

УДК 621.352.6

АНАЛИЗ ХАРАКТЕРИСТИК БАТАРЕИ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПРОТОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ: ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ¹

© 2024 г. Н. А. Фаддеев^{a, *}, И. В. Васюков^a, М. А. Беличенко^a,

А. В. Серик^a, Н. В. Смирнова^{a, **}

^aЮжно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова,
Новочеркасск, Россия

*e-mail: nikita.faddeev@yandex.ru

**e-mail: smirnova_nv@mail.ru

Поступила в редакцию 13.10.2022 г.

После доработки 21.11.2022 г.

Принята к публикации 03.10.2023 г.

Рассмотрена модель мембранно-электродного блока, учитывающая влияние различных климатических условий на удельные мощностные характеристики. Продемонстрирован анализ разработанной модели в сравнении с батареей топливных элементов с протонообменной мембраной (ПОМТЭ), работающей при различных температурах окружающей среды. Показано расхождение полученных данных (менее 10%) между моделью и экспериментом в диапазоне температур от -10 до $+10^{\circ}\text{C}$. Оптимальная температура окружающей среды для работы батареи составила 10°C . Снижение удельной мощности при повышении температуры на каждые 10°C выше нуля составило $0.006\text{--}0.008$ Вт/см², что является несущественным изменением и может быть компенсировано за счет использования буферного накопителя энергии.

Ключевые слова: топливные элементы с открытым катодом, моделирование, стек ПОМТЭ

DOI: 10.31857/S0424857024030048, EDN: RBUTTV

PERFORMANCE ANALYSIS OF PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL BATTERY: EFFECT OF AMBIENT TEMPERATURE

© 2024 N. A. Faddeev^{a, *}, I. V. Vasyukov^a, M. A. Belichenko^a, A. V. Serik^a, N. V. Smirnova^{a, **}

^aSouth Russian State Polytechnic University (NPI) named after M.I. Platov, Novocherkassk

*e-mail: nikita.faddeev@yandex.ru

**e-mail: smirnova_nv@mail.ru

Received on October 13, 2022

Revised on November 21, 2022

Accepted on October 3, 2023

A model of a membrane electrode assembly is considered, taking into account the influence of various climatic conditions on power density. An analysis of the developed model is demonstrated in comparison with a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) stack operating at different ambient temperatures. The discrepancy between the obtained data (less than 10%) between the model and experiment in the temperature range from -10 to $+10^{\circ}\text{C}$ is shown. The optimal ambient temperature for battery operation was 10°C . The decrease in specific power with an increase in temperature for every 10°C above zero was $0.006\text{--}0.008$ W/cm², which is an insignificant change and can be compensated by using a buffer energy storage device.

Keywords: open-cathode fuel cells, modeling, PEMFC stack

¹ Публикуется по материалам IX Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Черноголовка, 2022.

ВВЕДЕНИЕ

Системы энергопитания на основе топливных элементов с протонообменной мембраной (ПОМТЭ) становятся все более популярными в качестве источников энергии мобильных целевых средств различных сред применения, в том числе в робототехнике, транспорте и беспилотных летательных аппаратах (БПЛА) [1]. Мощность таких систем энергопитания невелика и составляет несколько киловатт (кВт) [2], поэтому в них используется воздушная система охлаждения ПОМТЭ, в ходе работы которой реагирующий воздух напрямую забирается из окружающей среды и удаляется в нее, отчего эти системы получили название “топливные элементы с открытым катодом”. При этом большая часть тепла, генерируемого во время работы, рассеивается в окружающую атмосферу посредством принудительной конвекции воздуха по каналам охлаждения в bipolarных пластинах.

БПЛА с системой энергопитания на основе ПОМТЭ все чаще используются в целях военного и гражданского применения для сложных и разнообразных задач, решение которых с участием человека представляет определенную опасность. Однако при работе БПЛА внешние климатические условия могут резко меняться и оказывать влияние на стабильность работы и изменение характеристик системы энергопитания.

Стоит отметить, что ранее уже были проведены исследования работы батареи ПОМТЭ с открытым катодом в различных условиях с использованием климатической камеры [3], в результате которых зарегистрированная максимальная удельная мощность была ниже 0.2 Вт/см^2 . Другие исследования были направлены на изучение влияния повышенной внешней температуры на удельную мощность единичного ПОМТЭ и стека, состоящего из пяти единичных элементов [4]. Эксперимент проводили при температуре окружающей среды 55°C с увлажненным водородом и сухим воздухом. Максимальная удельная мощность единичного ПОМТЭ и батареи достигали 0.3 и 0.25 А/см^2 соответственно. Кроме того, проводились работы по моделированию массо- и теплопереноса в стеке ПОМТЭ с открытым катодом [5–7] с использованием коммерческого программного обеспечения ANSYS Fluent для исследований вычислительной гидродинамики. В других работах [8, 9] однофазная вычислительная модель стека ПОМТЭ с открытым катодом была разработана с помощью программного

обеспечения COMSOL Multiphysics®. В описанных выше исследованиях основное внимание было уделено прогнозированию максимальной температуры батареи ПОМТЭ, управлению ее температурными режимами и контролю температурного градиента.

Ранее нами была продемонстрирована модель батареи ПОМТЭ с открытым катодом, позволяющая прогнозировать ее работу в различных климатических условиях [10]. В ее основе лежала модель мембранно-электродного блока (МЭБ), учитывающая влияние различных климатических условий на его мощностные характеристики. В данной работе проведен анализ разработанной модели в сравнении с стеклом ПОМТЭ, работающим при различных температурах окружающей среды. Результаты исследования позволят усовершенствовать разработанную модель и, в дальнейшем, проектировать системы энергопитания на основе ПОМТЭ для специальных приложений с прогнозированием эксплуатационных характеристик в непредсказуемо изменяющихся климатических условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модель мембранно-электродного блока ПОМТЭ была разработана с использованием программного обеспечения COMSOL Multiphysics®-электродного блока, непосредственно МЭБ представлен серией из пяти смежных однородных интервальных подобластей, включающих в себя два газодиффузионных слоя (ГДС) с нанесенными слоями катализатора и расположенной между ними протонообменной мембраной (ПОМ) [10]. Процессы переноса заряда, энергии, частиц газа и воды описываются с помощью связанных дифференциальных уравнений в частных производных второго порядка (табл. 1). Источники (S) приравняются к расходимости каждого потока (j).

Для описания потока электронов (j_e) в слое катализатора и ГДС применяется закон Ома. Аналогичное уравнение используется для описания потока протонов (j_p) в фазе электролита в слое катализатора и ПОМ. Закон Фурье позволяет описать тепловой поток (j_T), который является основным методом передачи тепловой энергии в МЭБ [11]. Число молекул воды (H_2O) на кислотную группу (λ) в иономере позволяет представить степень его увлажнения [12]. Для описания переноса жидкой воды использовалась теория ненасыщенного потока Дарси [13].

Таблица 1. Уравнения, используемые в модели

Наименование	Поток	Уравнение неразрывности
Закон Ома для электронов (ϕ_e)	$j_e = -\sigma_e \nabla \phi_e$	$\nabla \cdot j_e = S_e$
Закон Ома для протонов (ϕ_p)	$j_p = -\sigma_p \nabla \phi_p$	$\nabla \cdot j_p = S_p$
Растворенная вода в иономере (λ)	$j_\lambda = -(D_\lambda / V_m) \nabla \lambda + (\xi / F) j_p$	$\nabla \cdot j_\lambda = S_\lambda$
Теплопроводность (Фурье) (T)	$j_T = -k \nabla T$	$\nabla \cdot j_T = S_T$
Закон Дарси (перенос жидкой воды) (s)	$j_s = -(\kappa / \mu V_w) (\partial p_s / \partial s) \nabla s$	$\nabla \cdot j_s = S_s$
Диффузия водяного пара (χ_{H_2O})	$j_{H_2O} = -C D_{H_2O} \nabla \chi_{H_2O}$	$\nabla \cdot j_{H_2O} = S_{H_2O}$
Диффузия водорода (χ_{H_2})	$j_{H_2} = -C D_{H_2} \nabla \chi_{H_2}$	$\nabla \cdot j_{H_2} = S_{H_2}$
Диффузия кислорода (χ_{O_2})	$j_{O_2} = -C D_{O_2} \nabla \chi_{O_2}$	$\nabla \cdot j_{O_2} = S_{O_2}$

- | | |
|---|--|
| j_e – поток электронов | j_T – тепловой поток |
| j_p – поток протонов | j_x – диффузионный поток ($x = H_2O, H_2, O_2$) |
| j_λ – молярный поток связанной H_2O | j_s – поток жидкой воды |
| σ – электропроводность | D_λ – коэффициент диффузии растворенной воды |
| $\nabla \phi$ – градиент фазовых потенциалов | ξ – коэффициент электроосмотического сопротивления |
| F – постоянная Фарадея | V_w – молярный объем жидкой воды |
| k – теплопроводность | μ – динамическая вязкость жидкой воды |
| T – абсолютная температура | p_s – капиллярное давление |
| κ – коэффициент проницаемости | s – насыщение жидкой водой |
| λ – содержание воды в иономере | D_x – коэффициент диффузии ($x = H_2O, H_2, O_2$) |

Последние три уравнения в табл. 1 посвящены переносу газовых частиц в МЭБ. Если не учитывать переход газов через ПОМ, то достаточно учитывать кислород в катодном пространстве, водород в анодном пространстве и водяной пар в обеих газовых смесях. Простейшей транспортной моделью для переноса газов является закон Фика ($j_x = -D_x C \nabla \chi_x$) [14], где j_x – диффузионный поток; D – коэффициент диффузии; $C \nabla \chi_x$ – градиент концентрации.

Схема испытаний батареи ПОМТЭ в различных климатических условиях представлена на рис. 1. Данная схема включает в себя климатическую камеру СМ-60/75-80 ТВХ (Россия), программируемую электронную нагрузку АТН-8185 (АКТАКОМ, Россия) и стек ПОМТЭ, содержащий многофункциональный электротехнический комплекс (ЭТК), который состоит из энергоэффективного преобразователя напряжения и системы управления подачей топлива и отвода продуктов реакции. В ЭТК интегрированы датчики измерения температуры, относительной влажности окружающего воздуха, выходных данных

напряжения, тока и мощности стека ПОМТЭ для дальнейшей консолидации полученных измерений.

Номинальная мощность стека ПОМТЭ с открытым катодом и тупиковым анодом составляла 450 Вт, а самоувлажнение батареи происходило за счет протекания электрохимических процессов и короткого замыкания. Во время экспериментов стек ПОМТЭ помещался в климатическую камеру для контроля температуры окружающей среды ($T_{\text{окр.ср.}}$). Относительная влажность воздуха ($\phi_{\text{окр.ср.}}$) в климатической камере поддерживалась на уровне 40% на протяжении всех экспериментов за счет постоянного обновления и циркуляции воздуха. Стоит отметить, что при относительной влажности менее 40% воздух считается сухим и это отрицательно сказывается на проводимости ПОМ. Самой распространенной и оптимальной принята относительная влажность воздуха в диапазоне от 40 до 70%. В качестве топлива использовался водород технической марки А в соответствии с ГОСТ 3022-80 с массовой концентрацией водяных паров при 20°C и 101.3 кПа

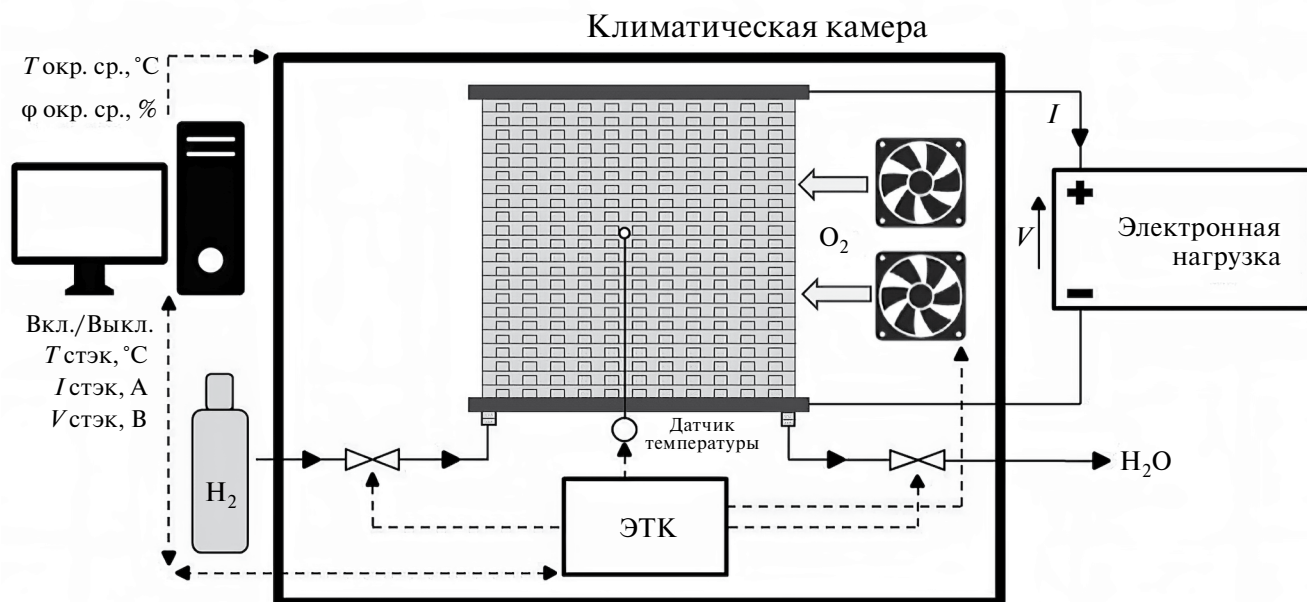


Рис. 1. Схема испытательного стенда.

(760 мм рт. ст.) не более 0.2 г/м^3 . Дополнительные системы увлажнения водорода не применялись, так как интеграция таких систем в состав батареи ПОМТЭ негативно скажется на массогабаритных характеристиках систем энергопитания мобильных целевых средств, в том числе БПЛА. Входные параметры испытаний приведены в табл. 2.

Таблица 2. Входные параметры испытаний

Топливо	Водород технический марки А (ГОСТ 3022-80)
Окислитель	Воздух
Рабочее давление топлива	0.5–0.7 бар
Максимальный расход топлива	$4700 \text{ см}^3/\text{мин}$
Стехиометрия топлива	1.4
Стехиометрия окислителя	2.5
Относительная влажность окислителя на входе	40%
Относительная влажность топлива на входе	$\leq 1\%$
Температура окружающей среды	от -10 до $+50^\circ\text{C}$

Испытания проводились с использованием одного образца батареи ПОМТЭ. Вольт-амперные характеристики измерялись несколько раз, при этом для каждой температуры окружающей среды было вычислено среднее значение удельной мощности. Между экспериментами последовательно производилась остановка батареи ПОМТЭ путем снятия нагрузки и процедура приведения образца в рабочее состояние для обеспечения необходимого уровня увлажнения МЭБ. Перед измерением вольт-амперных характеристик батарея ПОМТЭ находилась в климатической камере при температуре окружающей среды до сходимости заданного значения и фиксируемого датчиком температуры, входящего в состав батареи ПОМТЭ. Конструктивные характеристики единичного ПОМТЭ приведены в табл. 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрено влияние температуры окружающей среды в диапазоне от -50 до $+50^\circ\text{C}$. Для сравнения выходные характеристики стека ПОМТЭ представлены в виде удельной мощности на 1 см^2 зоны электрохимической реакции.

Сравнение удельной мощности, рассчитанной в результате моделирования и полученной экспериментально при различных температурах окружающей среды, представлено на рис. 2.

Таблица 3. Конструктивные характеристики единичного ПОМТЭ

Катализатор	Pt/C. Носитель – Vulcan XC-72, [Pt] – 40%
Газодиффузионный слой	Freudenberg H23C3
Мембрана	Протонообменная мембрана Nafion™ 212
Биполярная пластина	Катод открытого типа. Материал – титан
Габариты единичного ПОМТЭ	240×40×2.2 мм
Зона электрохимической реакции	69 см ²
Мощность единичного ПОМТЭ	8 Вт

Сравнивая значения удельной мощности, полученные экспериментально и с помощью модели, можно увидеть минимальные расхождения (менее 10%) в диапазоне температур от -10 до $+10^\circ\text{C}$. Максимальные значения мощностных характеристик при температуре окружающей среды $+10^\circ\text{C}$ в модели и эксперименте составили 0.199 и 0.172 Вт/см² соответственно (рис. 2а). На рис. 2а видно, что в области потенциалов 0.9 – 0.6 В присутствуют потери, обусловленные активационной поляризацией, что в основном связано с кинетикой реакции восстановления кислорода. Для области омических потерь (0.6 – 0.5 В) характерна линейная

зависимость напряжения от протекаемого тока вследствие влияния сопротивления электролита и электродов переносу ионов и электронов. На высоких плотностях тока (область концентрационной поляризации) доминируют потери, связанные с массопереносом, что в основном характеризуется подводом газов через пористые структуры ГДС и слой катализатора.

Расхождения между экспериментальными данными и моделированием вызвано несовершенством модели. Данная модель пока не учитывает некоторые химические и физические процессы, протекающие во время работы ПОМТЭ, которые могут оказывать значительное влияние на выходные характеристики ПОМТЭ при определенных условиях эксплуатации. Кроме того, модель не учитывает диффузию водорода и кислорода, гидравлического проникновения воды через ПОМ, эффекты газовой и тепловой конвекции, неоднородности в свойствах материалов (смачиваемость и пористость), многоступенчатую кинетику реакций, изменения тафелевского наклона, вызванные образованием оксида платины [15], а также эффекты в тонких пористых слоях [16, 17]. Электрическое и контактное термическое сопротивление [18], образование и таяние льда особенно сильно влияют на выходные характеристики ПОМТЭ при высоких и низких температурах окружающей среды. Расхождение между моделью и экспериментальными данными становится больше при повышении температуры окружающей среды выше $+10^\circ\text{C}$. Это связано с ростом сопротивления металлических

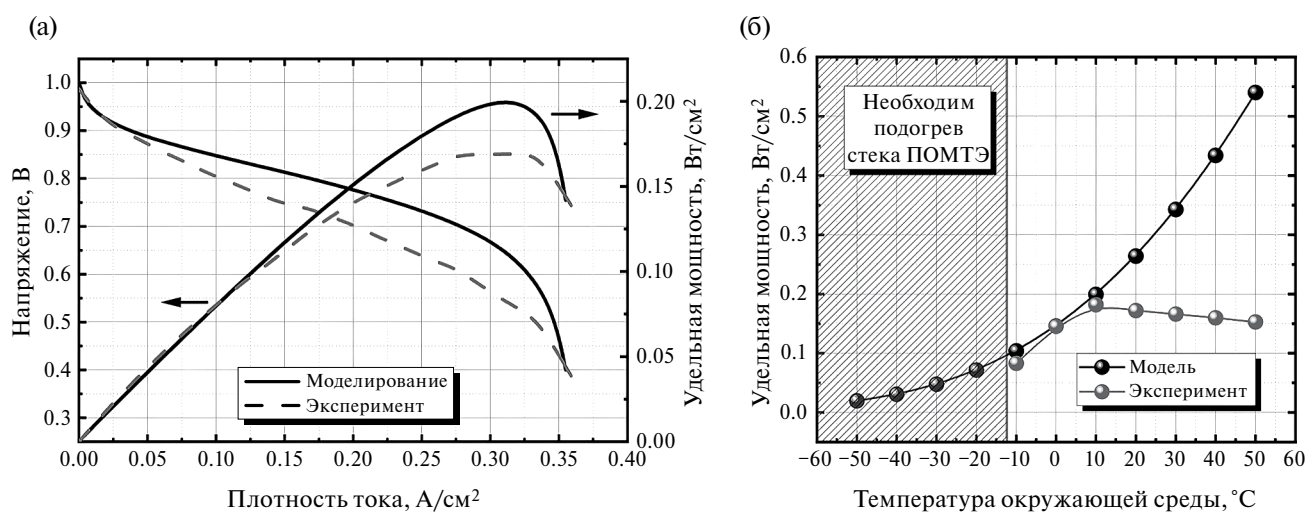


Рис. 2. Вольт-амперные и мощностные характеристики при температуре окружающей среды 10°C (а); зависимость удельной мощности от температуры окружающей среды.

биполярных пластин и токоприемников в стеке ПОМТЭ вследствие увеличения удельного сопротивления металлов при нагревании. Кроме того, результаты моделирования показывают возможность работы ПОМТЭ при отрицательных температурах, поскольку модель не учитывает процессы образования и таяния льда, которые могут привести к снижению протонной проводимости ПОМ и нарушению его целостности в реальных условиях эксплуатации ПОМТЭ.

Наблюдаемое изменение удельной мощности батареи ПОМТЭ при смене температуры окружающей среды связано с варьированием ее рабочей температуры. Это четко прослеживается в изменении удельной мощности на рис. 2б (значения, полученные экспериментально). Как только температура окружающей среды снижается, поток воздуха, необходимый для охлаждения, уменьшается и ПОМ меньше высыхает. Вода, образующаяся в ходе электрохимических реакций, удаляется с меньшей скоростью и ПОМ остается более увлажненной [19], что положительно сказывается на мощностных характеристиках. Более того, снижение мощности при повышении температуры окружающей системы связано с повышенным энергопотреблением вспомогательных подсистем стека ПОМТЭ. Снижение удельной мощности стека ПОМТЭ составило 0.006–0.008 Вт/см² при каждом повышении температуры на 10°C, что составляет менее 5% от номинальной мощности и может быть компенсировано за счет использования буферного накопителя энергии в виде аккумулятора или суперконденсатора. Мощность, необходимая для вспомогательных подсистем, возрастает при повышении температуры окружающей среды вследствие необходимости поддержания оптимальной рабочей температуры в стеке ПОМТЭ, при этом напряжение и эффективность стека снижаются, так как питание подсистем осуществляется от самого стека ПОМТЭ. Резкое снижение удельной мощности стека ПОМТЭ связано с процессами образования и таяния льда в мембране, поэтому при дальнейшем проектировании и изготовлении системы энергопитания на основе стека ПОМТЭ с открытым катодом необходимо учитывать специфику работы ПОМТЭ при отрицательных температурах. При разработке систем энергопитания на основе ПОМТЭ необходимо учитывать систему нагрева и/или рекуперации выделяемого тепла для решения проблемы обледенения при работе энергосистемы в условиях экстремально низких температур окружающей среды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложена модель мембранно-электродного блока, учитывающая влияние различных климатических условий на выходные характеристики. Продемонстрирован анализ разработанной модели в сравнении со стеком ПОМТЭ, работающим при различных температурах окружающей среды. Показано расхождение полученных данных между моделью и экспериментом (менее 10%) в диапазоне температур от –10 до +10°C. Увеличивающиеся расхождения между экспериментальными данными и моделированием при температурах ниже нуля и выше +10°C обусловлены несовершенством модели, которая не учитывает ряд параметров, оказывающих влияние на удельные мощностные характеристики стека ПОМТЭ. Снижение удельной мощности стека ПОМТЭ при повышении температуры на каждые 10°C выше нуля составило менее 5%, что является несущественным и может быть компенсировано за счет использования буферного накопителя энергии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках стратегического проекта “Системы водородной энергетики” Программы развития ЮРГПУ (НПИ) при реализации программы стратегического академического лидерства “Приоритет-2030”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kurnia, J.C., Chaedir, B.A., Sasmito, A.P., & Shamim, T., Progress on open cathode proton exchange membrane fuel cell: Performance, designs, challenges and future directions, *Appl. Energy*, 2021, vol. 283, p. 116359.
2. Zhao, C., Xing, S., Chen, M., Liu, W., & Wang, H., Optimal design of cathode flow channel for air-cooled PEMFC with open cathode, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, no. 35, p. 17771.
3. Jeong, S.U., Cho, E.A., Kim, H.J., Lim, T.H., Oh, I.H., & Kim, S.H., A study on cathode structure and water transport in air-breathing PEM fuel cells, *J. Power Sources*, 2006, vol. 159, no. 2, p. 1089.
4. Wu, J., Galli, S., Lagana, I., Pozio, A., Monteleone, G., Yuan, X. Z., & Wang, H., An air-cooled proton exchange membrane fuel cell with combined

- oxidant and coolant flow, *J. Power Sources*, 2009, vol. 188, no. 1, p. 199.
5. Sasmito, A.P., Birgersson, E., Lum, K., & Mujumdar, A.S., Fan selection and stack design for open-cathode polymer electrolyte fuel cell stacks, *Renew. Energy*, 2012, vol. 37, no. 1, p. 325.
 6. Sasmito, A.P., Birgersson, E., and Mujumdar, A.S., A novel flow reversal concept for improved thermal management in polymer electrolyte fuel cell stacks, *Intern. J. Therm. Sci.*, 2012, vol. 54, p. 242.
 7. Sasmito, A.P., Lum, K.W., Birgersson, E., & Mujumdar, A.S., Computational study of forced air-convection in open-cathode polymer electrolyte fuel cell stacks, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, no. 17, p. 5550.
 8. Shahsavari, S., Desouza, A., Bahrami, M., & Kjeang, E., Thermal analysis of air-cooled PEM fuel cells, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, no. 23, p. 18261.
 9. Akbari, M., Tamayol, A., and Bahrami, M., Thermal assessment of convective heat transfer in air-cooled PEMFC stacks: an experimental study, *Energy Procedia*, 2012, vol. 29, p. 1.
 10. Faddeev, N., Anisimov, E., Belichenko, M., Kuriganova, A., & Smirnova, N., Investigation of the Ambient Temperature Influence on the PEMFC Characteristics: Modeling from a Single Cell to a Stack, *Processes*, 2021, vol. 9, no. 12, p. 2117.
 11. Bhaiya, M., Putz, A., and Secanell, M., Analysis of non-isothermal effects on polymer electrolyte fuel cell electrode assemblies, *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 147, p. 294.
 12. Springer, T.E., Zawodzinski, T.A., and Gottesfeld, S., Polymer electrolyte fuel cell model, *J. Electrochem. Soc.*, 1991, vol. 138, no. 8, p. 2334.
 13. Natarajan, D. and Van Nguyen, T., A two-dimensional, two-phase, multicomponent, transient model for the cathode of a proton exchange membrane fuel cell using conventional gas distributors, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, no. 12, p. A1324.
 14. Plawsky, J. L., *Transport Properties of Materials, Transport Phenomena Fundamentals*. CRC Press, 2020. p. 81-128.
 15. Weber, A.Z., Borup, R.L., Darling, R.M., Das, P.K., Dursch, T.J., Gu, W., & Zenyuk, I.V., A critical review of modeling transport phenomena in polymer-electrolyte fuel cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2014, vol. 161, no. 12, p. F1254.
 16. Holzer, L., Pecho, O., Schumacher, J., Marmet, P., Stenzel, O., Büchi, F.N., & Münch, B., Microstructure-property relationships in a gas diffusion layer (GDL) for Polymer Electrolyte Fuel Cells, Part I: effect of compression and anisotropy of dry GDL, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 227, p. 419.
 17. Holzer, L., Pecho, O., Schumacher, J., Marmet, P., Stenzel, O., Büchi, F.N., & Münch, B., Microstructure-property relationships in a gas diffusion layer (GDL) for Polymer Electrolyte Fuel Cells, Part II: pressure-induced water injection and liquid permeability, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 241, p. 414.
 18. Vetter, R. and Schumacher, J. O., Experimental parameter uncertainty in proton exchange membrane fuel cell modeling. Part II: Sensitivity analysis and importance ranking, *J. Power Sources*, 2019, vol. 439, p. 126529.
 19. Vichard, L., Petrone, R., Harel, F., Ravey, A., Venet, P., & Hissel, D., Long term durability test of open-cathode fuel cell system under actual operating conditions, *Energy Convers. Manag.*, 2020, vol. 212, p. 112813.