

УДК 541.138

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КАТОДНОГО УЗЛА ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С ТВЕРДЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

В. Е. Накоряков, В. Г. Гасенко

Институт перспективных исследований, 630090 Новосибирск

E-mails: nakve@itp.nsc.ru, gasenko@itp.nsc.ru

Предложена аналитически разрешимая математическая модель катодного узла топливного элемента с твердым полимерным электролитом. Решена задача о диффузии в многокомпонентной паровоздушной смеси в пористом катоде и о переносе воды за счет гидродинамических и электроосмотических сил. Определена вольт-амперная характеристика топливного элемента с учетом поляризационных характеристик и конечной проводимости электролита. Найдено выражение для толщины зоны электрохимической реакции, дающее оценку эффективности использования катализатора. Показано, что конечность скорости диффузии кислорода в зону реакции лимитирует плотность токов и эффективность топливного элемента. Проведено сравнение полученных результатов с известными теоретическими и экспериментальными данными и показано, что решения модели совпадают с решениями более сложной модели Бернарди и Вербругга.

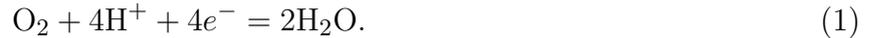
Ключевые слова: топливный элемент, твердый электролит, газовая диффузия.

Введение. Топливный элемент (ТЭ) с твердым полимерным электролитом является одним из самых разработанных и перспективных источников электроэнергии [1]. Наиболее полная и по сей день наиболее часто используемая математическая модель ТЭ с твердым электролитом, представленная в [2] и разрешимая только численно, не дает физически ясных оценок и критериев процессов в ТЭ, необходимых для оптимизации его конструкции и контроля работы.

Цель данной работы — построение математической модели ТЭ с твердым электролитом, полностью адекватной модели [2], но на основе существенно более простых уравнений, допускающих аналитическое решение. Вначале приводится математическая модель ТЭ с твердым электролитом, затем обсуждаются условия, при которых приведенные уравнения могут быть решены аналитически, и находятся эти решения во всех областях ТЭ, наконец приводятся результаты численных расчетов модели и их сравнение с экспериментальными данными из [2, 3]

Математическая модель. ТЭ с твердым электролитом состоит [1] из двух идентичных пористых (графитовых) электродов — анода и катода с электронной проводимостью. Поверхность части пор электродов покрыта фторопластом, поэтому различают смачиваемые и несмачиваемые или газовые поры. С внешних сторон к электродам примыкают газовые камеры. В данном случае рассматривается водородно-воздушная пара, когда в анодной газовой камере находится водород, а в катодной — воздух с насыщенными парами воды. Между электродами помещен твердый электролит, т. е. мембрана из полимера PSA (полифторсульфиноловая кислота или “Нафион”), которая в гидратированном состоянии становится проницаемой для воды и для ионов водорода H^+ (протонов). Места контакта мембраны с электродами или каталитические слои представляют собой тонкие пористые области с вкраплениями платинового катализатора, заполненные веществом мембраны

и проницаемые для воды. На аноде в присутствии катализатора происходит реакция окисления газообразного водорода с образованием ионов H^+ и электронов e^- с энергией U_{th}^0 , определяемой изменением свободной энергии Гиббса. Ионы водорода диффундируют далее через мембрану к катоду. На катодном узле воздух по несмачиваемым порам поступает к катодному каталитическому слою. Кислород воздуха, растворяясь в воде, диффундирует в глубину катодного каталитического слоя, где участвует в электрохимической кислородно-восстановительной реакции



Необходимые для восстановительной реакции (1) электроны поступают с анода через внешнюю цепь и нагрузку по твердым скелетам электродов.

Лимитирующим в реакции (1) всегда является количество кислорода ввиду его меньшей (почти на два порядка) концентрации [1, 2]. Конечность скорости кислородно-восстановительной реакции вызывает поляризацию области реакции, что снижает величину выходного напряжения на ТЭ: $U_{out} < U_{th}^0$. Поляризация и падение напряжения за счет конечности ионной проводимости мембраны определяют вольт-амперную характеристику ТЭ.

Таким образом, для построения модели ТЭ с твердым электролитом достаточно рассмотреть катодный узел. На рис. 1 показана схема катодного узла ТЭ, включающая область мембраны толщиной l_m , область каталитического слоя толщиной l_c , пористый катод толщиной l_g и воздушную камеру. Состояние ТЭ характеризуется тремя группами переменных: гидродинамическими — давлением $p(z)$, скоростью воды $u(z)$, электрическими — потенциалом $\varphi(z)$, плотностью ионного тока $j(z)$ и концентрациями реагентов реакции (1) — протонов $c_{\text{H}}(z)$ и кислорода c_{O_2} . Рассмотрим процессы во всех указанных областях, ограничиваясь одномерными приближениями и пользуясь оценками [1, 2].

Мембрана характеризуется изменением только давления и потенциала. Значения плотности тока $j(z) = j_0$ и скорости воды $u(z) = u_0$ неизменны в силу законов сохранения. В дополнение к постоянству концентрации протонов ($c_{\text{H}}(z) = c_{\text{H}}^{\text{ref}}$ [2]) полагаем концентрацию кислорода нулевой, считая мембрану непроницаемой для него. Давление и потенциал находятся соответственно из уравнения Шлогля [4] и закона Ома [5] для заряженной жидкости

$$u = -\frac{k_\varphi}{\mu} c_{\text{H}} F \frac{d\varphi}{dz} - \frac{k_p}{\mu} \frac{dp}{dz}; \quad (2)$$

$$k \frac{d\varphi}{dz} = -j_0 + F c_{\text{H}} u. \quad (3)$$

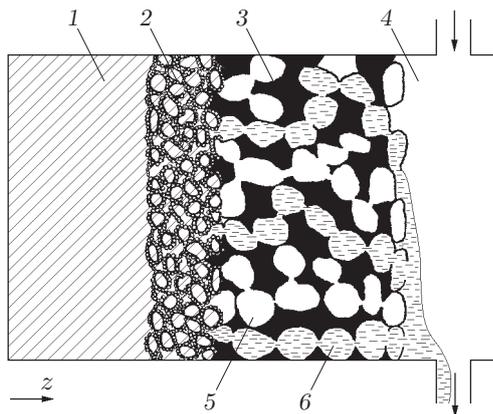


Рис. 1. Схема катодного узла топливного элемента с твердым электролитом:

1 — вещество мембраны; 2 — каталитический слой; 3 — углеродный пористый скелет катода; 4 — газовая камера со смесью газов O_2 , N_2 , H_2O ; 5 — гидрофобные поры катода, заполненные смесью газов O_2 , N_2 , H_2O ; 6 — гидрофильные поры катода, заполненные водой

Уравнение (3) следует из уравнения Нернста — Планка [6] для потока протонов N_H , связанного с плотностью тока в ТЭ $j_0 = N_H F$:

$$N_H = -\frac{F}{RT} D_H c_H \frac{d\varphi}{dz} - D_H \frac{dc_H}{dz} + c_H u,$$

в котором опущена диффузионная составляющая тока. Здесь k_φ и k_p — соответственно электрокинетическая и гидродинамическая проницаемости мембраны; $k = F^2 D_H c_H / (RT)$ — ионная проводимость мембраны; F — постоянная Фарадея; φ — электрический потенциал; μ — вязкость жидкости. Конструктивно в ТЭ электроосмотические и гидродинамические силы в мембране всегда противоположны [2], поэтому направление движения воды в общем случае произвольное.

Уравнения (2), (3) с учетом граничных условий на входе мембраны $p(0) = p_0$ и $\varphi(0) = \varphi_0$ интегрируются, что дает линейный профиль давления и потенциала:

$$p(z) = p_0 + \left[\frac{k_\varphi c_H F}{k_p k} j_0 - \left(\frac{k_\varphi c_H^2 F^2}{k_p k} + \frac{\mu}{k_p} \right) u_0 \right] z; \quad \varphi(z) = \varphi_0 + \frac{F c_H u_0 - j_0}{k} z.$$

Каталитический слой начинается в точке $z = l_m$ и заканчивается в точке $z = l_m + l_c$. В каталитическом слое протекает кислородно-восстановительная реакция, поэтому изменения претерпевают все переменные [2]:

$$\frac{k_p^{eff}}{\mu} \frac{dp}{dz} = -\frac{k_\varphi^{eff}}{\mu} c_H F \frac{d\varphi}{dz} - u; \quad (4)$$

$$k^{eff} \frac{d\varphi}{dz} = -j + F c_H u; \quad (5)$$

$$\rho \frac{du}{dz} = -\frac{2}{4F} \frac{dj}{dz}; \quad (6)$$

$$\frac{dN_{O_2}}{dz} = \frac{d}{dz} \left(-D_{O_2}^{eff} \frac{dc_{O_2}}{dz} + u c_{O_2} \right) = \frac{1}{4F} \frac{dj}{dz}; \quad (7)$$

$$\frac{dj}{dz} = -i_0^{ref} \frac{c_{O_2}^{ref}}{c_{O_2}} \left[\exp \left(\frac{\alpha_a F}{RT} \varphi \right) - \exp \left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \varphi \right) \right], \quad (8)$$

но вследствие изначально в 65 раз более высокой, чем это требуется по стехиометрии реакции (1), концентрации протонов изменением последней в каталитическом слое пренебрегаем. Здесь i_0^{ref} — удельная объемная плотность тока обмена, определяющая эффективность катализатора; $c_{O_2}^{ref}$ — константа концентрации кислорода; α_a и α_c — коэффициенты массоотдачи (критерии Шервуда) анода и катода соответственно. В уравнениях переноса (4)–(6) эффективные свойства мембраны, обозначенные верхним индексом *eff*, становятся распределенными и вычисляются с учетом пористости каталитического слоя $\varepsilon_{m,c}$. Кинетическое уравнение (8) Балтера — Волмера [6] описывает переход ионного тока j в электронный с изменением первого от заданного значения j_0 на входе слоя ($z = l_m$) до нуля на выходе слоя ($z = l_m + l_c$).

Уравнение диффузии кислорода (7) записано для удобства в дивергентной форме и с использованием естественного граничного условия непроницаемости мембраны для кислорода $N_{O_2}(l_m) = 0$ интегрируется:

$$D_{O_2}^{eff} \frac{dc_{O_2}}{dz} - u c_{O_2} = \frac{j_0 - j}{4F}.$$

Уравнение неразрывности (6) с учетом граничных условий на входе каталитического слоя $u(l_m) = u_0$, $j(l_m) = j_0$ также интегрируется:

$$u = u_0 + (j_0 - j)/(2F\rho).$$

Проницаемость и проводимость каталитического слоя и мембраны одного порядка, а толщина первого — на три порядка меньше [1, 2], следовательно, относительное изменение давления и потенциала в каталитическом слое на три порядка ниже, чем в мембране. Поэтому уравнения (4) и (5), определяющие изменение давления и потенциала, далее опустим, считая эти величины в каталитическом слое постоянными.

Таким образом, исходная система (4)–(8) в каталитическом слое свелась к решению краевой задачи для ионного тока j и концентрации кислорода c_{O_2} с заданными граничными значениями в точках $z_m = l_m$ и $z_c = l_m + l_c$:

$$\frac{dj}{dz} = -\frac{2i_0^{ref}}{c_{O_2}^{ref}} \operatorname{sh}\left(\frac{\varphi_p}{\varphi_R}\right) c_{O_2}, \quad j(z_m) = j_0, \quad j(z_c) = 0; \quad (9)$$

$$D_{O_2}^{eff} \frac{dc_{O_2}}{dz} - \left(u_0 + \frac{j_0 - j}{2F\rho}\right) c_{O_2} = \frac{j_0 - j}{4F}, \quad c_{O_2}(z_c) = c_{O_2}^{sat}(j_0), \quad (10)$$

где $\varphi_R = RT/F\alpha_a = 0,0152$ В — пороговый потенциал реакции; φ_p — потенциал поляризации электрохимической реакции, величина которого находится из решения (9), (10). Два других параметра ($c_{O_2}^{sat}$ и u_0) находятся после решения газодиффузионной задачи на пористом катоде.

Газодиффузионная область толщиной l_g начинается в точке $z = l_m + l_c$ и заканчивается в точке $z = l_m + l_c + l_g$. Давление и температура в несмачиваемых порах катода считаются постоянными. Газ в порах представляет собой влажный воздух с безразмерными относительными молярными концентрациями насыщенных паров воды x_w^{sat} , кислорода x_{O_2} и азота x_{N_2} , связанных соотношением

$$x_w^{sat} + x_{O_2} + x_{N_2} = 1.$$

Истинная молярная концентрация c_i с размерностью моль/м³ в этом случае определена как $c_i = x_i p/(RT)$. Концентрация паров воды во всей области остается постоянной. Поток кислорода N_{O_2} связан с током в ТЭ соотношением

$$N_{O_2} = -j_0/(4F).$$

Азот в реакции не участвует, следовательно, его поток нулевой: $N_{N_2} = 0$. Диффузии паров воды нет, но есть общий ненулевой ток газовой смеси при $u_g < 0$, переносящий в том числе и пары воды. В этом случае поток паров воды ($N_w < 0$) должен учитываться в балансе с током жидкой воды в смачиваемых каналах

$$\rho \frac{du_L}{dz} = -\frac{dN_w}{dz}. \quad (11)$$

При этом эффективная скорость жидкой воды u_L определяется законом Дарси:

$$u_L = -\frac{k_p^d}{\mu} \frac{dp}{dz}, \quad (12)$$

где k_p^d — проницаемость катода для воды. В газодиффузионной области необходимо найти главный параметр — концентрацию кислорода на границе с каталитическим слоем. Для этого необходимо решить задачу о диффузии в трехкомпонентной газовой смеси. Точное, но громоздкое решение этой задачи на основе модели [7] приведено в [2]. В данной работе рассматривается более простой метод решения газодиффузионной задачи.

Запишем поток Стефана для азота:

$$-D_{N_2}^{eff} \frac{dx_{N_2}}{dz} + u_g x_{N_2} = 0. \quad (13)$$

Здесь $D_{N_2}^{eff}$ — эффективный коэффициент диффузии азота в смеси; u_g — эквивалентная скорость газовой смеси. Поскольку смесь более чем на 90 % состоит из азота и кислорода, поправкой в коэффициент диффузии за счет присутствия паров воды мы пренебрегаем и считаем $D_{N_2}^{eff} = D_{N_2-O_2}^{eff}$. Для оценки скорости смеси запишем поток Стефана для кислорода

$$-D_{O_2}^{eff} \frac{dx_{O_2}}{dz} + u_g x_{O_2} = \frac{RT}{p} N_{O_2}. \quad (14)$$

Здесь $D_{O_2}^{eff}$ — эффективный коэффициент диффузии кислорода в смеси, который по тем же причинам, что и отмеченные выше, определим как $D_{O_2}^{eff} = D_{N_2-O_2}^{eff}$. Поскольку $x_{O_2} = 1 - x_{N_2} - x_w^{sat}$ и $\nabla x_{O_2} = -\nabla x_{N_2}$, уравнение (14) преобразуется к виду

$$-D_{N_2}^{eff} \frac{dx_{N_2}}{dz} + u_g x_{N_2} = u_g(1 - x_w^{sat}) - \frac{RT}{p} N_{O_2}. \quad (15)$$

Скорость смеси находим из условия тождественности уравнений (13) и (15):

$$u_g = \frac{RT}{p} \frac{N_{O_2}}{1 - x_w^{sat}}. \quad (16)$$

Уравнение (14) с учетом (16) приводится к безразмерному виду

$$\frac{dx_{O_2}}{d\xi} = Kv(1 - x_w^{sat} - x_{O_2}),$$

где $\xi = (z - l_m - l_c)/l_g$, и легко интегрируется при начальном условии $x_{O_2}(1) = x_{O_2}^L$:

$$x_{O_2}(\xi) = 1 - x_w^{sat} - (1 - x_w^{sat} - x_{O_2}^L) \exp[Kv(1 - \xi)]. \quad (17)$$

Здесь безразмерный поток кислорода v и параметр K определены аналогично [2]:

$$v = -\frac{RT}{4Fp} \frac{j_0}{D_{w-O_2}^{eff}} l_g, \quad K = \frac{D_{w-O_2}^{eff}}{D_{N_2-O_2}^{eff}} \frac{1}{1 - x_w^{sat}}.$$

Значение концентрации растворенного кислорода на границе каталитического слоя $c_{O_2}^{sat}$, вычисленное из выражения для $x_{O_2}(0)$ по закону Генри с константой K_{O_2} , находится в явном виде:

$$c_{O_2}^{sat} = [1 - x_w^{sat} - (1 - x_w^{sat} - x_{O_2}^L) \exp(-Kv)] p_L / K_{O_2}. \quad (18)$$

Предельному потоку кислорода v_{max} и предельной плотности тока j_{max} соответствует нулевая концентрация кислорода в (18), откуда, при значениях параметров ТЭ, взятых из [2] и приведенных в таблице, получаем

$$v_{max} = \frac{1}{K} \ln \left(\frac{1 - x_w^{sat} - x_{O_2}^L}{1 - x_w^{sat}} \right) = -0,1116, \quad j_{max} = 75,1 \frac{\text{кА}}{\text{м}^2}. \quad (19)$$

Значения (19) незначительно отличаются от рассчитанных в [2] $v_{max} = -0,11$, $j_{max} = 74 \text{ кА/м}^2$, что доказывает правомерность использованного подхода к решению диффузионной задачи.

Поток паров воды с учетом (16), который можно представить в виде

$$N_w = \frac{p}{RT} u_g x_w^{sat} = \frac{x_w^{sat}}{1 - x_w^{sat}} N_{O_2},$$

Исходные параметры топливного элемента

Параметр	Обозначения	Значения при 80 °С
Толщина мембраны	l_m	$2,3 \cdot 10^{-4}$ м
Толщина каталитического слоя	l_c	10^{-7} м
Толщина газодиффузионной области	l_g	$2,6 \cdot 10^{-4}$ м
Мольный состав газа на входе	x_{N_2}/x_{O_2}	0,79/0,21
Входное давление на мембране	p_0	$3 \cdot 10^5$ Н/м ²
Давление в газовой камере	p_L	$5 \cdot 10^5$ Н/м ²
Коэффициент диффузии протонов	D_H	$4,5 \cdot 10^{-9}$ м ² /с
Ионная проводимость мембраны	k	17 См
Взятая ионная проводимость мембраны	k	7 См
Концентрация протонов	c_H^{ref}	$1,2 \cdot 10^3$ моль/м ³
Коэффициент диффузии кислорода в мембране	D_{O_2}	$1,2 \cdot 10^{-10}$ м ² /с
Электрокинетическая проницаемость мембраны	k_φ	$1,13 \cdot 10^{-19}$ м ²
Гидравлическая проницаемость мембраны	k_p	$1,58 \cdot 10^{-19}$ м ²
Вязкость воды в порах	μ	$3,365 \cdot 10^{-4}$ кг/(м·с)
Плотность воды в порах	ρ	$5,4 \cdot 10^4$ моль/м ³
Давление насыщения паров воды	p_w^{sat}	$0,467 \cdot 10^5$ Н/м ²
Константа Генри для кислорода	K_{O_2}	$2 \cdot 10^4$ Дж/моль
Пористость каталитического слоя	$\varepsilon_{m,c}$	0,5
Парный коэффициент диффузии газов	$D_{O_2-N_2}$	$0,279 \cdot 10^{-4}$ м ² /с
Парный коэффициент диффузии газов	D_{w-N_2}	$0,387 \cdot 10^{-4}$ м ² /с
Парный коэффициент диффузии газов	D_{w-O_2}	$0,370 \cdot 10^{-4}$ м ² /с
Проницаемость катода для воды	k_p^d	$3,03 \cdot 10^{-16}$ м ²
Объемная плотность тока	i_0	500 А/м ³
Коэффициент массоотдачи катода	α_c	2
Коэффициент массоотдачи анода	α_a	2
Концентрация кислорода в мембране	$c_{O_2}^{ref}$	4,62 моль/м ³
Константа Фарадея	F	96 487 Кл/моль
Газовая постоянная	R	8,31 Дж/(моль·К)
Температура	T	353 К
Термодинамический потенциал холостого хода	U_{th}	1,197 В

позволяет найти после интегрирования уравнения (11) постоянную скорость воды

$$u_L = u(l_m + l_c) - \frac{N_w}{\rho} = u_0 + \frac{2 - x_w^{sat}}{1 - x_w^{sat}} \frac{j_0}{4\rho F}, \quad (20)$$

а затем — следующий из (12) линейный профиль давления в смачиваемых порах

$$p(z) = p_c - (\mu/k_p^d)u_L(z - l_m - l_c).$$

Сформулируем систему уравнений для ТЭ в окончательном виде с учетом найденных аналитических решений в мембране и в газодиффузионной области. Из условия непрерывности давления, потенциала и потоков воды на границах областей через заданные перепад давлений $p_0 - p_L$ и плотность тока j_0 находятся скорость воды в мембране, а также вольт-амперная характеристика мембраны, т. е. величина $\Delta U_m(j_0) = \varphi_0 - \varphi_m$:

$$u_0(j_0) = \frac{p_0 - p_L + \left(\frac{k_\varphi c_H F l_m}{k_p k} - \frac{2 - x_w^{sat}}{1 - x_w^{sat}} \frac{\mu l_g}{4\rho F k_p^d} \right) j_0}{\left(\frac{k_\varphi c_H^2 F^2}{k_p k} + \frac{\mu}{k_p} \right) l_m + \frac{\mu}{k_p^d} l_g}, \quad (21)$$

$$\Delta U_m(j_0) = \frac{F c_{\text{H}}(p_L - p_0) + \mu \left[\frac{l_m}{k_p} + \frac{l_g}{k_{p,s}^d} \left(1 + \frac{2 - x_w^{\text{sat}} c_{\text{H}}}{1 - x_w^{\text{sat}} 4\rho} \right) \right] j_0}{\frac{k_\varphi c_{\text{H}}^2 F^2}{k_p} + \mu \left(\frac{k}{k_p} + \frac{k}{k_p^d} \frac{l_g}{l_m} \right)}. \quad (22)$$

Для нахождения полной вольт-амперной характеристики ТЭ $U_{\text{out}}(j_0) = U_{\text{th}} - \varphi_0$ необходимо решить систему уравнений (9), (10) и найти потенциал поляризации каталитического слоя φ_p . Сформулируем для этого краевую задачу (9), (10) в безразмерных переменных $J(\xi) = 1 - j(z)/j_0$, $C(\xi) = c_{\text{O}_2}(z)/c_{\text{O}_2}^{\text{sat}}$, $\xi = (z - z_m)/l_c$:

$$\frac{dJ}{d\xi} = axC, \quad J(0) = 0, \quad J(1) = 1; \quad (23)$$

$$\frac{dC}{d\xi} = (b + sJ)C + dJ, \quad C(1) = 1, \quad (24)$$

где безразмерные коэффициенты определены в виде

$$a = \frac{2l_c i_0^{\text{ref}} c_{\text{O}_2}^{\text{sat}}}{j_0 c_{\text{O}_2}^{\text{ref}}}, \quad x = \text{sh} \frac{\varphi_p}{\varphi_R}, \quad b = \frac{u_0 l_c}{D_{\text{O}_2}^{\text{eff}}}, \quad s = \frac{j_0 l_c}{2\rho F D_{\text{O}_2}^{\text{eff}}}, \quad d = \frac{j_0 l_c}{4F c_{\text{O}_2}^{\text{sat}} D_{\text{O}_2}^{\text{eff}}} \quad (25)$$

и все величины, кроме x , являются известными функциями плотности тока j_0 . Система (23), (24) может быть сформулирована как задача Коши, поскольку обе функции определены в точке $\xi = 1$. В этом случае выполнение второго краевого условия в точке $\xi = 0$ должно обеспечиваться подбором коэффициента x , напрямую связанного согласно (25) с потенциалом поляризации. При последующих расчетах скорости жидкости (21) будет показано, что соотношение коэффициентов в конвективном члене (24) $|s/b| \ll 1$ выполняется для всех значений плотности тока j_0 за исключением узкой области $j_0 \approx 1,5 \text{ кА/м}^2$, поэтому для всех практических расчетов нелинейная краевая задача (23), (24) может быть сведена к линейной

$$\frac{d^2 J}{d\xi^2} - b \frac{dJ}{d\xi} - adxJ = 0, \quad J(0) = 0, \quad J(1) = 1, \quad \frac{dJ(1)}{d\xi} = ax,$$

решение которой имеет вид

$$J(\xi) = \frac{\exp(\lambda_1 \xi) - \exp(\lambda_2 \xi)}{\exp \lambda_1 - \exp \lambda_2},$$

где $\lambda_{1,2} = b/2 \pm \sqrt{b^2/4 + adx}$ — всегда действительные корни характеристического уравнения $\lambda^2 - b\lambda - adx = 0$, зависящие от параметра x , значение которого находится из трансцендентного уравнения

$$\frac{\lambda_1 \exp \lambda_1 - \lambda_2 \exp \lambda_2}{\exp \lambda_1 - \exp \lambda_2} = ax.$$

В двух предельных случаях (больших и малых плотностей тока) решение (23), (24) находится в явном виде. Для малых плотностей тока, когда $b \gg d$, получаем $x = 1/a$ и

$$j(\xi) = \xi, \quad C(\xi) = 1. \quad (26)$$

Потенциал поляризации, следующий из (26), известен как закон Тафеля [6]

$$\varphi_p = \frac{RT}{\alpha_a F} \ln \frac{j_0}{i_0^{\text{ref}} l_c}.$$

Для больших плотностей тока, когда $d \gg b$, получаем $x = d/a$ и

$$J(\xi) = C(\xi) = \operatorname{ch}[d(1 - \xi)] - \operatorname{sh}[d(1 - \xi)]. \quad (27)$$

Потенциал поляризации

$$\varphi_p = \frac{RT}{\alpha_a F} \ln \left[\frac{c_{\text{O}_2}^{\text{ref}}}{4F i_0^{\text{ref}} D_{\text{O}_2}^{\text{eff}}} \left(\frac{j_0}{c_{\text{O}_2}^{\text{sat}}(j_0)} \right)^2 \right], \quad (28)$$

следующий из (27), может рассматриваться как нелинейный закон Тафеля, в котором эффективная толщина зоны реакции $l_c^{\text{eff}} \approx l_D = D_{\text{O}_2}^{\text{eff}} c_{\text{O}_2}^{\text{sat}} / (j_0 / 4F)$ определяется длиной диффузии кислорода, уменьшающейся с ростом плотности тока j_0 . Решение (27) пригодно для практических расчетов при $j_0 > 1,5 \text{ кА/м}^2$.

Результаты расчетов. Все расчеты проводились при значениях параметров ТЭ, взятых из [2] и приведенных в таблице. На рис. 2 представлены результаты аналитического решения газодиффузионной задачи (18) в виде концентрации растворенного кислорода на границе каталитического слоя в зависимости от плотности тока. В области рабочих токов $j_0 \leq 20 \text{ кА/м}^2$ изменение концентрации растворенного кислорода составляет более 20 %, что весьма существенно при расчетах вольт-амперной характеристики ТЭ.

На рис. 3 представлены результаты расчета скорости воды в мембране и в газодиффузионной области соответственно по формулам (21) и (20) в зависимости от величины плотности тока j_0 . Как нетрудно видеть, эти зависимости линейные. При малых токах скорость воды отрицательная. Нулевое значение скорости достигается в нашем случае при той же величине тока $j_0 \approx 1,5 \text{ кА/м}^2$, что и в [2].

Результаты расчета вольт-амперной характеристики мембраны по формуле (22) приведены на рис. 4. Так же как и в [2], при расчетах бралась скорректированная величина ионной проводимости мембраны. Сравнение падения напряжения на мембране при плотности тока $j_0 = 8,8 \text{ кА/м}^2$ (в нашем случае $\Delta U_m = 0,186 \text{ В}$) с приведенным в [2] падением

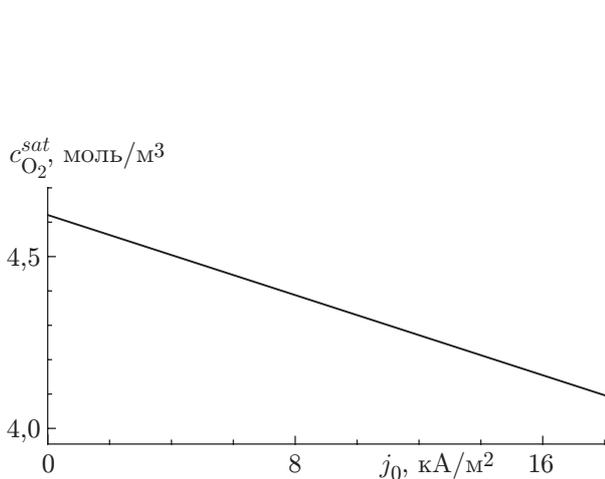


Рис. 2

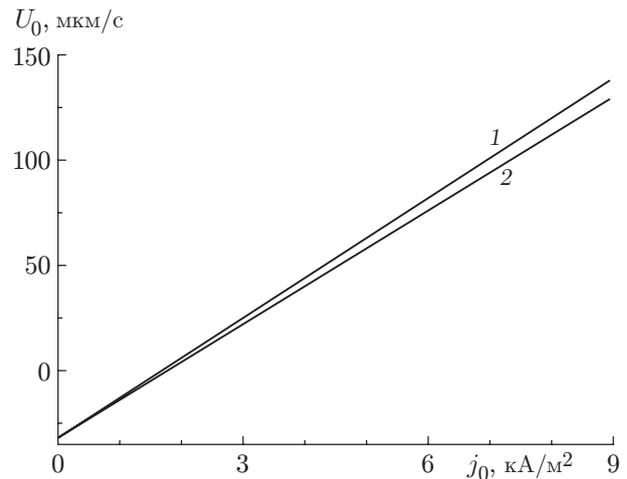


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость концентрации растворенного кислорода в воде на границе каталитического слоя и газодиффузионной области в зависимости от плотности тока в ТЭ как решение газодиффузионной задачи

Рис. 3. Скорость течения воды в мембране (кривая 1) и в газодиффузионной области (кривая 2) в зависимости от плотности тока

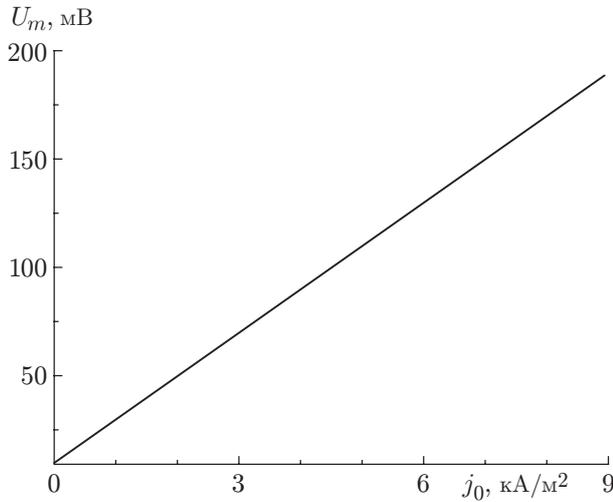


Рис. 4

Рис. 4. Падение напряжения в ТЭ в зависимости от плотности тока

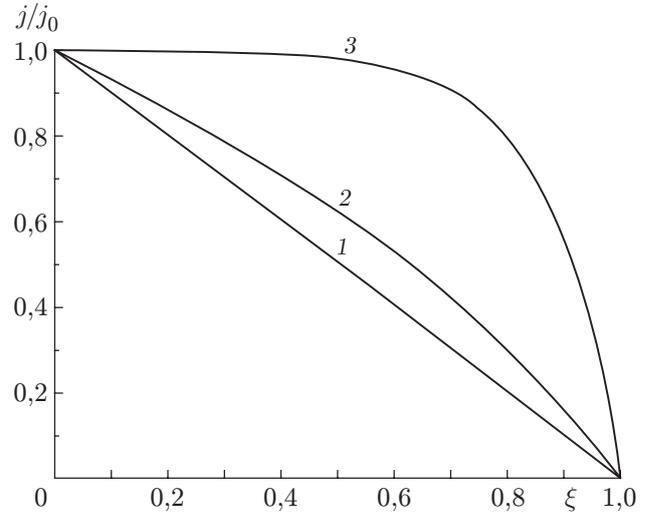


Рис. 5

Рис. 5. Профили безразмерной плотности ионного тока $j/j_0 = 1 - J(\xi)$ в каталитическом слое при $j_0 = 0,1, 1,0, 8,0$ кА/м² (соответственно кривые 1–3)

напряжения $\Delta U_m = 0,19$ В при той же плотности тока доказывает правомерность модели (22). Отметим также, что конечное падение напряжения в мембране при нулевой плотности тока ($\Delta U_m(0) \approx 10$ мВ) связано с учетом диффузии протонов в мембране.

Профили относительной плотности тока в каталитическом слое, представленные в виде соотношения $j(\xi)/j_0 = 1 - J(\xi)$ и рассчитанные соответственно для значений плотности тока $j_0 = 0,1; 1,0; 8,0$ кА/м² на основе решения краевой задачи (23), (24) показаны на рис. 5 (кривые 1–3). Соответствующие им профили относительной концентрации кислорода $c_{O_2}(\xi)/c_{O_2}^{ref}$ как решения краевой задачи (9), (10), рассчитанные при тех же плотностях тока, приведены на рис. 6 (кривые 1–3). На этом же рисунке для наглядности профили концентрации кислорода $x_{O_2}(\xi)/x_{O_2}^L$ как нормированные решения (17) продолжены в газодиффузионную область. Выбранные нормировки сохраняют непрерывность концентрации кислорода на границе областей и дают представление о степени влияния решения газодиффузионной задачи (17) на решение в каталитической области. Нетрудно видеть, что в основных режимах работы ТЭ при больших плотностях тока $j_0 \geq 5$ кА/м² все профили оказываются нелинейными и их изменения происходят в узком слое, прилегающем к границе каталитического слоя и газодиффузионной области. При таких плотностях тока справедливо приближение нелинейного закона Тафеля (28). Концентрация кислорода и его поток в этом случае падают до нуля в пределах каталитического слоя, и использованное приближение непроницаемости мембраны для кислорода заведомо выполняется. В случае малых плотностей тока решения $J(\xi)$ и $C(\xi)$ уже не совпадают. Как следует из графиков на рис. 5, 6, область приближения линейного закона Тафеля по плотностям тока оказывается значительно уже: $j_0 < 0,1$ кА/м².

Суммарная вольт-амперная характеристика ТЭ $U_{out}(j_0)$, рассчитанная на основе табулирования решения (22) для мембраны и численного решения полной системы (23), (24), приведена на рис. 7 (кривая 1). Здесь же для сравнения приведены вольт-амперная характеристика аналитического решения (22), (28) — кривой 2 и экспериментальные данные [4] — точками. При расчетах, как и в [2], подбиралось значение параметра i_0^{ref} для

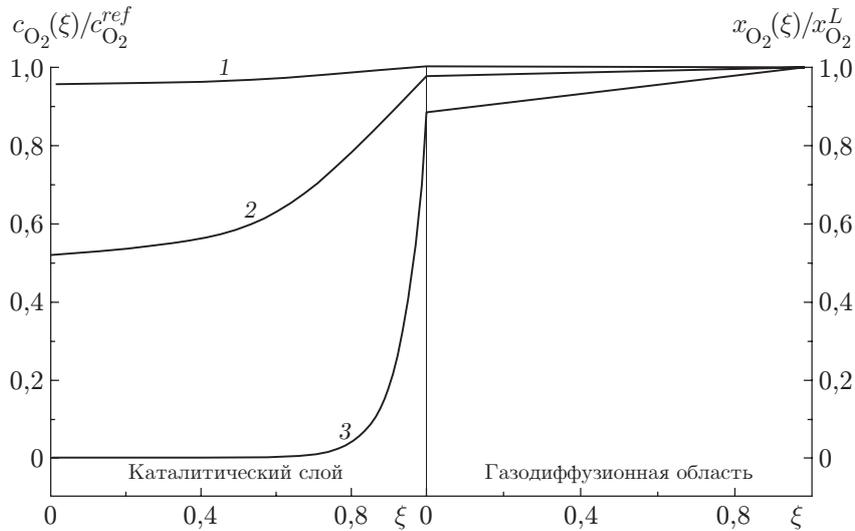


Рис. 6. Профили безразмерной концентрации кислорода в каталитическом слое и в газодиффузионной области при значениях плотности ионного тока $j_0 = 0, 1, 1, 0, 8, 0$ кА/м² (соответственно кривые 1–3)

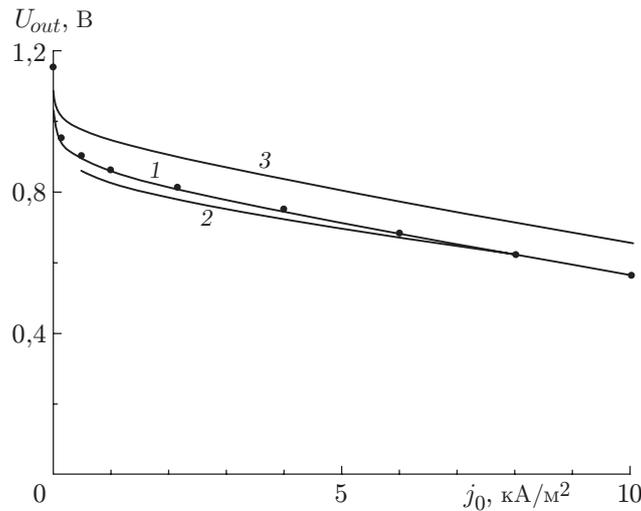


Рис. 7. Выходная вольт-амперная характеристика ТЭ при 80 °С: 1 — численный расчет нелинейной задачи (9), (10); 2 — расчет по формулам (22), (28); точки — экспериментальные данные [4]; 3 — вольт-амперная характеристика ТЭ при 20 °С

совпадения с одной экспериментальной точкой при плотности тока $j_0 = 8,8$ кА/м², которое затем не менялось.

Нетрудно видеть, что приведенные численные расчеты, как и расчеты [2], хорошо совпадают с экспериментальными точками. Предельное аналитическое решение (28) совпадает с экспериментом несколько хуже, но при корректировке параметров k и i_0^{ref} совпадение с экспериментом может быть улучшено.

Обсуждение результатов. Эффективность топливного элемента зависит в первую очередь от предельной плотности тока, при которой выходное напряжение и, соответственно, КПД ТЭ еще остаются приемлемыми и определяются потерями напряжения в мембране и в каталитическом слое за счет поляризации. Потери напряжения в мембране, как следу-

ет из формулы (22), определяются не только электрическими, но и гидродинамическими характеристиками мембраны. Мы не будем останавливаться на вопросах улучшения характеристик твердого электролита, но проанализируем все, что касается величины поляризации и ее зависимости от параметров ТЭ.

Величину поляризации в каталитическом слое согласно постановке задачи (9), (10) определяет скорость электрохимической реакции и в общем случае конвективная диффузия кислорода. Если зафиксировать плотность тока обмена как параметра, связанного исключительно с выбором типа катализатора и технологией его внесения в каталитический слой, то лимит кислорода остается единственным фактором, ограничивающим предельные плотности токов в ТЭ. Конвективный перенос кислорода очень мал, поскольку параметр $b = \text{ReSc} < 1$, где $\text{Re} = u_0 l_c / \nu$ — число Рейнольдса, $\text{Sc} = \nu / D_{\text{O}_2}^{\text{eff}}$ — число Шмидта, поэтому степень зависимости величины поляризации от параметров, определяющих диффузию кислорода, дает решение (28). Величина поляризации зависит от температуры как непосредственно, так и косвенно, через зависимость $D_{\text{O}_2}^{\text{eff}} \sim \exp(-2768/T)$ и $K_{\text{O}_2} \sim \exp(-666/T)$ [2]. При снижении температуры до 20 °С коэффициент диффузии кислорода снижается в 5 раз, а граничная концентрация растворенного кислорода $c_{\text{O}_2}^{\text{sat}}$ повышается в 1,47 раза за счет снижения константы Генри. Эти два фактора оказывают противоположное влияние на величину поляризации, но суммарный эффект оказывается положительным, т. е. величина поляризации уменьшается при снижении температуры, а выходное напряжение на ТЭ за счет этого увеличивается. Рассчитанная вольт-амперная характеристика ТЭ при 20 °С представлена на рис. 7 кривой 3. Здесь дополнительно учтен рост U_{th}^0 до 1,234 В при снижении температуры [2], но характеристики мембраны считались неизменными.

Второй путь увеличения диффузионного потока кислорода — увеличение концентрации растворенного кислорода $c_{\text{O}_2}^{\text{sat}}$ за счет повышения давления в воздушной газовой камере. Этот путь, хотя он технически более сложен, эффективнее снижения температуры, поскольку величина коэффициента диффузии при этом не снижается.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Constamagna P., Srinivasan S.** Quantum jump in PENFC science and technology from 1960s to the year 2000 // *J. Power Sci. Pt I, II.* 2001. V. 102. P. 242–269.
2. **Bernardi D. M., Verbrugge M. W.** Mathematical model of gas diffusion electrode bonded to a polymer electrode // *AIChE J.* 1991. V. 37, N 8. P. 1151–1163.
3. **Hum B., Li X.** Two-dimensional analysis of PEM fuel cell // *J. Appl. Electrochemistry.* 2004. V. 34, N 2. P. 205–215.
4. **Ticianelli E. A., Derouin C. R., Srinivasan S.** Localization of platinum in low catalyst loading electrodes to attain high power densities in SPE fuel cells // *J. Electroanal. Chem.* 1988. V. 251, N 2. P. 275–295.
5. **Франк-Каменецкий Д. А.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
6. **Newman J.** *Electrochemical systems.* Englewood Cliffs. N. Y.: Prentice-Hall Inc., 1973.
7. **Bird R. B., Stewart W. E., Lightfoot E. N.** *Transport phenomena.* N. Y.: Wiley and Son, 1960.