УДК 621.311

# РАЗРАБОТКА ВОДОРОД-ВОЗДУШНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ОТКРЫТЫМ КАТОДОМ ДЛЯ ЭНЕРГОСИСТЕМЫ С ВЫСОКИМИ УДЕЛЬНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ<sup>1</sup>

© 2022 г. С. И. Нефедкин<sup>а, b</sup>, А. В. Иваненко<sup>а</sup>, В. И. Павлов<sup>а</sup>, С. В. Панов<sup>а</sup>, С. В. Шубенков<sup>а</sup>, М. А. Климова<sup>а, b, \*</sup>, А. В. Рябухин<sup>а, b</sup>

<sup>а</sup>Компания "BMPower", инновационный центр "Сколково", Москва, Россия <sup>b</sup>Национальный исследовательский университет "МЭИ", Москва, Россия \*e-mail: klimovam\_a@mail.ru Поступила в редакцию 02.11.2020 г. После доработки 18.08.2021 г. Принята к публикации 31.08.2021 г.

Представлены результаты исследования и разработки электрохимических компонент энергосистемы на водород-воздушных топливных элементах с протонообменной мембраной и с открытым катодом. Показано, что такая схема позволяет реализовать высокие удельные энергии энергосистемы (до 700 Вт ч/кг) при условии, что она не содержит увлажнители и нагреватели, в качестве материала биполярных пластин используются легкие металлы, а сам топливный элемент работает в режиме самоувлажнения мембраны только реакционной водой. В этих условиях при рабочих температурах до 50°С расход воздуха в 50-100 раз превышает стехиометрический и возникает опасность осушения мембраны. Для улучшения вольт-амперных характеристик использован комбинированный метод изготовления мембранно-электродных блоков (МЭБ), по которому каталитический слой наносили методом шелкотрафаретной печати, а мембрану формировали путем прямого нанесения иономера на электрод. Также исследованы свойства защитных покрытий на основе C-Pt и TiN на поверхности титановой биполярной пластины. Исследована динамика изменения потенциалов электродов при "критических" режимах работы топливного элемента и выхода на номинальные режимы. С использованием данных эксперимента на батарее топливных элементов мощностью 1.2 кВт и диаграммы "удельная энтальпия-температура-влажность воздуха" проведены расчеты границ рабочей температуры топливного элемента, при которой сохраняется режим самоувлажнения мембраны реакционной водой. Показано, что улучшение электрохимических компонент батареи топливных элементов с открытым катодом позволяет достичь значения удельной мощности энергетического модуля 1 кВт/кг.

Ключевые слова: топливный элемент, протонообменная мембрана, открытый катод, самоувлажнение, батарея топливных элементов, энергосистема, удельная мощность, удельная энергия DOI: 10.31857/S0424857022020098

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Согласно прогнозам, рынок беспилотных летательных аппаратов (**БПЛА**) к 2025 г. может составить 11—26 млрд. долл., причем сферы их применения дронов будут расширяться. Сегодня это доставка грузов, экстренная помощь, аэрофотосъемка, обработка с/х угодий и т.п. Ключевой вопрос энергоустановок для таких БПЛА — это высокие удельные энергетические характеристики на единицу массы: удельная мощность, которая определяет скорость и вес перемещаемого груза, и удельная энергия, которая определяет максимальное время полета. На рис. 1 представлены такие характеристики для различных энергоустановок.

Как видно, энергоустановки на ДВС и ГТУ имеют высокие удельные характеристики, однако по ряду важных параметров (шум, токсичные выбросы, вибрации) не подходят для существующих и перспективных приложений. Литий-ионные аккумуляторы уступают почти в 3–4 раза по удельной энергии, т.е., в приложении БПЛА, по продолжительности полета [1].

Энергосистемы на водород-воздушных топливных элементах с протонообменной мембраной (**ТЭ ПОМ**) и открытым катодом показывают максимальные значения удельной мощности (до

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Публикуется по материалам VII Всероссийской конференции с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе", Черноголовка, 2020.



**Рис. 1.** Удельные характеристики энергоустановок для БПЛА: *1* – свинцовые аккумуляторные батареи (АБ); *2* – Ni– Cd AБ; *3* – Ni–MeH AБ; *4* – Ni–Zn AБ; *5* – Zn–воздух АБ; *6* – Li–воздух АБ; *7* – Li-полимерные: *8* – Li-ион; *9* – Na– S AБ (300°C); *10* – супер-конденсаторы; *11* – гибридные суперконденсаторы; *12* – топливные элементы (ТЭ); *13* – двигатель внутреннего сгорания (ДВС); *14* – турбовинтовой двигатель (ТВД); - - - – в разработке; • – BM Power.



Рис. 2. Схема энергоустановки на водород-воздушных ТЭ ПОМ: с открытым катодом без внешнего увлажнения (для БПЛА). *1* – водородный баллон; *2* – клапан регулятора давления; *3* – датчик давления; *4* – электромагнитный клапан; *5* – БТЭ; *6* – система управления; *7* – нагнетатель воздуха; *8* – датчик температуры; *9* – буферная батарея; *10* – нагрузка.

1000 Вт/кг на батарею топливных элементов) и удельной энергии (до 700 Вт ч/кг для энергосистемы), что позволяет их использовать в приложениях на воздушном транспорте, в частности в применениях БПЛА [1-5]. Например, в приложении "Дрон для мониторинга" такая энергосистема питания мощностью 1 кВт обеспечивает работу коптера массой до 12 кг и планера массой до 24 кг при минимальных уровнях по шуму, вибрации, инфракрасной заметности, токсичным выбросам. Для ее реализации используется упрошенная схема энергоснабжения без использоваувлажнителей и нагревателей. Низкий ния уровень рабочих температур ТЭ (до 50°С) в такой упрощенной схеме делает быстрым запуск, однако для отвода теплоты требуется большой (превышающий в 50-100 раз стехиометрический) избыток воздуха, что, в свою очередь, создает опасность уноса реакционной воды и высыхания мембраны.

Упрощенная схема такой системы показана на рис. 2.

Сухой водород из баллона высокого давления (I) через редуктор (2), датчик давления (3) и электромагнитный клапан порциями подается в анодный отсек батареи топливных элементов (**БТЭ**) (5). Воздух подается через гофрированные биполярные пластины нагнетателем (7), производительность которого определяется рабочей температурой и находится под контролем системы управления (8).



Рис. 3. Основные электрохимические процессы и механизмы движения и отвода воды в одной ячейке ТЭ ПОМ и движения воды в мембране.

Были определены ключевые факторы, которые способствуют снижению массы энергосистемы на базе ТЭ ПОМ с открытым катодом и определяют возможность реализации высоких удельных характеристик (удельной энергии и удельной мощности):

 – повышение вольт-амперной характеристики (BAX) единичного ТЭ при работе на неувлажненных газах;

 – снижение массы биполярной пластины (БП) за счет использования легких, коррозионностойких материалов (металлов);

 – снижение поверхностного контактного сопротивления защитного покрытия на биполярной пластине;

 – учет закономерностей тепломассообменных процессов удаления теплоты и реакционной воды и выработка практических рекомендаций для проектирования энергосистем ТЭ ПОМ с открытым катодом;

 снижение массы неэлектрохимических элементов схемы.

Рассмотрим особенности работы батареи ТЭ ПОМ с прямой подачей воздуха без внешнего увлажнения реагентных газов и нагрева. При рабочих температурах БТЭ, близких к температуре окружающей среды, для отвода теплоты требуется избыток воздуха, превышающий в 50–100 раз его стехиометрическое количество. Это создает возможность уноса с воздухом всей реакционной воды, высыхания мембраны и, как следствие, падение мощности БТЭ.

Как видно из рис. 3, вода образуется на катоде и, кроме того, переносится от анода к катоду за счет электроосмоса  $(0.5-1 \text{ моль } \text{H}_2\text{O}/\text{H}^+)$  [6, 7].

Механизм обратной диффузии мембраны к аноду возможен, особенно на тонких мембранах, однако он не зависит от плотности тока. Таким образом существует опасность осушения мембраны с охлаждаемым воздухом, если отвод реакционный воды будет превышать ее генерацию на катоде.

Было предложено несколько подходов для устранения этой проблемы в реальных устройствах:

 – стимулирование образования жидкой воды в мембране за счет встречных потоков водорода и кислорода, например за счет снижения толщины мембраны [8], введение частиц катализатора в тело мембраны [9, 10];

 перенос воды с катода на анод той же ячейки через некатализированную периферию мембраны [11];

 увлажнение водорода за счет контакта с пленкой иономера через смежные змеевидные каналы с противоположными направлениями потока воздуха [12];

- использование термоосмоса воды [13].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе для решения этой проблемы в базовом варианте формирования мембранноэлектродного блока (МЭБ) применяли тонкую мембрану NafionXL толщиной 27 мкм, а в каче-"HiSPEC™ стве катализатора использовали Рt40С и катализатор Р40 "Прометей РД". Нанесение катализатора осуществляли путем ультразвукового напыления каталитических чернил на газодиффузионный слой с одновременной сушкой на установке PrismUltra-Coat. Кроме того, предложен комбинированный метод изготовления МЭБ, по которому каталитический слой наносили методом шелкотрафаретной (ШТ) печати на поверхность газодиффузионного электрола (ГЛС), а затем уже на нем формировали мембрану путем прямого нанесения иономера из дисперсии. Для приготовления каталитической пасты отмеряли 1 г, добавляли 1.5 мл пропиленгликоля (ОЧ) и 3.7 мл иономера "Nafion De1021" (DuPont, США). Затем емкость с каталитической дисперсией обрабатывали в ультразвуковой ванне ПСБ-4035-02 (ПСБ-Галс, РФ) и на гомогенизаторе HG-15D-A (Daihan, Южная Корея) в течение 30 мин. Количество нанесенного катализатора задавалось размером ячейки сетки и толщиной нити сетки. Для приготовления анода использована сетка 150/380-31Y PW (10,9), для катода сетка 180/460-27У РW (6,5) компании SEFAR® (PET 1500). Пасту наносили на микропористый слой ГДС "Freudenberg H2315-C2". Таким образом получали каталитические слои с закладкой платины 0.2 и 0.4 мг/см<sup>2</sup>, соответственно.

Мембрану формировали путем прямого нанесения иономера на этот каталитический слой. Толщина слоя мембраны составляла 4–6 мкм и зависела от количества иономера, нанесенного на поверхность каталитического слоя, и настройки ракеля. Такой слой наносили на анод и катод, а затем методом горячего прессования изготавливали МЭБ. Для этого использовали гидравлический пресс Carver 4533\_4NE0 при давлении 30 кг/см<sup>2</sup> и температуре 130°С с выдержкой в течение 3 мин.

Для испытания мембранно-электродных блоков использовалась тестовая ячейка топливных элементов FC-05-02 (Electrochem, США), тестовая станция Hydrogenics G40 (Hydrogenics, Канада) и потенциостат P-45X (ООО "Элинс", Россия). Водород на тестовую станцию подавался от электролизера ProtonOnsite (США), чистота — 99.995%. Для дополнительного нагрева тестовой ячейки использовали фен. Для измерения электродных потенциалов использовали фитили из иономера и хлоридсеребряные электроды сравнения.

Нанесение защитных С-Рt-покрытий на титановые биполярные пластины (титан BT-1-0, 100 мкм) осуществлялось на магнетронной установке "Краудион-М1" (ООО "Ионтекс", Россия). Составная мишень состояла из диска графита (ООО "Гирмет", Россия) диаметром 100 мм и толщиной 6 мм и сегментированных вставок Рt. Ширина вставки составляла 5 мм, а их количество изменялось от 2 до 8.

Исследования структуры образцов МЭБ и С–Рt-покрытий проводили с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6390 LA (JEOL USA, Inc., Япония). Экспериментальные дифрактограммы были получены на дифрактометре Rigaku (Япония) D/Max RC (Си $K_{\alpha}$ -излучение, графитовый кристалл-анализатор, фокусировка по Бреггу–Брентано) в шаговом режиме с шагом  $\Delta 2\theta = 0.05^{\circ}$  в интервале углов  $2\theta = 20^{\circ}-125^{\circ}$ . Средние размеры когерентно рассеивающих доменов оценивали из результатов моделирования полной дифрактограммы.

Для анализа спектров импеданса использовался потенциостат "Parstat" и отклик при воздействии на ТЭ переменным сигналом амплитудой от 3 до 25 мВ в диапазоне частот 0.014 Гц– 0.5 МГц. Параметры защитных покрытий на биполярных пластинах определяли по методике US Department of Energy (DoE) Hydrogen and Fuel Cells Program Record. Поверхностное контактное электросопротивление определяли в 4-электродной измерительной установке с использованием микроомметра MMR-610 и специальной оснастки. Токи коррозии определяли в 3-электродной электрохимической ячейке.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим отдельно электрохимические компоненты БТЭ, которые являются ключевыми и определяют возможность достижения высоких удельных характеристик БТЭ и энергосистемы в целом.

#### Мембранно-электродный блок, изготовленный с использованием комбинированного метода

В данном разделе исследован мембранноэлектродный блок, изготовленный по комбинированному методу. Сначала на поверхность микропористого слоя ГДС методом ШТ-печати наносился каталитический слой, затем на его поверхности из иономера формировалась мембрана [16].

Прямое нанесение иономера — это относительно новый метод изготовления МЭБ, при котором мембранный слой (иономер) ТЭ ПОМ непосредственно наносится на газодиффузионные электроды, а именно на каталитический слой, с помощью специального ракеля [17—19]. Мембрана получается тоньше промышленной и покрывает все неровности каталитического слоя, тем



**Рис. 4.** Увеличенные РЭМ-изображения срезов составной части МЭБ, полученной с использованием комбинированной технологии: *1* – нанесенный иономер, *2* – газодиффузионный электрод, *3*, *4* – каталитический слой катода и анода.

самым обеспечивая лучший контакт на границе каталитического слоя и мембраны, а также меньшее объемное сопротивление сформированной мембраны в составе МЭБ. Этот метод изготовления МЭБ, кроме того, обеспечивает более низкое сопротивление мембраны. Все это позволяет реализовать высокую плотность мощности топливного элемента.

На рис. 4 показаны увеличенные РЭМ-изображения срезов МЭБ с нанесенным иономером, полученных с использованием комбинированного метода.

Как видно, каталитический слой имеет толщину около 10 мкм, а пленка иономера, сформированная на его поверхности имеет толщину 4— 6 мкм. Таким образом, суммарная толщина мембраны после горячего прессования МЭБ двух электродов составляет 8—12 мкм.

Для сравнения с МЭБ, изготовленными по базовому методу, были сделаны 2 образца с использованием мембраны "NafionXL", но различными способами формирования каталитического слоя (**KC**). Загрузка платины для обоих образцов была одинакова — на аноде 0.2 мг/см<sup>2</sup>, а на катоде 0.4 мг/см<sup>2</sup>. В первом образце МЭБ КС сформирован методом УЗ напыления каталитических чернил. Во втором образце МЭБ КС сформирован из каталитической пасты методом ШТ-печати.

ВАХ обоих образцов, сформированных по базовому методу, практически не отличались. Было отмечено лишь более длительное время выхода на стабильную ВАХ. Это можно связать с использованием в методе ШТ-печати более вязкого растворителя в каталитической пасте и более медленным открытием всех пор каталитического слоя. Для удаления растворителя можно использовать различные методы, в частности простую сушку на воздухе.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 58 № 3 2022

На рис. 5 показаны ВАХ водород-воздушного МЭБ ТЭ ПОМ на неувлажненных газах при  $T = 30^{\circ}$ С, сформированных по базовому (1) и комбинированному методам (2). Как видно, удельная мощность возрастает в 1.5 раза.

#### Легкие биполярные элементы из титана и защитные покрытия

Биполярные пластины (БП) предназначены для коммутации отдельных топливных элементов



**Рис. 5.** Вольт-амперная характеристика водород-воздушных МЭБ ТЭ, сформированных по базовому (*1*) и комбинированному (*2*) методам.  $m_{\text{Pt}}$  (мг/см<sup>2</sup>): катод – 0.4, анод – 0.2;  $T = 30^{\circ}$ С; P = 1 бар, неувлажненные газы.

#### НЕФЕДКИН и др.

| $R_{\rm конт}$ , Ом см <sup>2</sup> | $i_{\rm kop}$ , мкА см <sup>-2</sup>                                                                       |
|-------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0.357                               | 3.3                                                                                                        |
| 10.9                                | 2.255                                                                                                      |
| 0.066                               | 3.47                                                                                                       |
| 0.054                               | 0.7                                                                                                        |
| 0.032                               | 6.1                                                                                                        |
| 0.104                               | 2.4                                                                                                        |
| 0.02                                | 2                                                                                                          |
|                                     | <i>R</i> <sub>конт</sub> , Ом см <sup>2</sup><br>0.357<br>10.9<br>0.066<br>0.054<br>0.032<br>0.104<br>0.02 |

Таблица 1. Параметры полученных защитных композитных (C-Pt) покрытий на титане

\* DOE Technical Targets for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Components [E-resource]. Available on: https://www.ener-gy.gov/eere/fuelcells/doe-technicaltargets-polymer-electrolyte-membrane-fuel-cellcomponents (01/14/20).

в батарее с малыми потерями напряжения [20]. Биполярный элемент должен быть тонким, прочным, устойчивым к механическим и коррозионным нагрузкам. Учитывая также, что биполярные элементы составляют до 80% массы единичной топливной ячейки, именно свойства биполярной пластины являются важными для реализации высоких удельных характеристик батареи топливных элементов (более 1 кВт/кг).

Нами изучены защитные покрытия на титане, полученные магнетронным распылением мишеней на основе титана и из композитных мишеней на основе графита с вставками платины в виде проволок или полосок [20]. Такие ультратонкие покрытия не изменяют механических свойств БЭ, изготовленных из тонких фольг, а присутствие в покрытии небольшого количества платины позволяет обеспечить защиту от окисления поверхности титановой основы.

В качестве покрытий без использования платины мы исследовали нитрид и карбид титана. В табл. 1 приведены основные параметры этих защитных покрытий на титане и требования DOE.

Дополнительной возможностью снижения массы БТЭ является использование алюминия для изготовления БП, так как алюминий в 1.69 раза более легкий, в 10.8 раз более теплопроводный и в 19.1 раз более электропроводный металл, чем титан. Однако алюминий по своим механическим качествам уступает титану, он более мягкий и хуже переносит нагрузки при сжатии в батарее фильтр-прессом конструкции. Его использование в БТЭ с высокими удельными характеристиками еще требует практического обоснования.

## Исследование критических режимов при работе ТЭ ПОМ с отрытым катодом

При работе топливного элемента на неувлажненных газах проблемой является "дефицит воды" с анодной стороны. В связи с этим представляет интерес исследование влияния нагрева ячейки на напряжение топливного элемента и потенциалы электродов при большом избытке воздуха на катоде. Таким образом можно смоделировать реальные процессы в ТЭ ПОМ с открытым катодом.

Как видно из рис. 6, при нагреве ячейки в начальный период повышается напряжение ячейки и снижается поляризация на электродах и мембране.

Однако при достижении температуры около 50°С наблюдается резкий спад напряжения, за счет снижения потенциала и анода, и катода.

После отключения источника нагрева, но при подаче сухих газов (комнатная температура) происходит постепенное восстановление характеристик. Также был измерен импеданс под током тестовой ячейки с МЭБ на основе мембраны "Nafion 212". Как видно из рис. 7, нагрев ячейки сначала приводит к снижению поляризации на электродах (кривые 1, 2), в основном за счет улучшения кинетики процессов на электродах. Сопротивление мембраны при этом изменяется незначительно.

Однако при повышении ячейки до 66°С видно, что ТЭ теряет воду, что приводит к повышению сопротивления мембраны (более чем в 2 раза). Также повышается электрохимическая поляризация за счет потери воды иономером в каталитических слоях, прежде всего на аноде.

Также исследована способность различных типов протонопроводящих мембран удерживать воду при нагреве в условиях подачи неувлажненных реакционных газов и большого избытка воздуха, которые могут быть "критическими режимами" БТЭ ПОМ с открытым катодом. Для одинаковых условий испытаний МЭБ показано, что эта способность снижается в ряде исследуемых протонообменных мембран (в скобках указана температура спада):



**Рис. 6.** График зависимости напряжения от времени при нагреве тестовой ячейки ( $V_{\rm H_2} = 0.05 \, \text{л/мин}$ ),  $V_{\rm воздух} = 1 \, \text{л/мин}$  (большой избыток).



**Рис. 7.** Годограф импеданса ТЭ под током для МЭБ.  $S = 5 \text{ см}^2$  с мембраной "Nafion 212" при подаче неувлажненных газов и нагреве ячейки;  $T_{\text{ячейки}}$ : 1 - 27.8; 2 - 47.2; 3 - 66.6°C.

"Nafion XL" (69°C)  $\rightarrow$  "Nafion 211" (66°C)  $\rightarrow$  $\rightarrow$  "Nafion 212" (54°C)  $\rightarrow$  "Aquivion E8705S" (42– 45°C).

Мембраны "Nafion XL" и "Nafion 211" имеют меньшую толщину, и в них легче происходит пе-

реток воды с катода к мембране и иономеру анодного катализатора при термическом воздействии. Кроме того, мембрана "Nafion XL" дополнительно допирована нанодисперсными слоями оксида кремния. Мембрана "Aquivion E8705S" наиболее

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 58 № 3 2022



**Рис. 8.** Изменение параметров воздуха после прохождения через БТЭ  $P_{\text{БЭТ}} = 1.2 \text{ кBr}$  (а); диаграмма влажности воздуха при различной темепратуре входящего воздуха (б). 1 - Вход воздуха в БТЭ; 2 - выход воздуха из БТЭ.

подвержена термическому воздействию и уже при 42-45°C теряет воду.

#### Удаление теплоты и влаги при работе БТЭ с открытым катодом

При работе батареи водород-воздушных топливных элементов с открытым катодом рабочие температуры составляют 35–45°С. Если на вход БТЭ подается неувлажненный воздух комнатной температуры, то для отвода теплоты при таком температурном градиенте необходимо прокачивать большие объемы воздуха, что создает опасность уноса всей реакционной воды с увлажненным воздухом.

Для определения реальных параметров воздуха на входе и выходе был проведен эксперимент на БТЭ мощностью  $P_{\text{БТЭ}} = 1.2$  кВт. На рис. 8а показана такая БТЭ, которая состоит из  $n_{\text{ТЭ}} =$ = 95 топливных ячеек (площадью  $S_{\text{ТЭ}} = 55$  см<sup>2</sup>), соединенных последовательно в биполярной конструкции, и вырабатывает ток  $I_{\text{ТЭ}} = 19.2$  A с напряжением единичного топливного элемента  $U_{\text{ТЭ}} = 0.68$  B.

Для подачи реакционного кислорода и отвода выделяющейся теплоты в модуль подается воздух со скоростью  $V_1$ , температурой  $T_1$  и относительной влажностью  $\varphi_1$ . За счет тепловыделений в топливном элементе воздух нагревается до температуры  $T_2$  и приобретает влажность  $\varphi_2$ . Дополнительное увлажнение воздуха не проводится (только реакционной водой).

В табл. 2 приведены теоретические и реальные расходы реагентов при работе батареи топливных элементов с прямой подачей воздуха номинальной мощностью,  $P_{\text{БТЭ}} = 1.2 \text{ кBt.}$ 

Как видно при температуре и влажности входящего воздуха, близкими к комнатной температуре ( $T_1 = 24.2^{\circ}$ С,  $\varphi_1 = 56.2\%$ ), для отвода теплоты от БТЭ реальный расход превышает стехиометрически необходимый расход в 58.7 раз ( $\gamma_{воз}^{p} = 58.7$ ).

Расчет  $\gamma_{BO3}^{p}$  проведен с использованием экспериментально измеренных параметров входящего и выходящего воздуха, а также справочных данных (табл. 3).

Для анализа удобно использовать данные диаграммы "удельная энтальпия h—температура влажность воздуха" (рис. 86), на которой графически желтой стрелкой показано изменение параметров входящего и выходящего воздуха (температуры T, влагосодержания d и энтальпии h) [http://www.iddiagram.ru]. Из таблицы и диаграммы видно, что несмотря на то, что относительная влажность выходящего воздуха снижается, его влагосодержание d повышается, т.к. нагретый в топливном элементе воздух обладает большей влагоемкостью и забирает часть реакционной во-

| Стехиометрическая реакция                                                                                                 |                           | $H_2 + 1/2O_2 = H_2$          | Воздух (21% O <sub>2</sub> ) |                                                                     |                                 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|-------------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| расчет                                                                                                                    | H <sub>2</sub><br>водород | 1/2О <sub>2</sub><br>кислород | Н <sub>2</sub> О(ж)<br>вода  | стехиометрический<br>коэффициент для воздуха                        |                                 |
| <i>М</i> (грамм моль), г                                                                                                  | 2                         | 16                            | 18                           | $\gamma^{\rm T}_{\rm bogg}=1$                                       | $\gamma^p_{{}_{\rm BO3D}}=58.7$ |
| Теоретический расход, г/(Вт ч)<br>$m_w = \frac{M}{nFE_{T\ni}^0} (E_{T\ni}^0 = 1.23 \text{ B},$<br>n = 2, F = 26.8  A ч/г) | 0.0303                    | 0.2427                        | 0.2727                       | 1.557                                                               | 92.57                           |
| Реальный расход, г/(Вт ч)<br>(U <sub>TЭ</sub> = 0.68 В)                                                                   | 0.055                     | 0.498                         | 0.560                        | 2.369                                                               | 139.06                          |
| Реальный расход для<br>Р <sub>БТЭ</sub> = 1.2 кВт, г/с                                                                    | 0.0183                    | 0.147                         | $v_{\rm H_{2}O} = 0.165$     | $\upsilon_{\scriptscriptstyle BO3}^{\scriptscriptstyle \rm T}=0.70$ | $v_{BO3}^{p} = 41.09$           |

Таблица 2. Расходы реагентов для БТЭ мощностью 1.2 кВт

Таблица 3. Параметры воздуха на входе и выходе из БТЭ мощностью 1.2 кВт

| Воздух                 | T, °C | <i>V</i> ,<br>м с <sup>-1</sup> | φ, % | <i>h</i> , кДж кг <sup>-1</sup><br>сухого воздуха | ,<br>кг м <sup>-3</sup> | <i>d</i> , г кг <sup>-1</sup><br>сухого воздуха | <i>d<sub>гw</sub>, г кг<sup>-1</sup></i><br>сухого воздуха |     |
|------------------------|-------|---------------------------------|------|---------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----|
| Вход (1)               | 24.2  | 4.1                             | 56.2 | 51.8                                              | 1.187                   | 10.6                                            | 0                                                          |     |
| Выход (2)              | 34.5  | 8                               | 38.9 | 67.7                                              | 1.147                   | 13.4                                            | 6                                                          |     |
| Изменение ( $\Delta$ ) | 10.1  | 3.9                             | -7.3 | 15.9                                              | -0.04                   | $\Delta d = 2.8$                                | 6                                                          | 46% |

ды, которая образовалась на катоде. При увлажнении воздуха поглощается теплота, равная изменению энтальпии *h*.

Для расчета  $\gamma_{\text{воз}}^{\text{р}}$  необходимо использовать линейную скорость воздуха на входе  $V_1$  и площадь сечения входных каналов  $S_{\text{БЭТ}}$ . Необходимо учесть, что реакционная вода контактирует только с воздухом, который проходит через катодные каналы гофры биполярного элемента. Поэтому вводим параметр  $\beta$ , соответствующий доле площади сечения входных катодных каналов от общей площади сечения каналов.

Биполярная пластина ТЭ представляет собой плоскую металлическую анодную пластину (контактирует с МЭБ с анодной стороны) с приваренной к ней гофрированной пластиной (для контакта с катодом соседнего МЭБ) [15]. Внешний вид и конструкция биполярной пластины, а также топливной ячейки приведены на рис. 9.

Используем биполярную пластину с ассиметричным профилем гофры для подачи воздуха, причем воздух на катод будем подавать через узкие каналы, которые контактируют с реакционной водой ( $\beta = 0.31$ ). Таким образом снизится риск уноса воды с влажным воздухом и можно повысить верхнюю границу рабочей температуры БТЭ. При этом большая часть воздуха, проходящая через широкие каналы, будет отводить теплоту, в том числе более эффективно охлаждая анодную платину. Также широкая полка биполярной пластины будет контактировать с катодом, снижая контактные сопротивления на границе с ГДС катода.



**Рис. 9.** Внешний вид сварной биполярной пластины и единичной топливной ячейки.



**Рис. 10.** Зависимость скорости (а) и температуры (б) воздуха по длине канала в середине узкого (N) и широкого (W) каналов гофры биполярной пластины.

Таким образом, для расчета  $\gamma^{p}_{{}_{BO3}}$  использована формула:

$$\gamma_{\text{BO3}}^{\text{p}} = \frac{V_1 S_{\text{БТЭ}} \rho_{\text{BO3}} \beta}{\upsilon_{\text{BO3}}^{\text{T}}}, \qquad (1)$$

где  $\rho_{\text{воз}} = 1.1455$  г/см<sup>3</sup> — плотность воздуха при  $T_2$ ,  $S_{\text{БТЭ}}$  — площадь сечения для входа воздуха ( $S_{\text{БТЭ}} = 284 \text{ см}^2$ ),  $\beta = 0.31$ .

Для условий проведения эксперимента (табл. 3) получаем  $\gamma_{B03}^{p} = 58.7$ . Далее определим долю воды,

удаляемой с увлажненным воздухом  $\gamma_{H_{2}O}$  от общего количества реакционной воды, выделяющейся на катоде топливного элемента при работе БТЭ мощностью  $P_{\text{БТЭ}} = 1.2$  кВт. Поскольку воздух прокачивается через катодное пространство топливного элемента по каналам биполярного элемента, то реакционная вода может испаряться и уноситься с нагретым и увлажненным воздухом только через узкие каналы и увлажнять весь воздух, выходящий из БТЭ. Используем значение скоро-



**Рис. 11.** Облегченный энергетический модуль, состоящий из 144 топливных элементов  $P = 2 \text{ кBt} (P_m = 1 \text{ кBt/kr})$  (а) и облегченная энергосистема ("BM Power", Россия) на ПОМ ТЭ с прямой подачей воздуха ( $W_m = 700 \text{ Bt y/kr}$ ) на квадрокоптере.

сти образования реакционной воды  $v_{H_2O} = 0.165$  г/с (из табл. 2). Для определения скорости воды, уносимой с увлажненным воздухом, используем экспериментально определенное изменение его влагосодержания *d* (рис. 8б, табл. 3) и реальный расход воздуха  $v_{воз}^p$  для  $P_{\text{БТЭ}} = 1.2$  кВт (табл. 3). Тогда доля воды, удаляемая с увлажненным воздухом  $\gamma_{H_2O}$  в виде пара:

$$\gamma_{\rm H_2O} = \frac{\Delta d \upsilon_{\rm BO3}^{\rm p}}{\upsilon_{\rm H_2O}}.$$
 (2)

Для условий проведения эксперимента (табл. 6) получаем  $\gamma_{\rm H_{2O}} \sim 0.7$ , т.е. только около 30% воды удаляется из системы в виде жидкости. Однако, если температура входящего воздуха будет повышаться (рис. 86, красная стрелка), то эта доля может достичь  $\gamma_{\rm H_{2O}} = 1$ , мембрана потеряет воду, а ТЭ перестанет работать. В связи с этим возникает вопрос о том, как организовать отвод теплоты в условиях большого потока воздуха, контактирующего с тыльной стороной ГДС катода.

Согласно расчетам для комнатных температур входящего воздуха, оптимальной высотой каналов гофры является диапазон 1.1—1.5 мм. Когда воздух поступает в каналы гофрированной биполярной пластины, на стенках каналов образуются конвективные (вязкие) пограничные слои. Толщина конвективных пограничных слоев увеличи-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 58 № 3 2022

вается вдоль направления потока до тех пор, пока слои противоположных стенок не будут перекрываться. После короткого переходного расстояния (рис. 10а) развивается параболический профиль скорости, и он уже мало меняется по длине канала. Профиль температуры быстро переходит в параболический, однако температура воздуха увеличивается по длине канала из-за теплообмена со стенками (рис. 10б).

Расчет числа Рейнольдса для  $V_1 = 4.1$  м/с в широких и узких каналах ассиметричной гофры высотой 1.18 мм показал, что  $\text{Re}_{W} = 68$  для широкого и  $\text{Re}_{N} = 104$  для узкого канала. Таким образом для расчетов необходимо использовать закономерности тепломассобмена для ламинарного потока (Re < 2300).

Исследование электрохимических компонент батареи топливных элементов с открытым катодом и улучшение их функциональных характеристик позволило достичь значения удельной мощности энергетического модуля 1 кВт/кг. Такой энергетический модуль на основе БТЭ мощностью 2 кВт и энергосистема компании "ВМРоwer", установленная на квадрокоптере, представлены на рис. 11 [14].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для достижения высоких удельных энергетических характеристик энергосистемы на основе ТЭ ПОМ с открытым катодом были определены ключевые факторы. Безусловно, важным является снижение массы не электрохимических компонентов энергосистемы (баллон, редукторы, нагнетатель воздуха, клапана и т.д.). Однако, именно повышение удельных и функциональных характеристик электрохимических компонент является определяющим:

1. За счет использования комбинированного метода формирования МЭБ улучшена ВАХ топливного элемента при самоувлажнении мембраны только реакционной водой и при подаче в БТЭ неувлажненных газов водорода и воздуха.

2. Разработаны защитные покрытия на легких титановых биполярных пластинах с низкоомным контактным сопротивлением и высокой коррозионной стойкостью.

3. Для определения устойчивой работы батареи топливных элементов определены конструктивные размеры ассиметричной гофры и разделены потоки воздуха для охлаждения анода и катода, который контактирует с реакционной водой.

4. Необходимо максимально использовать теплоту фазового перехода при увлажнении воздуха реакционной водой для охлаждения батареи топливных элементов и не допускать перегрев. Для этого необходимо проводить измерения температуры и влажности воздуха на входе и выходе из БТЭ энергосистемы БПЛА и за счет бортовых вычислений управлять режимом нагнетателя воздуха для удаления теплоты и реакционной воды.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят М.Ю. Чайку за помощь в проведении экспериментальных исследований, В.Е. Гутермана и ООО "Прометей РД" за предоставленный катализатор.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке инвесторов компании "BMPower", а также инновационного центра "Сколково".

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

С.И. Нефедкин проводил теоретические расчеты, планировал эксперимент и обрабатывал полученные результаты, написал текст. А.В. Иваненко и С.В. Панов планировали и организовывали экспериментальные исследования и испытания. С.В. Шубенков планировал и обрабатывал результаты экспериментов, проводил теоретические расчеты. В.И. Павлов и М.А. Климова проводили экспериментальные исследования. А.В. Рябухин участвовал в нанесении покрытий.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИНФОРМАЦИЯ

Дополнительные материалы по энергетической системе на водород-воздушных топливных элементах с протонообменной мембраной и открытым катодом, а также ее работе на реальных изделиях можно ознакомиться на сайте компании BMPower.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Nefedkin, S., Shubenkov, S., Chaika, M., Panov, S., Pavlov, V., Zakharov, P., Klimova, M., and Ivanenko, A., Modular PEM FC power system for UAVs, *Europ. Hydrogen Energy Conference*. Costa del Sol, Spain, 2018, p. 297.
- Atkinson, R.W., Hazard, M.W., Rodgers, J.A., Stroman, R.O., and Gould, B.D., An Open-Cathode Fuel Cell for Atmospheric Flight, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164(2), p. F 46.
- 3. Sasmito, A.P., Kurnia, J.C., Shamim, T., and Mujumdar, A.S., Optimization of an open-cathode polymer electrolyte fuel cells stack utilizing Taguchi method, *Appl. Energy*, 2017, vol. 185, p. 1225.
- 4. Gadalla, M. and Zafar, S., Analysis of a hydrogen fuel cell-PV power system for small UAV, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41(15), p. 6422.
- Thomas, S., Kwon, O., Lee, S.C., Park, S., Choi, G., and Choi, J., Optimized flow distribution for enhancing temperature uniformity across an open cathode PEM fuel cell stack, *Ecs. Transactions*, 2013, vol. 58(1), p. 243.
- Chang, Y., Qin, Y., Yin, Y., Zhang, J., and Li, X., Humidification strategy for polymer electrolyte membrane fuel cells – A review, *Appl. Energy*, 2018, vol. 230, p. 643.
- Dai, W., Wang, H., Yuan, X.Z., Martin, J.J., Yang, D., Qiao, J., et al., A review on water balance in the membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, vol. 34(23), p. 9461.
- Breitwieser, M., Moroni, R., Schock, J., Schulz, M., Schillinger, B., Pfeiffer, F., Zengerle, R., and Thiele, S., Water management in novel direct membrane deposition fuel cells under low humidification, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, p. 11412.
- Hagihara, H., Uchida, H., and Watanabe, M., Preparation of highly dispersed SiO<sub>2</sub> and Pt particles in Nafion<sup>®</sup>112 for self-humidifying electrolyte membranes in fuel cells, *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 51, p. 3979.
- Su, H., Xu, L., Zhu, H., Wu, Y.,Yang, L., Liao, S., Song, H., and Liang, Z., Birss Self-humidification of a PEM fuel cell using a novel Pt/SiO<sub>2</sub>/C anode catalyst, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, vol. 35, p. 7874.
- 11. Wang, E.-D., Shi, P.-F., and Du, C.-Y., Novel self-humidifying MEA with water transfer region for PEM fuel cells, *Fuel Cells Bull.*, 2008, p. 12.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 58 № 3 2022

- Yoshida, T. and Kojima, K., Toyota MIRAI Fuel Cell Vehicle and Progress Toward a Future Hydrogen Society, *Electrochem. Soc. Interface. Summer*, 2015, vol. 24, no. 2, p. 45.
- Thomas, A., Maranzana, G., Didierjean, S., Dillet, J., and Lottin, O., Measurements of Electrode Temperatures, Heat and Water Fluxes in PEMFCs: Conclusions about Transfer Mechanisms, *J. Electrochem. Soc.*, 2013, vol. 160, p. F191.
- 14. Нефедкин, С.И., Гутерман, В.Е., Алексеенко, А.А., Беленов, С.В., Иваненко, А.В., Климова, М.А., Павлов, В.И., Панов, С.В., Паперж, К.О., Шубенков, С.В. Отечественные технологии и наноструктурные материалы в энергосистемах высокой удельной мощности на базе водород-воздушных топливных элементов с прямой подачей воздуха. *Российские нанотехнологии.* 2020. Т. 15. № 3. С. 384.
- 15. Климова, М.А., Нефедкин, С.И., Коломейцева, Е.А., Чижов, А.В., Болдин, Р.Г., Симагин, С.Б., Фокин, А.Н., Исследование защитных покрытий на титановых биполярных пластинах топливных

элементов с твердым полимерным электролитом. Альтернат. энергетика и экология. 2020. С. 101.

- Nefedkin, S., Panov, S., Shubenkov, S., Klimova, M., and Ivanenko, A., Complex method of a fuel cell membrane-electrode assembly fabrication with directly synthesized doped membrane, US 'provisional' patent Application, no. 62988104, 2020.
- Klingele, M., Breitwieser, M., Zengerle, R., and Thiele, S., Direct deposition of proton exchange membranes enabling high performance hydrogen fuel cells, *J. Mater. Chem.*, 2015, vol. 3, p. 11239.
- Breitwieser, M., Klingele, M., Britton, B., Holdcroft, S., Zengerle, R., and Thiele, S., Improved Pt-utilization efficiency of low Pt-loading PEM fuel cell electrodes using direct membrane deposition, *Electrochem. Commun.*, 2015, vol. 60, p. 168.
- 19. Barbir, F., *PEM Fuel Cells: Theory and Practice, Elsevier Sci.*, San Diego, 2012, 518 p.
- Taherian, R., A review of composite and metallic bipolar plates in proton exchange membrane fuel cell: Materials, fabrication, and material selection, *J. Power Sources*, 2014, vol. 265, p. 370.