 $n = 4$  – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе восстановления кислорода;  
 $i_0 = 1,01 \cdot 10^{-7} \text{ А/см}^2$  – ток обмена при  $t = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  
 $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ Кл/моль}$  – 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;  
 $g_{gg} = 0,301$  – пористость, приходящаяся на пустоты в зерне подложки;

$S_0 = 9,72 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2$  – полная поверхность углеродного кластера в зерне подложки;  
 $S_{in} = 5,20 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2$  – активная (для электрохимического процесса) поверхность углеродного кластера внутри зерна подложки;  
 $g_w$  – степень заполнения зерна подложки водой;  
 $D_{kn}, \text{ см}^2/\text{с} = 1,50 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  – эффективный коэффициент кнудсеновской диффузии газа в порах зерна подложки (зерно полностью свободно от воды);  
 $D_w = 4,1 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$  – 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;  
 $\delta = 2 \text{ нм} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ см}$  – размер ребер частиц-кубиков нафия в зернах подложки.

### Параметры газодиффузионного слоя

$\lambda, \text{ Вт/см К}$  – теплопроводность газодиффузионного слоя;  
 $\Delta_s$  – толщина газодиффузионного слоя.

### Список литературы

1. Rubio M.A., Urquia A., Dormido S. Diagnosis of PEM fuel cells through current interruption // Journal of Power Sources. 2007. Vol. 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., Abouattal R., Mazza A. A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell // Journal of Power Sources. 2008. Vol. 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. Vol. 183. P. 260.
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 // Electrochimica Acta. 2008. Vol. 53. P. 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. 2010. Vol. 157(1). P. B77-B85.
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. 2010. Vol. 157(4). P. B496-B505.
7. Rubio M.A., Urquia A., Dormido S. Diagnosis of performance degradation phenomena in PEM fuel cells // International Journal of Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35. P. 2586–2590.

8. Jiao K., Li X. Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2011. Vol. 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*. 2012. Vol. 51. P. 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. Vol. 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. Vol. 153. P. A840.

13. 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. Vol. 175. P. 699.

14. 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. 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.

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.

17. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. Компьютерное моделирование активного слоя катода топливного элемента с полимерным электролитом: учет процесса диффузии кислорода в зернах подложки // *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAE)*. 2014. № 6. С. 8–15.

18. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. Компьютерное моделирование активного слоя катода топливного элемента с полимерным электролитом: о факторах, тормозящих полноценное протекание процесса генерации тока // *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAE)*. 2014. № 9. С. 8–21.

19. Чирков Ю.Г. Пористые электроды в электрохимических технологиях: компьютерное моделирование // *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAE)*. 2014. № 9. С. 55–59.

20. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. Процесс затопления водой активного слоя катода топливного элемента с твердым полимерным электролитом // *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAE)*. 2014. № 14. С. 58–68.

21. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. О степени заполнения зерен подложки водой: активный слой катода топливного элемента с нафием. компьютерное моделирование // *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAE)*. 2014. № 17. С. 57–65.

22. 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. Vol. 139. P. 2530.

23. 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. Vol. 42 (9). P. 722]

## References

1. Rubio M.A., Urquia A., Dormido S. Diagnosis of PEM fuel cells through current interruption. *Journal of Power Sources*, 2007, vol. 171, pp. 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., Abouataallah R., Mazza A. A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2008, vol. 178, pp. 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, vol. 183, pp. 260.

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. *Electrochimica Acta*, 2008, vol. 53, pp. 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*, 2010, vol. 157(1), pp. B77–B85.

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*, 2010, vol. 157(4), pp. B496–B505.

7. Rubio M.A., Urquia A., Dormido S. Diagnosis of performance degradation phenomena in PEM fuel cells // *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, vol. 35, pp. 2586–2590.

8. Jiao K., Li X. Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2011, vol. 37, pp. 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 inter-



digitated flowfields. *International Journal of Thermal Sciences*, 2012, vol. 51, pp. 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., Atanasov P., Borup R.L. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, p. A104.

12. Mukherjee P.P., Wang C.Y. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, p. A840.

13. Rong F., Huang C., Liu Z.O.S., Song D., Wang Q. *J. Power Sources*, 2008, vol. 175, p. 699.

14. Rong F., Huang C., Liu Z.O.S., Song D., Wang Q. *J. Power Sources*, 2008, vol. 175, p. 712.

15. Chirkov Yu.G., Rostokin V.I. Aktivnyj sloj katoda toplivnogo èlementa s polimernym èlektrolitom: priroda kanalov podači protonov i kisloroda. *Èlektrokhimiâ*, 2012, vol. 48, p. 1192 [Chirkov Yu.G., Rostokin V.I. *Russ. J. Electrochem*, 2012, vol. 48, p. 1086] [in Russ.].

16. Chirkov Yu.G., Rostokin V.I. Katod toplivnogo èlementa s tverdyim polimernym èlektrolitom: konstruirovaniye optimal'noj struktury aktivnogo sloâ. *Èlektrokhimiâ*, 2014, vol. 50 (9), p. 968 [Chirkov Yu.G., Rostokin V.I. *Russ. J. Electrochem*, 2014, vol. 50 (9), p. 872] [in Russ.].

17. Chirkov Yu.G., Rostokin V.I. Komp'ûternoe modelirovaniye aktivnogo sloâ katoda toplivnogo èlementa s polimernym èlektrolitom: učet processa diffuzii kisloroda v zernah podlozki. *International Scientific Journal «Al'ternativnaâ ènergetika i èkologiâ» (ISJAE)*, 2014, no. 6, pp. 8–15 [in Russ.].

18. Chirkov Yu.G., Rostokin V.I. Komp'ûternoe modelirovaniye aktivnogo sloâ katoda toplivnogo èlemen-

ta s polimernym èlektrolitom: o faktorah, tormozâsh polnocennoe protekanie processa generacii toka. *International Scientific Journal «Al'ternativnaâ ènergetika i èkologiâ» (ISJAE)*, 2014, no. 9, pp. 8–21 [in Russ.].

19. Chirkov Yu.G. Poristye èlektrody v èlektrokhimičeskikh tehnologiâh: komp'ûternoe modelirovaniye. *International Scientific Journal «Al'ternativnaâ ènergetika i èkologiâ» (ISJAE)*, 2014, 9, pp. 55–59 [in Russ.].

20. Chirkov Yu.G., Rostokin V.I. Process zatopeniâ vodoj aktivnogo sloâ katoda toplivnogo èlementa s tverdyim polimernym èlektrolitom. *International Scientific Journal «Al'ternativnaâ ènergetika i èkologiâ» (ISJAE)*, 2014, no. 14, pp. 58–68 [in Russ.].

21. Chirkov Yu.G., Rostokin V.I. O stepeni zapolneniâ zeren podlozki vodoj: aktivnyj sloj katoda toplivnogo èlementa s nafionom. komp'ûternoe modelirovaniye. *International Scientific Journal «Al'ternativnaâ ènergetika i èkologiâ» (ISJAE)*, 2014, no. 17, pp. 57–65 [in Russ.].

22. 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, vol. 139, p. 2530.

23. Chirkov Yu.G., Rostokin V.I. Teoriâ poristyh èlektrodov: rasčet gabaritnyh karakteristik katoda dlâ slučââ, kogda polârizacionnaâ krivaâ imeet učastki s različnymi naklonami. *Èlektrokhimiâ*, 2006, vol. 42(7), p. 806 [Chirkov Yu.G., Rostokin V.I. *Russ. J. Electrochem.*, 2006, vol. 42 (9), p. 722] [in Russ.].

Транслитерация по ISO 9:1995



## Компания «ИнЭнерджи» приняла участие в работе венчурной конференции по накопителям энергии в «Сколково»

10 декабря 2014 года в «Сколково» состоялась венчурная конференция «Накопители энергии: от интеллектуального потенциала к готовым продуктам».

Накопители энергии – один из наиболее конкурентоспособных сегментов отечественных разработчиков энергетического хай-тека, который вызывает огромный интерес у профильных инвесторов и потребителей в различных секторах энергетической отрасли.

В этом сегменте в России (и ранее – в СССР) сформирован огромный научный и экономический потенциал.

В кластере энергоэффективных технологий Фонда «Сколково» сейчас по этой тематике работает восемнадцать компаний, и восемь из них уже были проинвестированы венчурными инвесторами.

Участие нашей компании в этой конференции явилось очередным шагом в успешном сотрудничестве с Фондом «Сколково».

Источник: <http://community.sk.ru/news/b/photos/archive/2014/12/10/venchurnaya-konferenciya-po-nakopitelyam-energii-proshla-v-skolkovo.aspx>