

УДК 544.6

## НЕРАВНОВЕСНАЯ ПОРОЭЛЕКТРОЭЛАСТИЧНАЯ ТЕОРИЯ ПОЛИМЕРНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДЫ\*

*А.А. Калинин<sup>1</sup>, С.А. Григорьев<sup>2</sup>, Д.Г. Бессарабов<sup>3,\*</sup>*

<sup>1</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»  
д. 1, пл. Академика Курчатова, Москва, 123182, Россия  
тел.: +7 (499) 196-73-22

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет «МЭИ»  
д. 14, ул. Красноказарменная, Москва, 111250, Россия  
тел.: +7 (495) 362-72-06

<sup>3</sup>Центр водородной инфраструктуры, Северо-западный университет  
г. Потchefструм, 2520, Южная Африка  
\*e-mail: Dmitri.Bessarabov@nwu.ac.za

doi: 10.15518/isjaee.2018.13-15.087-112

Заключение совета рецензентов: 07.05.18 Заключение совета экспертов: 10.05.18 Принято к публикации: 15.05.18

Представлена неравновесная пороэлектроэластичная теория полимерного электролита в условиях электролиза воды с целью дальнейшего теоретического описания процессов массопереноса в слоях мембранно-электродного блока. Проведен обзор и анализ моделей электрохимических и массообменных процессов в электролизерах, изучены проблемы физико-химического описания этих моделей. Сделан вывод о необходимости использования моделей сорбции воды и свеллинга полимерного электролита (здесь и далее вместо термина «набухание» применительно к мембране употребляется более близкий по смыслу термин «свеллинг», от англ. swelling). Проанализированы модели сорбции воды и свеллинга полимерного электролита. В результате сделан вывод о том, что существующая пороэлектроэластичная теория после модификации является наиболее пригодной для применения в неравновесных условиях в процессе электролиза. Рассмотрено базовое уравнение баланса давлений классической равновесной пороэлектроэластичной теории для полимерного электролита. Проведена модификация данной теории с целью дальнейшего моделирования процессов массообмена. На основе экспериментальных данных, доступных в открытых источниках, проанализированы свойства и особенности упругих сил в полимерном электролите, затем уточнены зависимости упругих сил в полимерном электролите от свеллинга и температуры. С учетом существующих экспериментальных данных по проницаемости газов в полимерном электролите и характера свеллинга полимерного электролита при контакте с жидкой водой получены параметры неравновесной пороэлектроэластичной теории применительно к условиям электролиза воды.

Ключевые слова: электролиз воды; полимерная электролитическая мембрана; электрокаталитический слой; мембранно-электродный блок; математическое моделирование; пороэлектроэластичная теория.

## NON-EQUILIBRIUM POROELECTROELASTIC THEORY OF POLYMER ELECTROLYTE WITHIN THE CONDITIONS OF WATER ELECTROLYSIS

*A.A. Kalinnikov<sup>1</sup>, S.A. Grigoriev<sup>2</sup>, D.G. Bessarabov<sup>3,\*</sup>*

<sup>1</sup>National Research Centre “Kurchatov Institute”  
1 Kurchatov Sq., Moscow, 123182, Russia  
tel.: +7 499 196 73 22

\*Калинников А.А., Григорьев С.А., Бессарабов Д.Г. Неравновесная пороэлектроэластичная теория полимерного электролита в условиях электролиза воды // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). 2018;(13-15):87-112.



<sup>2</sup>National Research University "Moscow Power Engineering Institute"  
14 Krasnokazarmennaya St., Moscow, 111250, Russia  
tel.: +7 495 362 72 06

<sup>3</sup>HySA Infrastructure Center of Competence, North-West University  
Potchefstroom, 2520, South Africa  
\*e-mail: Dmitri.Bessarabov@nwu.ac.za

doi: 10.15518/isjaee.2018.13-15.087-112

Referred 7 May 2018 Received in revised form 10 May 2018 Accepted 15 May 2018

The paper considers a non-equilibrium poroelectroelastic theory of a polymer electrolyte under the conditions of water electrolysis with the purpose of further use for a theoretical description of mass transfer processes in layers of a membrane-electrode assembly. Moreover, this paper carries out the review and analysis of the models of electrochemical and mass-exchange processes in the electrolyzers, and analyzes the problems of their physicochemical description. We make a conclusion about the need to use models of water sorption and scaling of polymer electrolyte and analyze the models of water sorption and swelling of the polymer electrolyte. It is concluded that the existing poroelectroelastic theory is the most suitable for its modification for use in non-equilibrium conditions during electrolysis. The basic equation of the balance of pressures of the classical equilibrium poroelectroelastic theory for polymer electrolyte is considered. A modification of the poroelectroelastic theory has been carried out in order to its use in non-equilibrium conditions of water electrolysis for the purpose of further modeling of mass transfer processes. Based on experimental data available in open sources, the paper makes an analysis of the properties and features of elastic forces in the polymer electrolyte, and then refines the dependencies of the elastic forces in the polymer electrolyte from the swelling and temperature. Taking into account the existing experimental data on the permeability of gases in a polymer electrolyte and the feature of swelling of the polymer electrolyte in a contact with liquid water, parameters of the non-equilibrium poroelectroelastic theory have been obtained for the water electrolysis conditions.

Keywords: water electrolysis; polymer electrolyte membrane; electrocatalytic layer; membrane-electrode assembly; mathematical modeling; poroelectroelastic theory.



Александр  
Александрович  
Калинников  
Alexander Kalinnikov

**Сведения об авторе:** начальник лаборатории НИЦ «Курчатовский институт».

**Образование:** Московский инженерно-физический институт, инженер-физик (1975 г.).

**Область научных интересов:** водородные технологии.

**Публикации:** более 100.

*h*-index: 6 (Web of Science); 6 (Scopus); 5 (РИНЦ)

Scopus Author ID: 8565398700

Orcid ID: 0000-0001-8555-9089

Researcher ID: A-9136-2014

**Information about the author:**  
Head of Laboratory, National Research Centre "Kurchatov Institute".

**Education:** Moscow Engineering and Physical Institute, Engineer-Physicist, 1975.

**Research interests:** hydrogen technologies.

**Publications:** more than 100.



Сергей Александрович  
Григорьев  
Sergey Grigoriev

**Сведения об авторе:** д-р техн. наук, профессор ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет "МЭИ"».

**Образование:** Московский авиационный институт (МАИ), инженер-системотехник (1996 г.).

**Область научных интересов:** водородные технологии.

**Публикации:** более 350.

*h*-index: 19 (Web of Science); 21 (Scopus); 20 (РИНЦ)

SPIN: 2137-0116

Scopus Author ID: 7005827347

Orcid ID: 0000-0002-5043-7409

Researcher ID: A-1655-2014

**Information about the author:**  
D.Sc. in Engineering, Professor at National Research University "Moscow Power Engineering Institute".

**Education:** Moscow Aviation Institute (MAI), Systems Engineer, 1996.

**Research interests:** hydrogen technologies.

**Publications:** more than 350.



Дмитрий Георгиевич  
Бессарабов  
Dmitri Bessarabov

**Сведения об авторе:** канд. хим. наук, директор национального центра «Водород ЮАР» при Северо-Западном университете, ЮАР.

**Образование:** МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет (1991 г.); университет Стеленбоша, ЮАР (1996 г.).

**Область научных интересов:** мембраны; топливные элементы; водород; диффузия.

**Публикации:** более 100.  
Scopus *h*-index: 17

**Information about the author:** Ph.D. in Chemistry, DST National Center: HySA Infrastructure: Director, North-West University, Potchefstroom, South Africa.

**Education:** Moscow State University, 1991; University of Stellenbosch, South Africa, 1996.

**Research interests:** membranes; fuel cells; hydrogen; diffusion.

**Publications:** more than 100.

## 1. Введение

В настоящее время водород рассматривается в качестве одного из основных энергоносителей. Высокоэффективным способом производства водорода является электролиз воды с полимерной электролитической мембраной. Более того, данный метод хорошо интегрируется с энергоустановками на основе возобновляемых источников энергии и атомными станциями [1–3] в силу широкого диапазона потребляемой мощности, экологической безопасности и прочих преимуществ [4].

Основными элементами электролизера рассматриваемого типа являются твердополимерная мембрана, электрокаталитические слои и коллекторы тока [5]. Цель данного исследования заключается в разработке модели процессов переноса водорода, кислорода и воды в каталитических слоях и полимерной электролитической мембране электролизного элемента (ЭЭ) в рамках порозлектроэластичной теории (ПЭЭТ) [6]. При этом можно однозначно утверждать, что не существует адекватной теоретической модели для описания физико-химических процессов в ЭЭ на основе твердополимерного электролита. Подавляющее большинство электрохимических моделей ЭЭ базируются на чисто термодинамическом описании электрохимических параметров ячейки (обратимый потенциал, катодный и анодный токи обмена, числа анодного и катодного переноса) [7–11]. Процессы, связанные с масс-транспортом в порах полимерного электролита (ПЭ), как правило, рассматриваются упрощенно (на

пример, в работе [12]) или вообще не рассматриваются. Между тем, параметры водно-газовой смеси в порах ПЭ (парциальные давления воды и газа) определяются характерными процессами взаимодействия воды и ионообменных центров ПЭ. В результате такие модели позволяют рассчитывать значение напряжения на ЭЭ в зависимости от плотности тока (вольтамперная характеристика). Как правило, получается достаточно точное совпадение рассчитанных напряжений на ЭЭ с экспериментальными данными. Совпадение объясняется тем, что для испытываемого ЭЭ, как правило, отсутствуют независимые экспериментальные данные по плотности тока обмена и числам переноса, поэтому в моделях фактически используются варьируемые параметры для минимального отклонения расчетных от экспериментальных данных. Недостаток этого подхода очевиден: применение таких моделей ограничено заданной конфигурацией ЭЭ и небольшими вариациями рабочих условий. Далее будут указаны более существенные недостатки эмпирических моделей.

В данной работе впервые предпринята попытка модифицирования существующих моделей сорбции воды и свеллинга ПЭ. Это необходимо для моделирования неравновесных условий с целью описания процессов массопереноса в слоях ЭЭ. Наиболее пригодной для решения задачи оказалась ПЭЭТ, недостатком которой является использование значительного количества неизвестных параметров. В настоящей работе эти параметров определяются применительно к условиям в ЭЭ.

### Список обозначений

#### Буквы греческого алфавита

$\alpha, \beta$	Параметры
$\xi$	Переменная интегрирования
$\theta$	Угол смачивания
$\eta$	Отношение объема пор к объему сухого ПЭ (параметр свеллинга), отн.
$\lambda$	Число молекул воды на 1 ионно-обменный центр в ПЭ, отн.
$\mu$	Динамическая вязкость
$\sigma$	Поверхностная плотность заряда на стенках пор, Кл·м <sup>-2</sup>
$\rho$	Плотность, кг·м <sup>-3</sup>
$\Phi$	Потоки газа через мембрану (моль/м <sup>2</sup> /с)
$\chi$	Относительная объемная доля воды в ПЭ, отн.
$\gamma$	Коэффициент поверхностного натяжения воды, Па·м

#### Буквы латинского алфавита

<i>C</i>	Концентрация, моль·м <sup>-3</sup>
----------	------------------------------------

Продолжение списка обозначений

$E$	Модуль Юнга, Па
$F$	Постоянная Фарадея, $F \approx 96\,485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$
$G$	Модуль сдвига, Па
$i$	Плотность тока, $\text{А}/\text{см}^2$
$L$	Средняя длина пор, $\text{м} \cdot \text{м}^{-3}$
$P$	Давление, Па
$R$	Универсальная газовая постоянная, $R \approx 8,315 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
$R$	Радиус
$T$	Абсолютная температура, °К
$t$	Температура, °С
$V$	Напряжение,
$X$	Относительное массовое содержание
<i>Буквы русского алфавита</i>	
$\Gamma$	Коэффициент растворимости Генри, отн.
$\Pi$	Упругое давление, Па
<i>Индексы нижние</i>	
$act$	Активация
$cell$	Ячейка
$diff$	Диффузионный
$g$	Газовая фаза
$l$	Жидкая фаза
$ohmic$	Омический
$p$	Пора и полимер
$rev$	Обратимый
$sat$	Насыщенный водяной пар
$s$	Поверхность
$v$	Объем
$w$	Вода
<i>Аббревиатуры</i>	
КТ	Каталитический слой
НПЭЭТ	Неравновесная пороэлектроэластичная теория
ПЭ	Полимерный электролит
ПЭЭТ	Пороэлектроэластичная теория
ЭЭ	Электролизный элемент

## 2. Теоретический анализ

### 2.1. Моделирование электролизных ячеек.

#### Анализ литературных данных

Как правило, работы по моделированию электрохимических процессов в электролизных ячейках сводятся к эмпирическому описанию вольтамперной характеристики ЭЭ в виде [13–22]:

$$V_{cell} = V_{rev} + \eta_{act} + \eta_{ohmic} + \eta_{diff}, \quad (1)$$

где  $V_{cell}$  – напряжение на ячейке;  $V_{rev}$  – обратимый потенциал;  $\eta_{act}$  – перенапряжение активации;  $\eta_{ohmic}$  – омические потери;  $\eta_{diff}$  – диффузионное перенапряжение.

Иногда диффузионное перенапряжение игнорируется ([13]), в [14–16, 19–20] вместо этого рассматривается межфазное перенапряжение, которое по смыслу совпадает с диффузионным.

Наиболее подробно рассмотрена типичная методика расчета диффузионного перенапряжения в работе [17], где данный расчет проводился формально исходя из уравнения Нернста, в котором учитыва-

лась только концентрация кислорода  $C_O$  (анод) и концентрация водорода  $C_H$  (катод):

$$\begin{cases} \eta_{diffa} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{C_O}{C_{O0}}, \\ \eta_{diffc} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{C_H}{C_{H0}}. \end{cases} \quad (2)$$

По крайней мере, для анода такой подход не совсем корректен, так как очевидно, что скорость разложения воды определяется в основном концентрацией воды, а концентрация кислорода, растворенного в воде, на 2–3 порядка ниже. Кроме того, концентрации газов в КС полагаются однородными (не зависящими от координат). Данная методика применялась в работах [17, 18, 22].

Другой подход к расчету диффузионного перенапряжения состоит в аппроксимации экспериментальных данных эмпирической зависимостью [23]:

$$\eta_{diff} = i \left( \beta_1 \frac{i}{i_L} \right)^{\beta_2}, \quad (3)$$

где  $i$  – плотность тока;  $i_L$  – предельное значение плотности тока;  $\beta_1, \beta_2$  – параметры.

Этот способ расчета применялся в работе [21]. Первоначально соотношение (3) было получено при экзегетическом анализе эффективности топливного элемента в работе [24]. Параметры формулы (3) подбирались при анализе данных экспериментальных исследований конкретных топливных элементов. В частности, значение предельной плотности тока  $i_L = 2 \cdot 10^4 \text{ А/м}^2$  было получено именно для топливного элемента. Несмотря на это, в работах [13, 21] данное значение было использовано при анализе процесса электролиза. Следует отметить, что в работе [25] было получено значение плотности тока ЭЭ на порядок больше  $i_L = 2 \cdot 10^5 \text{ А/м}^2$ . Этот пример также показывает, что в настоящее время не существует корректного и адекватного подхода к моделированию массообмена в процессе электролиза воды.

Таким образом, рассмотренные модели ЭЭ могут служить только для симуляции чисто электрических характеристик ЭЭ и обычно применяются для вычисления влияния изменения в небольшом диапазоне плотности тока обмена, толщины мембраны, рабочих условий (в частности, температура) на вольтамперную характеристику ЭЭ [18–20]. Пример использования моделей такого типа для увеличения эффективности электролизной системы в целом можно найти в работе [21]. Здесь, однако, необходимо подчеркнуть, что эффективность электролизного модуля определяется не только вольтамперной характеристикой, но и фарадеевской эффективностью (эффективность по току), особенно при повышенных давлениях. Вместе с тем именно фарадеевская эффективность никак не учитывается большинством существующих моделей.

### 2.1.1. Проблемы при моделировании массопереноса в слоях электролизного элемента

Реальные проблемы возникают при попытке моделирования процессов, приводящих к понижению фарадеевской эффективности и появлению водорода в кислороде анодных проточных каналов. Эти явления непосредственно связаны с транспортом водорода и кислорода через мембранно-электродный блок (так называемый кроссовер) [5, 26–28], поэтому результаты моделирования этих явлений могут служить показателем уровня понимания процессов транспорта в ЭЭ.

В работе [22] был проведен расчет значений фарадеевской эффективности ЭЭ в зависимости от толщины мембраны, давления в анодном и катодном проточных каналах, температуры и плотности тока. Расчет проводился по общей формуле:

$$\eta_F = 1 - 2F \frac{\Phi_{\text{H}_2}}{i} - 4F \frac{\Phi_{\text{O}_2}}{i}, \quad (4)$$

где  $\Phi_{\text{H}_2}$ ,  $\Phi_{\text{O}_2}$  – потоки водорода и кислорода через мембрану соответственно (моль/м<sup>2</sup>/с);  $i$  – плотность тока (А/м<sup>2</sup>);  $\eta_F$  – фарадеевская эффективность.

Потоки водорода  $\Phi_{\text{H}_2}$  и кислорода  $\Phi_{\text{O}_2}$  рассчитывались с учетом процессов диффузии, электроосмотического переноса растворенных газов водой, а также конвективного переноса в порах электролита за счет разности давлений в аноде и катоде. Необходимые параметры для всех коэффициентов переноса были взяты из работы [22]. Основные результаты показаны в виде графиков зависимости фарадеевской эффективности от плотности тока при различной толщине мембраны. Приведено несколько графиков, рассчитанных при различных значениях температуры и давления в анодном и катодном проточных каналах. Обращает на себя внимание отсутствие влияния температуры на фарадеевскую эффективность (выход по току), в то же время зависимость коэффициентов переноса от температуры значительна [32, 33]. Однако в рамках обсуждаемого вопроса последнее не важно. Существенна только зависимость фарадеевской эффективности от давления. Если при толщине мембраны 150 мкм, плотности тока 1 А/см<sup>2</sup> и давлении 0,1 МПа  $1 - \eta_F \approx 0,003$ , то при давлении 5,0 МПа  $1 - \eta_F \approx 0,1$ . Вместе с тем, согласно экспериментальным данным, приведенным в работе [28], при толщине мембраны 150 мкм, плотности тока 1 А/см<sup>2</sup> и давлении 0,1 МПа  $1 - \eta_F \approx 0,03$ , то при давлении 3,0 МПа  $1 - \eta_F \approx 0,08$ . Если при больших значениях давления совпадение есть, то при малых – расхождение на порядок. В частности, расхождение расчетных значений может быть объяснено тем, что на границе «мембрана – КС» существует избыточное давление, которое обеспечивает выход электролитических газов через КС. Тогда расчет потоков следует проводить, используя не давление газов в проточных каналах, как это было сделано в [22], а некоторое эффективное давление на границе «мембрана – КС».

К сожалению, провести экспериментальное измерение выходов по току очень сложно, и работ по этой теме почти нет. Значительно легче ставить эксперименты по измерению концентрации водорода в электролитическом кислороде. Значение концентрации водорода в кислороде также связано с транспортом водорода через мембранно-электродный блок ЭЭ.

Наиболее полно экспериментальные данные по концентрации водорода в кислороде представлены в работе [35]. Цель данной работы состояла в том, чтобы смоделировать процессы, приводящие к появлению водорода в кислороде, для того чтобы оптимизировать структуру и режим работы обратимого элемента. В результате было получено много экспериментальных данных по концентрации водорода в кислороде ЭЭ при различных плотности тока, температуре и давлении. Эти данные использовались для вычисления экспериментальных значений потока водорода в анодный проточный канал.

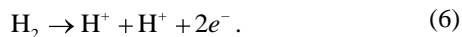


Согласно модели, разработанной в статье [32] и действующей в [35], движущей силой транспорта водорода является эффективное давление водорода  $P_H$ :

$$P_{H_2}^{cat} = P^{cat} + \alpha_{H_2} i - P_{H_2O}, \quad (5)$$

где  $P_{cat}$  – давление в катоде;  $\alpha_H$  – параметр;  $P_{H_2O}$  – парциальное давление водяного пара.

Помимо этого, учитывалась вероятность того, что водород проходит анодный КС, не вступая в электрохимическую реакцию:



Протеканию реакции (6) способствует знак анодного перенапряжения.

В результате формула, выражающая зависимость потока водорода в анод, в модели выглядела следующим образом:

$$\Phi_H = (1 - k_r) \frac{\varepsilon_H}{d} P_{cat} + \alpha_H (1 - k_r) \frac{\varepsilon_H}{d}, \quad (7)$$

где  $k_r$  – параметр, который, по сути, есть вероятность окисления водорода по реакции (6);  $\varepsilon_H$  – проницаемость водорода через ПЭ мембраны.

Использование параметра  $k_r < 1$  вполне обосновано, так как известно [36], что скорость реакции электрохимического окисления водорода на иридиевом катализаторе с увеличением перенапряжения более 0,15 В ток, соответствующий реакции (6), падает, что связано с образованием оксидов и адсорбцией анионов на поверхности катализатора. В несколько меньшей степени то же самое справедливо и для платинового катализатора.

В процессе аппроксимации данных выяснилось, что при максимальном давлении (1,0 МПа) точность аппроксимации удовлетворительна. Однако с понижением давления точность ухудшалась и при давлении 0,1 МПа становилась недопустимой. При этом давление  $P_H$  достигало  $3,0 \div 10,0$  МПа. Данное обстоятельство указывает на то, что зависимость для эффективного давления (5) неверна.

Большой обзор по проницаемости газов в перфорированных мембранах был опубликован в работах [29, 30]. Измерения концентрации водорода в кислороде проведены также в работах [34, 28]. Полученные результаты по порядку величины совпадают с результатами, полученными в [35], однако, при одинаковых плотностях тока и рабочих условиях почти всегда больше, чем указано в [35]. Это свидетельствует только о том, что концентрация водорода в кислороде определяется структурой и составом анодного катализатора – из работы [35] следует, что вероятность окисления водорода по реакции (6) менее чем 0,7.

Таким образом, проведенный анализ работ показал, что понимание и адекватное моделирование

процессов масс-транспорта в ЭЭ на основе твердополимерного электролита отсутствует. Единственным достижением работ, проводимых в данном направлении, является удачный эмпирический подход к моделированию электрических характеристик ЭЭ. Однако этого явно недостаточно. В частности, попытки моделирования кроссовера водорода и кислорода, приводящих к падению фарадеевской эффективности и появлению водорода в кислороде и обусловленных непосредственно масс-транспортом, не привели к успеху. Вместе с тем эти процессы определяют эффективность и водородную безопасность электролизных модулей в целом, особенно при значительных давлениях.

### 2.1.2. Оценка давления в полимерном электролите каталитических слоев электролизного элемента

Оценим предварительно движущую силу масс-транспорта газовых компонентов через КС ЭЭ. Для примера рассмотрим масс-транспорт кислорода через анодный КС, который состоит из активного катализатора, в данном случае иридия (Ir), погруженного в ПЭ. Принимаются следующие параметры модельного анодного КС:

- удельная масса Ir в слое  $M_{Ir} = 3$  мг/см<sup>2</sup> = 0,03 кг/м<sup>2</sup>;
- относительное массовое содержание ПЭ  $X_p = 0,05$ .

Тогда структурные и геометрические параметры слоя рассчитываются следующим образом:

Толщина слоя

$$h_a = \frac{M_{Ir}}{\rho_{Ir}} \left( 1 + \frac{\rho_{Ir}}{\rho_p} \frac{X_p}{1 - X_p} \right), \quad (8)$$

где  $\rho_{Ir} \approx 22\,400$  кг/м<sup>3</sup> и  $\rho_p \approx 2\,000$  кг/м<sup>3</sup> – плотности иридия и полимерного электролита соответственно.

В данном случае  $h_a \approx 2,13 \cdot 10^{-6}$  м = 2,13 мкм;

Объемная доля ПЭ

$$\varepsilon_{pv} = \frac{1}{1 + \frac{\rho_{Ir}}{\rho_p} (X_p^{(-1)} - 1)}. \quad (9)$$

В данном случае  $\varepsilon_{pv} \approx 0,32$ .

Поток кислорода  $\Phi_O$  может быть оценен исходя из разности парциальных давлений кислорода  $\Delta P_O$  на границе «мембрана – анодный КС» и на внешней границе КС следующим образом:

$$\Phi_O = 2K_{pO} h_a^{-1} \Delta P_O = \frac{i}{4F}, \quad (10)$$

где  $K_{pO}$  – эффективное значение коэффициента проницаемости ПЭ по кислороду [моль/с/м/Па].

Множитель 2 учитывает, что ток генерируется равномерно по толщине анодного КС.

Эффективное значение коэффициента проницаемости ПЭ может быть рассчитано исходя из экспе-



риментально полученных данных (подробный обзор [16, 20]) с коррекцией Бруггермана по формуле:

$$K_{pO} = K_{pO}^{(0)} \epsilon_{pV}^{1.5}, \quad (11)$$

где  $K_{pO}^{(0)} \approx 3 \cdot 10^{-14} \frac{mol}{m \cdot s \cdot Pa}$  – экспериментальные данные, полученные при температуре 60 °С и полностью увлажненном ПЭ в контакте с жидкой водой.

Исходя из соотношения (10) можно получить выражение для разности парциальных давлений кислорода  $\Delta P_O$ :

$$\Delta P_O = \frac{i}{8F} \frac{h_a}{K_{pO}^{(0)}} \epsilon_{pV}^{-1.5}. \quad (12)$$

При плотности тока  $1 \text{ A/cm}^2 = 10^4 \text{ A/m}^2$  расчет по формуле (12) дает  $\Delta P_O = 4,6 \text{ МПа}$ . Значение избыточного давления сравнимо со значением осмотического давления в ПЭ, обусловленного разделением зарядов в порах ПЭ в присутствии воды. Следовательно, моделирование процесса разложения воды в ЭЭ на основе ПЭ должно учитывать изменение свойств самого ПЭ: транспортные свойства для воды, кислорода, водорода, проводимости, содержания воды. Примечательно, что самая первая публикация, описывающая изменение газопроницаемости перфторированных мембран в зависимости от плотности тока, была опубликована уже в 1982 г. [31].

### 2.3. Моделирование процессов сорбции и набухания полимерного электролита

К настоящему времени сложилось два основных подхода к моделированию процессов сорбции воды и набуханию ПЭ.

Первоначально сложился подход на основе термодинамических условий фазового равновесия между мембраной и внешней газо-жидкостной фазой [38–41]. Для выражения фазового равновесия использовался формализм, основанный на химических потенциалах. Ниже данный подход к моделированию будет называться формальным.

Одна из первых физико-химических моделей, которая описывала процессы сорбции воды в ПЭ, была опубликована в 2003 г. [38]. Главная цель работы – объяснение парадокса Шредера [50]. Фундаментом физико-химической модели являлось основное уравнение баланса, которое выражало равенство химических потенциалов воды внутри и снаружи ПЭ:

$$LN \left( \frac{a_{i,M}^F}{a_{i,L}} \right) = - \frac{V_i}{RT} P_M + P_\sigma, \quad (13)$$

где  $a_{i,M}^F, a_{i,L}$  – активности воды в мембране и водяного пара во внешней среде (для жидкой воды и насыщенного водяного пара  $a = 1$ );  $P_M$  – упругое да-

вление;  $P_\sigma$  – давление капиллярных сил на внешней поверхности.

Парадокс Шредера объяснялся просто. При контакте ПЭ с жидкой водой в уравнении баланса (13) член, связанный с давлением капиллярных сил  $P_\sigma$ , отсутствует. При контакте ПЭ с газовой фазой на наружных порах возникает межфазная граница «газ – вода», которая обуславливает появление дополнительного капиллярного давления. Это давление противоположно по знаку осмотическому давлению. Сумма давлений в результате уменьшает разбухание мембраны и, соответственно, уменьшает количество воды в порах электролита. В данной физико-химической модели электроосмотическое давление явно отсутствует, но неявно учитывается при использовании величины активности воды в порах ПЭ.

Остальные модели данного направления [39–41] рассматривали различные подходы к описанию компонентов уравнения баланса (13): активности воды в полимере, упругого давления и внешних капиллярных сил. В принципе формальный подход прост, поскольку не предусматривает рассмотрение конкретных физических явлений, которые в неявном виде содержатся в выражении для химического потенциала. Но при этом процесс разработки модели не приводит к пониманию процессов, приводящих к сорбции воды и набуханию ПЭ. Кроме того, довольно трудно получать все необходимые экспериментальные данные для эмпирического описания химического потенциала. В любом случае формальный подход не содержит в себе никаких противоречий с более явной и наглядной ПЭЭТ.

Второе направление моделирования процессов сорбции воды и набухания мембран на базе ПЭ основано на так называемой порозлектроэластичной теории [6, 51, 52]. Суть этой теории заключается в подробном рассмотрении баланса давлений в ПЭ, что не требует формализации через химический потенциал, поэтому ПЭЭТ более прозрачна и наглядна. Базой для ПЭЭТ является работа [47], в которой приведены результаты изучения капиллярных пор и сорбционных свойств мембран типа Nafion®. Здесь применялся стандартный порозиметрический метод (SPM) для изучения капиллярных пор и сорбционных свойств Nafion®. Результатом работы являлось, в частности, распределение пор мембраны Nafion® по размеру, которое оказалось близко к логнормальному распределению. Методика порозиметрии состояла в измерении количества сорбированной воды в зависимости от ее активности в пористой среде. При этом для гидрофильных пор справедлива формула Кельвина – Лапласа, связывающая давление, при котором начинается капиллярная конденсация, с размером пор:

$$P_V = P_S \exp \left( - \frac{2\gamma V_w \cos \theta}{R_g T R_p} \right), \quad (14)$$

где  $P_v, P_s$  – давление насыщенных паров воды в порах и открытой среде соответственно;  $\gamma$  – коэффициент поверхностного натяжения воды;  $V_w$  – молярный объем воды;  $R_g$  – универсальная газовая постоянная;  $R_p$  – радиус пор мембраны.

Таким образом, распределение по размерам пор, полученное в работе [47], определяет капиллярное давление в порах:

$$P_l = P_g + \frac{R_g T}{V_w} \ln \left( \frac{P_v}{P_s} \right), \quad (15)$$

а также изопиестическую кривую адсорбции воды в мембране типа Nafion<sup>®</sup>, которая аппроксимируется зависимостью:

$$\lambda = 3,0 \left( \frac{P_v}{P_s} \right)^{0,2} + 11,0 \left( \frac{P_v}{P_s} \right)^4. \quad (16)$$

В своем первоначальном виде модели не рассматривали электрических сил вообще и сил, связанных с пограничными явлениями (капиллярность) [51, 52]. Поэтому сторонники данного направления теории сорбции и свеллинга отрицали наличие парадокса Шредера. Даже появилась экспериментальная работа [42], которая объясняла наличие парадокса различием в предыстории обработки различных мембран. Однако такой вывод делался на основе только одного экспериментального результата среди множества данных, приведенных в работе [42]. Позже в работе Freger'a [43] парадокс Шредера был восстановлен, и была разработана ПЭЭТ в современном виде.

В окончательном виде ПЭЭТ рассматривает баланс давлений в виде общего уравнения [6]:

$$P_{el} = P_l + P_{osm}, \quad (17)$$

где  $P_{el}$  – давление, создаваемое упругими силами полимера;  $P_{osm}$  – электроосмотическое давление;  $P_l$  – давление жидкой воды в порах полимера, обусловленное силами межфазного взаимодействия на границе полимера.

В различных вариантах ПЭЭТ используются различные формы представлений упругих и электроосмотических сил.

### 3. Модификация ПЭЭТ для полимерного электролита в области насыщения водой в неравновесных условиях

Описанная ниже модификация ПЭЭТ для ПЭ не претендует на полноту описания всех аспектов процессов сорбции, разбухания полимера, транспорта воды и неконденсирующихся газов. Главная цель

состоит в том, чтобы адекватно описать процессы транспорта в электрохимическом устройстве, поэтому условия, для которых была разработана модификация ПЭЭТ, соответствуют максимальному содержанию воды в полимере. При этом многие параметры рассчитываются исходя из доступных экспериментальных измерений, проведенных при условиях, близких к полному насыщению ПЭ водой.

#### 3.1 Баланс давлений в полимерном электролите в ПЭЭТ

В данной работе рассматриваются локальные квазиравновесные состояния ПЭ, воды и газового компонента, которые определяются балансом всех давлений, действующих в ПЭ:

$$P_{ext} + P_{el} + P_{out} = P_{osmv} + P_l, \quad (18)$$

где  $P_{el}$  – давление, создаваемое упругими силами деформированного ПЭ;  $P_{osmv}$  – объемное осмотическое давление;  $P_l$  – давление воды в порах полимера;  $P_{out}$  – давление внешней среды полимера;  $P_{ext}$  – давление, создаваемое внешними силами.

В равновесии при отсутствии масс-транспорта воды и растворенных газов для давления жидкой воды  $P_l$  выполняется соотношение:

$$P_l - P_{out} = P_{osms} + P_{cap}, \quad (19)$$

где  $P_{osms}$  – осмотическое давление, связанное с наличием градиента плотности заряда на внешней поверхности ПЭ;  $P_{cap}$  – капиллярное давление на границе поры ПЭ с внешней средой (для гидрофильной поверхности пор ПЭ  $P_{cap} < 0$ ).

Капиллярное давление определяется обычным образом –  $P_{cap} = \frac{2\gamma \cos \theta}{R_p}$ , а радиус пор  $R_p$  – условия-

ми на внешней границе ПЭ, в частности влажностью внешней среды.

Таким образом, уравнение баланса давлений в равновесных условиях имеет вид, характерный для равновесной ПЭЭТ:

$$P_{ext} + P_{el} = P_{osmv} + P_{osms} + P_{cap}. \quad (20)$$

В неравновесных условиях при наличии масс-транспорта уравнение баланса давлений в объеме ПЭ справедливо в форме (18), а на внешней границе – в форме (20).

Обычно рассматривается равновесное, стационарное состояние ПЭ, которое не предполагает наличия масс-транспорта воды и неконденсирующихся газов. Данная модель рассматривает локальное квазиравновесное состояние ПЭ, причём предполагается, что локально всегда существует равновесие по давлениям. В то же самое время равновесие по со-





держанию воды и газов отсутствует, что возможно при наличии внутри полимера соответствующих источников. Это обстоятельство обуславливает наличие масс-транспорта воды и неконденсирующихся газов. В данной постановке решение задачи пригодно для моделирования работающих электрохимических устройств.

Принципиально новым компонентом баланса давлений в НПЭЭТ по сравнению с классической ПЭЭТ является учет давления  $P_g$ , создаваемого растворенным газом (водород или кислород). Кроме того, допускается, что давление жидкой воды в порах полимера  $P_1$  отличается от равновесного значения, определяемого как сумма давлений, обусловленных наличием сил межфазного взаимодействия на границе полимера с внешней средой.

В НПЭЭТ предполагается, что давление воды в порах ПЭ состоит из двух компонентов:

$$P_1 = P_w + P_g, \quad (21)$$

$P_g$  – давление, создаваемое растворенным газом (водород или кислород);  $P_w$  – парциальное давление воды без учета растворенного газа.

В условиях ограниченного объема без газовой фазы давление  $P_g$  определяется следующим образом:

$$P_g = \frac{C_g}{C_w \Gamma_g}, \quad (22)$$

где  $C_g$ ,  $C_w$  – плотность воды и растворенного газа соответственно [моль/м<sup>3</sup>];  $\Gamma_g$  – растворимость газа в воде в единицах [Па<sup>-1</sup>].

Рассмотрим каждый компонент давления подробнее.

### 3.2. Упругие силы в полимерном электролите

Упругие силы используются в балансе давлений как в формальной, так и порозлектроэластичной моделях сорбции воды и свеллинга ПЭ.

Обычно для описания зависимости упругого напряжения в ПЭ от относительного изменения объема при набухании применяется подход Freger'a [51], предназначенный для неаффинной деформации перфторированного полимера. Freger вывел выражение для свободной энергии полимера с водой, предполагающая сохранение объема стенок полимерной матрицы на основе модели Flory – Rehner [45]. Упругие силы полимера рассчитываются с помощью выражения для свободной энергии и стандартных термодинамических соотношений. Выражение для свободной энергии деформированного полимера содержит тензор деформации стенок полимера. Окончательный вид упругого давления в полимере существенно зависит от предположения о виде тензора деформаций. Например, можно рассмотреть 3 варианта характера деформации материала стенки перфторированного полимера:

- 1) изотропическая в плоскости деформация;
- 2) деформация при фиксированной длине;
- 3) деформация вдоль фиксированного направления.

В каждом из 3-х случаев можно получить выражение для давления, создаваемого упругими силами деформированного ПЭ:

$$P_{el}^1 = \frac{2}{3} G \left[ \Phi_p^{1/3} - \Phi_p^{7/3} \right]; \quad (23)$$

$$P_{el}^2 = \frac{2}{3} G \left[ \Phi_p^{1/3} - \Phi_p^{5/3} \right]; \quad (24)$$

$$P_{el}^3 = \frac{2}{3} G \left[ \Phi_p^{-1/3} - \Phi_p^{5/3} \right], \quad (25)$$

где  $P_{el}^i$  – упругое давление для варианта ( $i$ );  $G$  – модуль сдвига ( $E_0 = 2G(1+\nu)$ );  $E_0$  – модуль Юнга, коэффициент Пуассона  $\nu = 0,5$ ;  $\Phi_p$  – объемная доля сухого полимера;  $\Phi_{pn} = n(1-\chi)$ ,  $\chi$  – относительная объемная доля воды в полимере, и

$\chi = \frac{V_w}{V_w + V_{dry}} = \frac{\lambda_w}{\lambda_w + \lambda_m}$ ;  $\lambda_m \approx 30$  для мембран типа Nafion®;  $V_{dry}, V_w$  – объемы сухого полимера и воды соответственно.

Предположительно, упругое давление в полимере должно быть равно 0 при  $\Phi_p = 1$  (отсутствие деформации) и  $\Phi_p = 0$  (бесконечная деформация). Этому условию отвечают только зависимости (23) и (24). Вариант (25) в дальнейшем не рассматривается.

Отметим, что при  $\chi \rightarrow 0$  зависимости  $P_{el}(\epsilon)$  (23) и (24) имеют линейный характер:

$$P_{el}^1 \approx \frac{4}{3} G \chi \left( 1 - \frac{5}{6} \chi \right), \quad (26)$$

$$P_{el}^2 \approx \frac{8}{9} G \chi \left( 1 - \frac{17}{24} \chi \right). \quad (27)$$

Наличие в работе [38] выражения  $P_{el} = k\epsilon$  ( $k = 18,3$  МПа) в какой-то степени обоснованно. Если  $k = \frac{4}{3} G = \frac{2}{3(1+\nu)} E_0 = \frac{4}{9} E_0$ , то фактически использованное

в работе [38] значение модуля Юнга  $E_0 = 41$  МПа. Это значение соответствует данным, полученным различными исследователями для мембраны типа Nafion® при максимальном увлажнении [39, 46, 48], что вполне допустимо, так как работа [38] была ориентирована на объяснение парадокса Шредера, а значение  $k$ , равное 18,3 МПа, было, по-видимому, получено в результате аппроксимации для максимального соответствия расчётных и экспериментальных данных.



В настоящее время модели, рассматривающие сорбцию воды и свеллинг ПЭ, для описания упругого давления задействуют зависимость (23) [6, 39, 40–43].

Выражения (23) и (24) имеют максимум при некотором значении объемной доли сухого полимера  $\Phi_{rmax}$ , для (20)  $\Phi_{rmax} = 1/\sqrt{7}$ , для зависимости (21)  $\Phi_{rmax} = 1/\sqrt{5}$ . Наличие максимума в зависимости упругого давления полимера от  $\Phi_p$  означает следующее. При уменьшении доли сухого полимера ниже  $\Phi_{rmax}$  сопротивление полимера растяжению начинает падать и приводит в конечном счете к разрушению его структуры. Для варианта изотропической в плоскости деформации это происходит при  $\Phi_p < 0,378$  ( $\chi > 0,622$ ), для варианта деформации при фиксированной длине – при  $\Phi_p < 0,447$  ( $\chi > 0,553$ ). Отметим, что при контакте полимера с жидкой водой ( $\lambda \approx 22$ )  $\chi \approx 0,423$ , что уже близко к критическому значению. При наличии внутри полимера дополнительного давления, обусловленного неконденсирующимися газами, этот предел может быть превышен. Однако выражения (23) и (24) справедливы лишь для малых и умеренных деформаций. Поскольку рассматриваемая в данной работе модель имеет отношение к ПЭ при больших значениях сорбции воды и свеллинга ( $\lambda \approx 20$ ,  $\chi \approx 0,4$  и более), логично попытаться использовать экспериментальные данные по измерению модуля Юнга. В доступных источниках имеется множество данных измерений модуля Юнга, полученных разными методами. Результаты измерений при этом часто существенно отличаются друг от друга (см., например, обзор [54]).

Основные проблемы при измерениях связаны со следующими особенностями упругих свойств мембран на основе ПЭ типа Nafion®:

1. Существенна зависимость модуля Юнга ПЭ от набухания. В модели Flory – Rehner используется значение модуля Юнга  $E_F$  для твердой матрицы ПЭ, которое считается зависящим только от температуры. В экспериментальных измерениях получается эффективное значение модуля Юнга  $E$  для полимера в целом, которое связано с  $E_F$  соотношением:

$$E(\chi) = \frac{2}{3} E_F \frac{d}{d\chi} \left[ \left( (1-\chi)^{1/3} - (1-\chi)^{7/3} \right) \right]. \quad (28)$$

В явном виде из (28) можно получить:

$$E(\chi) = \frac{2}{9} E_F \frac{1}{(1-\chi)^{2/3}} \left[ 7(1-\chi)^2 - 1 \right]. \quad (29)$$

При  $\chi \rightarrow 0$  получим:

$$E_0 = \frac{4}{3} E_F. \quad (30)$$

Часто зависимость модуля Юнга от относительного объема жидкой фазы аппроксимируют экспоненциальной зависимостью, например в [39]:

$$E(\chi) = E_0 \exp(-2,173\chi), \quad (31)$$

где  $E_0 \approx 320$  МПа – значение модуля Юнга для сухого ПЭ.

2. Значения свеллинга существенны и не могут считаться предельно малыми. Известный закон Гука в простом виде  $P_{el} = G \frac{\Delta x}{l}$  справедлив только для  $\frac{\Delta x}{l} \ll 1$ .

Исходя из анализа особенностей свеллинга ПЭ, расчет упругого давления следует проводить следующим образом:

$$P_{el}(x) = \int_0^x G(\xi) \frac{d\xi}{1+\xi} = \frac{1}{2(1+\nu)} \int_0^x E(\xi) \frac{d\xi}{1+\xi}, \quad (32)$$

где  $0 < \xi < x$  – относительная деформация (в данном случае растяжение);  $E(\xi)$  – модуль Юнга как функция относительного удлинения.

Использование соотношения (32) предполагает знание «локального» значения модуля Юнга (при заданном значении объемной доли воды в полимере). Экспериментальные данные по значению модуля Юнга, полученные в работах [46, 53], могут быть задействованы в расчетах упругого давления. В работе [54] для измерений применялся метод ОЕН (Optoelectronic holography), в работе [46] – подобный усовершенствованный метод ТЕОМ (tapered element oscillating microbalance). Кроме того, данные методы успешно применялись для исследования процессов сорбции/десорбции водяного пара в мембране Nafion® при различной влажности и температуре. Эти методы основаны на измерении малых осцилляций для мембраны, которая имеет некоторое значение начальной деформации, и очень хорошо подходят для измерения истинного локального значения модуля Юнга уже деформированной мембраны.

### 3.3. Осмотическое давление

Истинное равновесие в ПЭ возможно при отсутствии внутренних источников воды или неконденсирующихся газов и обеспечивается за счет объемных и поверхностных сил. При анализе электроосмотического давления предполагается, что давление газа и воды в объеме ПЭ находится в равновесии с внешней средой. Баланс давлений вблизи внешней границы ПЭ в этом случае определяется следующим образом:

$$P_{el} = P_{osmv} + P_{osms} + P_{cap}, \quad (33)$$



Рассмотрим каждый компонент баланса давлений отдельно.

1. *Электростатические силы, обусловленные наличием поверхностного заряда с плотностью  $\sigma_0$  [Кл/м<sup>2</sup>].* Если предполагать, что при большом значении свеллинга ( $\chi > 0,3$ ) полимера поры имеют цилиндрическую форму, то за счет отталкивания отрицательных зарядов на поверхности цилиндра создается объемное электроосмотическое давление:

$$P_{osmv} = \frac{\sigma_0^2}{2\epsilon\epsilon_0}, \quad (34)$$

где  $P_{osmv}$  – часть сил электроосмоса, действующая в объеме;  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость воды ( $\epsilon = 45$  [55]);  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная ( $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$  Ф/м<sup>2</sup>).

Коэффициент 0,5 в формуле (33) появляется из-за того, что заряды сами себя не отталкивают.

2. *Силы упругого давления деформированного полимера  $P_{el}$ ,* подробно рассмотренные выше.

3. *Капиллярные силы, связанные с наличием межфазной границы «внешняя среда (газовая фаза) – вода» в порах ПЭ.* Полагаем, что соответствующий вклад в давление

$$P_{caps} = \frac{2\gamma}{R_p} \cos \theta_c, \quad (35)$$

где  $\gamma$  – коэффициент поверхностного натяжения воды;  $R_p$  – средний размер пор ПЭ;  $\theta_c$  – угол смачивания для ПЭ, согласно данным [47]  $\theta_c = 98^\circ$ .

4. *Часть электроосмотической силы, связанная с наличием границы раздела фаз или наружной поверхности ПЭ.* Наличие объемного заряда, связанного с положительно заряженными протонами, характерно только для внутренних пор полимера. Протоны не могут проходить в газовую фазу, поскольку их наличие обусловлено жидкой водой в порах электролита. Аналогично эти протоны не могут выходить в жидкую фазу в открытом пространстве, где не могут присутствовать ионы противоположного знака. Это обстоятельство приводит к появлению скачка потенциала на границе, который называют потенциалом Доннана.

В работе [6], исходя из уравнения Стокса и уравнения Нернста – Планка, достаточно строго показано, что разность давлений  $P_{osms}$ , соответствующая скачку потенциала,

$$P_{osms} = -RTC_H, \quad (36)$$

где  $C_H$  – объемная концентрация протонов в ПЭ.

Средняя объемная концентрация протонов в ПЭ  $C_H$  для определения электроосмотической силы, связанной с наличием границы раздела фаз или наружной поверхности ПЭ, рассчитывается из условия

электронейтральности. Таким образом, полный заряд поверхности стенок пор равен полному заряду протонов в объеме пор. Отсюда следует, что концентрация протонов

$$C_H = \frac{Q}{\eta F} = \frac{2\sigma_0}{R_p F}. \quad (37)$$

Окончательно с помощью формулы (37) для осмотического давления на внешней границе ПЭ можно получить:

$$P_{osms} = RTC_H = \frac{RT}{F} \frac{2\sigma_0}{R_p}. \quad (38)$$

Для расчета всех компонентов давлений, которые противодействуют упругому давлению деформированного полимера, требуется достоверная информация о геометрических параметрах и плотности поверхностного заряда пор ПЭ в зависимости от деформации. В работе [6] продемонстрирован один из вариантов расчета необходимых параметров. Этот вариант подхода к разработке модели можно было бы использовать, если бы не большое количество неопределенностей, допущений и следствий, которые часто неадекватно отражают реальные системы.

В работе [6] при расчете геометрических параметров и плотности поверхностного заряда пор ПЭ делалось два основных предположения.

1. Для пространственного масштабирования поверхностной плотности заряда кислотных групп пор  $\sigma$  используется следующая зависимость в виде степенного закона:

$$\sigma = \sigma_0 \left( \frac{R_0}{R} \right)^\alpha, \quad (39)$$

где  $R$  – радиус цилиндрических пор; в работе [6] полагалось  $R_0 = 1$  нм;  $\alpha$  – константа,  $0 < \alpha < 1$ ,  $\alpha = 0$  соответствует варианту полной перестройки кислотных групп при свеллинге,  $\alpha = 1$  соответствует фиксированному положению кислотных групп при свеллинге.

2. При свеллинге ПЭ полный заряд пор не меняется:

$$2\pi RL\sigma = 2\pi R_0 L_0 \sigma_0, \quad (40)$$

где  $L$  – длина пор.

Заметим, что при  $\alpha > 0$  для соответствия предположениям (39) и (40) должно происходить существенное уменьшение длины пор.

Из предположений (39) и (40) следует, что

$$\frac{L}{L_0} = \left( \frac{R_0}{R} \right)^\alpha. \quad (41)$$

Далее получено, что параметр свеллинга (отношение объема пор  $V_p$  к объему сухого полимера, связанного с рассматриваемой порой  $V_0$ )

$$\eta = \frac{\pi R^2 L}{V_0} = \xi \left( \frac{R}{R_0} \right)^{1+\alpha} \quad (42)$$

Не рассматривая сложную методику расчета  $\xi$  из работы [6], учтём лишь то, что, согласно предположению, это – константа. Объем сухого полимера при свеллинге не меняется, поэтому из (39)–(42) следует:

$$\xi \sim \left( \frac{R}{R_0} \right)^{1-2\alpha} \quad (43)$$

Из (43) следует, что  $\xi$  является действительно константой только при  $\alpha = 0,5$ . Именно это значение было выбрано в работе [6] для модельных расчетов, что, в свою очередь, свидетельствует о следующем: модель заранее ограничена конкретным вариантом поведения ПЭ при свеллинге.

Для расчета осмотического давления на основе корректно выведенной формулы (45) авторы работы [6] использовали результаты точного решения задачи об электроосмотическом течении в цилиндрических каналах полимерной электролитной мембраны, приведенной в работе [57]. Следует отметить, что в работе [46] на основе того же самого решения получен также парадоксальный результат для значения коэффициента электроосмотического переноса воды, равного 22.

В настоящей работе более ясный и прозрачный, хотя и упрощенный подход к описанию давлений, связанных с электроосмосом, применяется по двум причинам:

1. Исходя из современных представлений о процессах свеллинга и сорбции воды ПЭ, нет никаких оснований сильно усложнять теоретические модели за счет рассмотрения деталей до конца не исследованных физико-химических процессов.

2. Данная модель не претендует на глобальное описание процессов свеллинга и сорбции воды ПЭ в любых допустимых условиях и ограничена условиями увлажнения ПЭ при контакте с насыщенным водяным паром и жидкой водой.

Для конкретных расчетов посредством описанной модели необходимо определить параметры пор ПЭ: средний радиус пор  $R_0$ , полная длина пор на единицу объема сухого полимера  $L_0$ , средняя плотность электрического заряда на стенках пор  $\sigma_0$ . Естественно, что перечисленные параметры зависят от температуры и свеллинга. Для определения неизвестных параметров делаются следующие предположения:

1. Так же, как и в работе [6] для пространственно масштабирования поверхностной плотности заря-

да кислотных групп пор  $\sigma$  используется следующая зависимость в виде степенного закона:

$$\sigma = \sigma_0 \left( \frac{R_0}{R} \right)^\alpha \quad (44)$$

где  $\alpha$  – константа,  $0 < \alpha < 1$ ,  $\alpha = 0$  соответствует варианту полной перестройки кислотных групп при свеллинге,  $\alpha = 1$  соответствует фиксированному положению кислотных групп при свеллинге;  $\sigma_0$ ,  $R_0$  – некоторые сравнительные значения плотности заряда и размера пор, соответствующие, например, равновесному состоянию ПЭ в контакте с насыщенным водяным паром.

2. Отношение полного заряда единицы объема сухого ПЭ к аналогичной сравнительной величине выражается следующим образом:

$$\sigma = \sigma_0 \left( \frac{R_{p0} L_0}{R_p L} \right)^\beta \quad (45)$$

где  $\beta$  – константа,  $0 < \beta < 1$ ,  $\beta = 0$  соответствует варианту постоянства плотности электрического заряда стенок пор при свеллинге,  $\beta = 1$  соответствует варианту постоянства полного электрического заряда стенок пор при свеллинге.

Параметры  $\alpha$  и  $\beta$  определяют изменение морфологии ПЭ при свеллинге, и без знания этих параметров невозможно определить характер свеллинга ПЭ при наличии дополнительных ранее не изученных компонентов внутреннего и внешнего давления.

Рассмотрим некоторый объем ПЭ с цилиндрическими порами радиуса  $R_p$ . При этом положим, что объем сухого ПЭ равен 1, а общая длина пор равна  $L$ . Тогда параметр свеллинга  $\eta$  может быть вычислен следующим образом:

$$\eta = \pi R_p^2 L \quad (46)$$

Из (46) следует, что

$$L = \frac{\eta}{\pi R_p^2} \quad (47)$$

Учитывая предположения (44)–(45), а также очевидное соотношение (47),

$$\frac{R_0}{R} = \left( \frac{\eta_0}{\eta} \right)^{\beta/\alpha + \beta} \quad (48)$$

Далее, из (44) и (48) следует зависимость плотности поверхностного заряда от параметра свеллинга:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \left( \frac{\eta_0}{\eta} \right)^{\alpha\beta / \alpha + \beta} \quad (49)$$

Наконец, с помощью соотношений (47) и (48) можно получить зависимость длины каналов от параметра свеллинга:

$$\frac{L}{L_0} = \left( \frac{\eta}{\eta_0} \right)^{\alpha - \beta / \alpha + \beta} \quad (50)$$

Общая длина пор при свеллинге не меняется при  $\alpha = \beta$ , растет с увеличением свеллинга при  $\alpha > \beta$  и падает при  $\alpha < \beta$ . Общая длина каналов – очень важная величина, которая определяет скорость переноса воды и газов через ПЭ. Анализ соответствующих экспериментальных данных по транспорту неконденсирующихся газов через ПЭ позволит более точно определить возможные пределы изменения неизвестных параметров  $\alpha$  и  $\beta$ .

### 3.5. Давление, создаваемое растворенным газом (водородом или кислородом)

Газы, которые генерируются в КС, на границе раздела «активный катализатор – ПЭ» (водород и кислород) заведомо находятся в виде раствора в воде в порах ПЭ. При этом растворенные в воде газы создают дополнительное давление  $P_g$ , которое, согласно соотношению (21), является составной частью полного давления жидкости в порах ПЭ  $P_l$ . Если концентрация растворенного в воде газа есть  $C_{gw}$ , то соответствующее значение  $P_g$  выражается, согласно закону Генри, следующим образом:

$$P_g = RTC_{gw}\Gamma_{gw}, \quad (51)$$

где  $\Gamma_{gw}$  – коэффициент растворимости Генри: в данной формулировке эта константа безразмерна, если концентрацию  $C_{gw}$  выражать в единицах [моль/м<sup>3</sup>].

Выделение газов в объеме обуславливает его избыточное давление (относительно давления газа снаружи), которое приводит к образованию пересыщенного раствора в порах ПЭ. При этом локально в каждой точке объема равновесие по давлениям соблюдается:

$$P_{ext} + P_{el} = P_{osmv} + P_l - P_{out}. \quad (52)$$

### 3.6. Внешнее давление

Наличие внешнего давления приводит к выдавливанию воды из ПЭ и в результате к уменьшению проводимости и транспортным свойствам ПЭ. С другой стороны, уменьшение внешнего давления приводит к вероятности утечек и, следовательно, его минимальное значение определяется технологией изготовления ячеек.

Непосредственно давление создается за счет сжатия резиновых прокладок наружными шпильками, которые стягивают концевые фланцы стека. Более совершенные системы кроме стандартных прокладок включают пружинные шайбы, надетые на шпильки, стягивающие концевые пластины электролизной ячейки или стека.

Свойства мембран, подверженных сжатию (constrains), рассматривались в немногочисленных работах, в основном чисто теоретически [49, 60]. Рассмотрение данного вопроса базировалось на моделях свеллинга и сорбции воды в ПЭ. В более ранней работе [60] применялся чисто формальный подход, основанный на химических потенциалах. При этом в качестве степени сжатия использовался параметр  $\chi$  (степень сжатия), который представлялся следующим образом:

$$\chi = \frac{V_f - V_{cont}}{V_f - V_0}, \quad (53)$$

где  $V_f$ ,  $V_{cont}$ ,  $V_0$  – объемы свободной, сжатой и сухой мембраны соответственно.

При этом в выражении для химического потенциала степень сжатия  $\chi$  учитывалась следующим образом:

$$\Delta\mu_0 = -EV_0 \ln \left( \frac{V_{cont}}{V_f} \right). \quad (54)$$

Указанный подход подразумевает, что изначально задается степень сжатия в пределах от свободного ( $V_{cont} = V_f$ ,  $\chi = 0$ ) до сухого ( $V_{cont} = V_0$ ,  $\chi = 1$ ) ПЭ. При этом такой подход предполагает, что, исходя из параметра  $\chi$ , с помощью модели получают внешнее давление, которое при заданной влажности мембраны обеспечивает заданную степень сжатия.

Тем не менее из результатов работы [49] следует:

1) снижение влагосодержания мембраны при контакте с насыщенным водяным паром и жидкой водой всего примерно на 20 % при изменении от  $\chi = 0$  до  $\chi = 1$ ;

2) снижение проводимости мембраны при контакте с насыщенным водяным паром и жидкой водой всего примерно на 30 % при изменении от  $\chi = 0$  до  $\chi = 1$ ;

3) снижение скорости транспорта воды через мембрану при контакте с насыщенным водяным паром и жидкой водой всего примерно на 30 % при изменении от  $\chi = 0$  до  $\chi = 1$ .

Немного позже для объяснения парадокса Шредера была разработана теория свеллинга и сорбции воды [38], которая уже в явном виде использовала упругие силы в ПЭ. На основе этой теории были проделаны аналогичные расчеты, результаты которых приведены в работе [60]. Однако в данной рабо-



те была задействована специфическая модельная система для расчетов, которая допускала свеллинг мембраны в X-Y плоскости при фиксировании ее в Z-направлении (толщина мембраны). Как известно, в составе электролизной или топливной ячеек ситуация обратная – мембрана фиксирована в X-Y плоскости и ограничено свободна в Z-направлении [62]. В работе [59] установлено, в частности, что заметное влияние внешнего давления начинается при  $P_{ext} \approx 10^5$  Па, а при  $P_{ext} \approx 10^7$  Па свеллинг мембраны практически отсутствует (указанные результаты получены для мембран, работающих в топливном элементе).

Рассматриваемая в настоящей работе модель свеллинга и сорбции воды в ПЭ учитывает внешнее давление наиболее просто в уравнении баланса давлений (18). При этом соответствующая составляющая в балансе давлений  $P_{ext}$  рассчитывается следующим образом:

$$P_{ext} = K_{ext}(\chi + \chi_0), \quad (55)$$

где  $K_{ext}$  – коэффициент пропорциональности в зависимости внешнего усилия от относительной деформации (определяется конкретной конструкцией);  $\chi$  – относительная деформация, связанная со свеллингом ПЭ;  $\chi_0$  – начальное значение деформации (задается при изготовлении ячейки для обеспечения герметичности).

Предполагается, что внешнее давление пропорционально относительной деформации, однако для резины это может быть не совсем верно, и выражение (55) может быть модернизировано. Кроме того, жесткость резины ( $K_{ext}$ ) может зависеть от температуры. Для того чтобы сделать характеристику сжатия линейной и не зависящей от температуры, применяют пружинные шайбы на стягивающих шпильках. При этом резину можно выбрать более эластичную, а соотношение (55) определяется свойствами пружинных шайб.

#### 4. Результаты и их обсуждение

В данном разделе описываются результаты анализа экспериментальных данных по электрическим и упругим свойствам ПЭ из открытых источников. На основе анализа определяются неизвестные параметры НПЭЭТ.

##### 4.1. Параметры для вычисления модуля Юнга

Для аппроксимации экспериментальных данных использовалась зависимость:

$$E(\chi) = E_0 \exp(-\alpha\chi), \quad (56)$$

где  $E(\chi)$  – модуль Юнга при заданном значении объемной доли воды в полимере;  $E_0$  – модуль Юнга для сухого полимера;  $\chi$  – объемная доля воды в полиме-

ре,  $\chi = \frac{\lambda_w}{\lambda_w + \lambda_m}$ ,  $\lambda_m = 30$ ;  $\alpha$  – константа, которая подбирается в процессе аппроксимации.

Для аппроксимации принимались во внимание данные по значению модуля Юнга, полученные в работе [39] методом ОЕН. Результаты измерений [39] были получены для различных температур (20 °С, 40 °С, 60 °С и 90 °С). Результаты аппроксимации приведены на рис. 1. Экспериментальные данные в исходном виде представляли собой зависимость модуля Юнга от относительной влажности. На рис. 1 эти данные пересчитаны как зависимость от относительного объема сорбированной воды с помощью изотермы сорбции воды для мембран типа Nafion®.

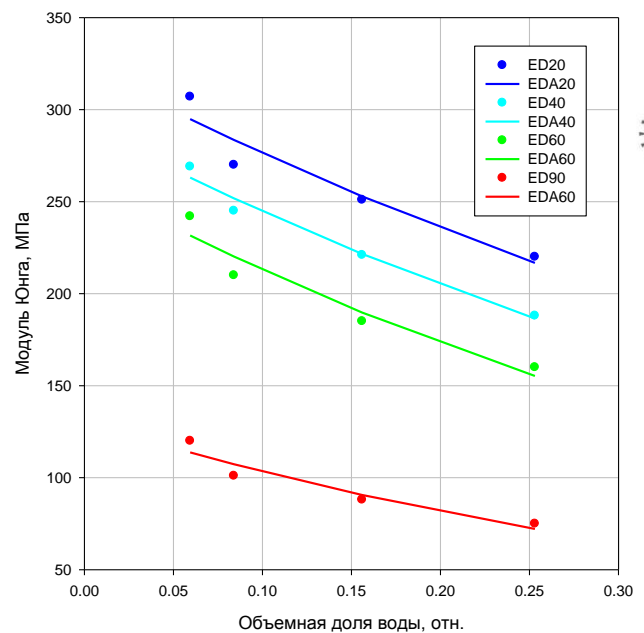


Рис. 1 – Зависимость модуля Юнга (E) от объемной доли воды в ПЭ ( $\chi$ ) при различных температурах. Аппроксимация экспериментальных данных зависимостью (56):

ED – экспериментальные данные; EDA – аппроксимация экспериментальных данных (цифры в обозначении графика – температура, °С)

Fig. 1 – Dependence of the Young's modulus (E) on a volume fraction of water in polymer electrolyte ( $\chi$ ) at various temperatures. Approximation of experimental data by dependence (56):

ED – experimental data; EDA – approximation of experimental data (numbers in the legend designate temperature, in °C)

Данные, приведенные на рис. 1, показывают вполне удовлетворительное совпадение экспериментальных данных с результатами расчета посредством аппроксимации (56) и с учетом обычной погрешности измерений модуля Юнга не лучше 10 %.

Параметр  $\alpha$  в формуле (56) зависит от температуры. Эта зависимость аппроксимирована следующим образом:

$$\alpha \approx 1,3631 + 0,0111t, \quad (57)$$



где  $t$  – температура ( $^{\circ}\text{C}$ ).

Для окончательного определения упругого давления при вычислении интеграла в (32) положим, что

$$\frac{1}{1+\chi} \approx e^{-\chi}. \quad (58)$$

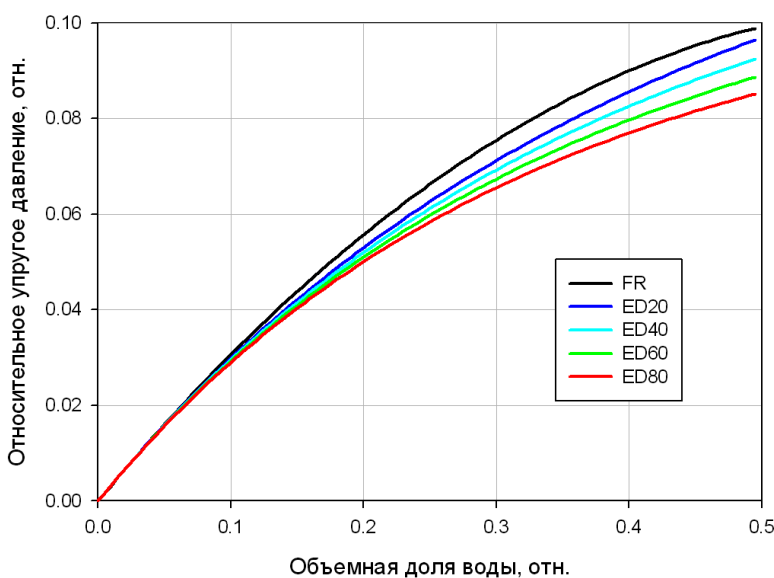
Точность аппроксимации (58) составляет менее 5 % при  $\chi < 0,5$ , тогда окончательно для упругого давления

$$P_{el}(\chi) \approx \frac{E_0}{2(1+\nu)(1+\alpha)} \left[ 1 - e^{-(1+\alpha)\chi} \right]. \quad (59)$$

Зависимость упругого давления в ПЭ от температуры проявляется через соответствующую зависимость от температуры модуля Юнга. Анализ экспериментальных данных, приведенных на рис. 1, показал, что при увеличении температуры с  $20^{\circ}\text{C}$  до  $60^{\circ}\text{C}$  значение модуля Юнга плавно падает, а при увеличении температуры до  $90^{\circ}\text{C}$  – падает более значительно. Для того чтобы определить эту зависимость, достаточно рассмотреть значения модуля Юнга для сухого полимера, полученные при аппроксимации экспериментальных данных [48] зависимостью (56).

Все экспериментальные зависимости модуля Юнга для сухого полимера от температуры хорошо аппроксимируются следующим образом:

$$\frac{E_0}{E_{00}} = \sqrt{1 - \frac{t}{t_{\max}}}, \quad (60)$$

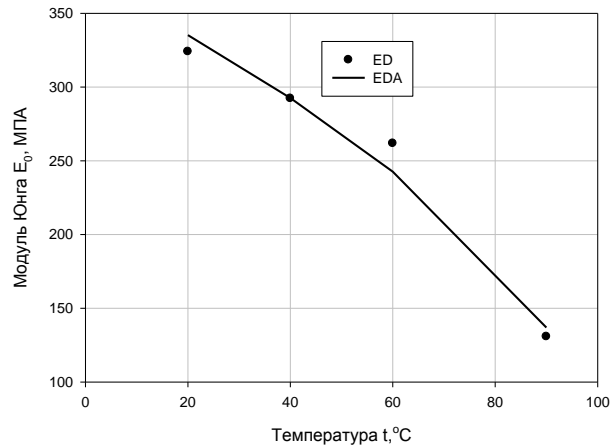


**Рис. 3** – Сравнение зависимостей относительного упругого давления в ПЭ от относительной объемной фракции воды, полученных с помощью модели Flory – Rehner (61) (FR) и рассчитанных по формуле (62) для различных температур (ED20, ED40, ED60, ED80)

**Fig. 3** – Comparison of the dependences of relative elastic pressure in polymer electrolyte on relative volume fraction of water received using of the Flory – Rehner model (61) (FR) and calculated by a formula (62) for various temperatures (ED20, ED40, ED60, ED80)

где  $E_{00} \approx 373$  МПа – значение модуля Юнга сухого полимера при  $t = 0^{\circ}\text{C}$ ;  $t_{\max} \approx 104^{\circ}\text{C}$ .

Результаты аппроксимации значений модуля Юнга для сухого полимера ( $E_0$ ) приведены на рис. 2 в виде зависимости от температуры.



**Рис. 2** – Зависимость значений модуля Юнга для сухого полимера  $E_0$  от температуры. Аппроксимация данных зависимостью (60): ED – экспериментальные данные; EDA – аппроксимация экспериментальных данных

**Fig. 2** – Dependence of the Young's modulus values for dry polymer  $E_0$  on temperature. Approximation of data by dependence (60): ED – experimental data; EDA – approximation of experimental data

На рис. 3 представлены графики зависимостей относительного упругого давления  $\left(\frac{P_{el}}{E_0}\right)$  от относительной объемной фракции воды  $\chi$ , рассчитанные посредством модели Flory – Rehner и аппроксимации (59), полученной из анализа экспериментальных данных.

Для расчетов с помощью модели Flory – Rehner использовалось соотношение:

$$\frac{P_{el}}{E_0} = \frac{1}{3} \left[ \Phi_p^{1/3} - \Phi_p^{7/3} \right] = \frac{1}{3} \left[ (1-\chi)^{1/3} - (1-\chi)^{7/3} \right]. \quad (61)$$

При расчетах с аппроксимацией использовалась формула:

$$\frac{P_{el}(\chi)}{E_0} \approx \frac{1}{3(1+\alpha)} \left[ 1 - e^{-(1+\alpha)\chi} \right]. \quad (62)$$

На базе анализа зависимостей, приведенных на рис. 3, можно сделать следующие выводы:

1. Модель Flory – Rehner, основанная на предположении об изотропической в плоскости деформации стенок полимера в пределах 10 % точности, соответствует экспериментальным данным, полученным в работе [48] при объемной доле воды в ПЭ  $\chi < 0,4$  ( $\lambda < 22$ ).

2. Относительное упругое давление ПЭ слабо зависит от температуры при  $\chi < 0,4$ ; при увеличении объемной доли воды такая зависимость может стать более существенной.

#### 4.2. Вычисление параметров пор ПЭ

Без учета внешнего давления и при отсутствии внутренних источников газа можно получить условие равновесия:

$$P_{el} = P_{osmv} + P_l - P_{out} = P_{osmv} + P_{osms} + P_{caps}, \quad (63)$$

где  $P_{el}$  – упругое давление;  $P_{osmv}$  – объемное осмотическое давление (рассчитывается по формуле

$P_{osmv} = \frac{\sigma_0^2}{2\varepsilon\varepsilon_0}$ );  $P_{osms}$  – осмотическое давление, обусловленное наличием границы полимера (рассчитывается по формуле  $P_{osms} = -\frac{RT}{F} \frac{2\sigma_0}{R_p}$ );  $P_{caps}$  – капиллярное давление, обусловленное наличием раздела фаз на внешней границе полимера (рассчитывается по формуле  $P_{caps} = \frac{2\gamma \cos \theta_c}{R_p}$ );  $P_l - P_{out} = P_{caps} + P_{osms}$  –

давление жидкой воды, которое обусловлено наличием сил на поверхности ПЭ (капиллярные и электроосмотические).

Попытаемся определить зависимость конкретных размеров пор и плотности поверхностного заряда от параметров  $\alpha$  и  $\beta$ , определяющих изменение морфологии ПЭ при свеллинге. Для расчетов учтём два состояния ПЭ, близких к условиям, в которых функционируют компоненты ЭЭ, содержащие полимеры:

1) ПЭ в контакте с насыщенным водяным паром ( $\lambda = 14, \chi = 0,318, \eta = 0,466$ );

2) ПЭ в контакте с жидкой водой ( $\lambda = 22, \chi = 0,423, \eta = 0,733$ ).

Параметр набухания  $\eta$  и относительный объем пор  $\chi$  связаны между собой через соотношение:

$$\eta = \frac{\chi}{1-\chi}.$$

Необходимо определить следующие параметры ПЭ в заданных условиях:

–  $\sigma$  – поверхностная плотность заряда в порах ПЭ;

– радиус цилиндрических пор при фиксированном значении свеллинга ПЭ.

С этой целью для двух значений концентрации воды в ПЭ в заданных условиях:  $\lambda = 14, \chi = 0,318, \eta = 0,466$  и  $\lambda = 22, \chi = 0,423, \eta = 0,733$ , – подбирались значения поверхностной плотности заряда и радиус цилиндрических пор при фиксированном значении свеллинга ПЭ (например, при  $\lambda = 14, \chi = 0,318, \eta = 0,466$ ). Подбор осуществлялся таким образом, чтобы выполнялось соотношение, которое получено при разработке настоящей модели без допущения при разрабатке давления газа и внешнего давления.

$$P_{el} = P_{osmv} + P_l = P_{osmv} + P_{osms} + P_{caps} = \frac{\sigma_0^2}{2\varepsilon\varepsilon_0} + \frac{RT}{F} \frac{2\sigma_0}{R_p} + \frac{2\gamma}{R_p} \cos \theta_c. \quad (64)$$

В итоге для определения неизвестных параметров получаем систему из двух трансцендентных уравнений:

$$\begin{cases} E_{el} \chi_0 = \frac{\sigma_0^2}{2\varepsilon\varepsilon_0} + \frac{RT}{F} \frac{2\sigma_0}{R_{p0}} + \frac{2\gamma}{R_{p0}} \cos \theta_c; \\ E_{el} \chi_1 = \frac{\sigma_1^2}{2\varepsilon\varepsilon_0} + \frac{RT}{F} \frac{2\sigma_1}{R_{p1}}, \end{cases} \quad (65)$$

где  $\chi_0 = 0,318, \eta_0 = 0,466$  – относительный объем пор при контакте с насыщенным паром;  $\chi_1 = 0,423, \eta_1 = 0,733$  – относительный объем пор при контакте с жидкой водой.

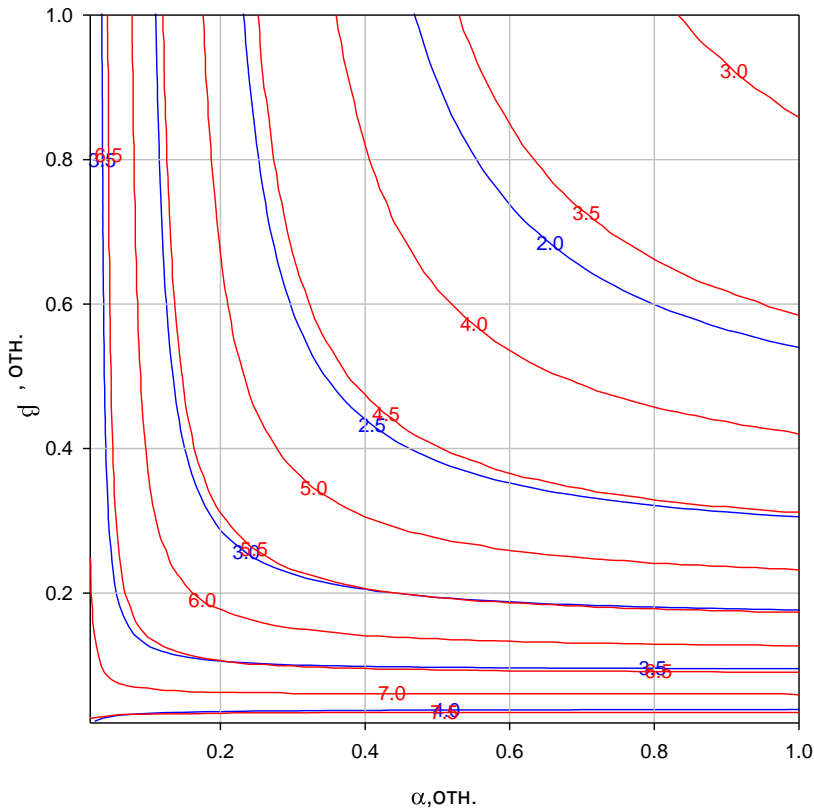
Везде для величин, относящихся к параметрам ПЭ, индекс «0» относится к сравнительным значениям. Величины с индексом «1» связаны со сравнительными значениями формулами:

$$\frac{R_0}{R} = \left( \frac{\eta_0}{\eta} \right)^{\beta/\alpha+\beta}, \quad \frac{\sigma}{\sigma_0} = \left( \frac{\eta_0}{\eta} \right)^{\alpha\beta/\alpha+\beta}. \quad (66)$$

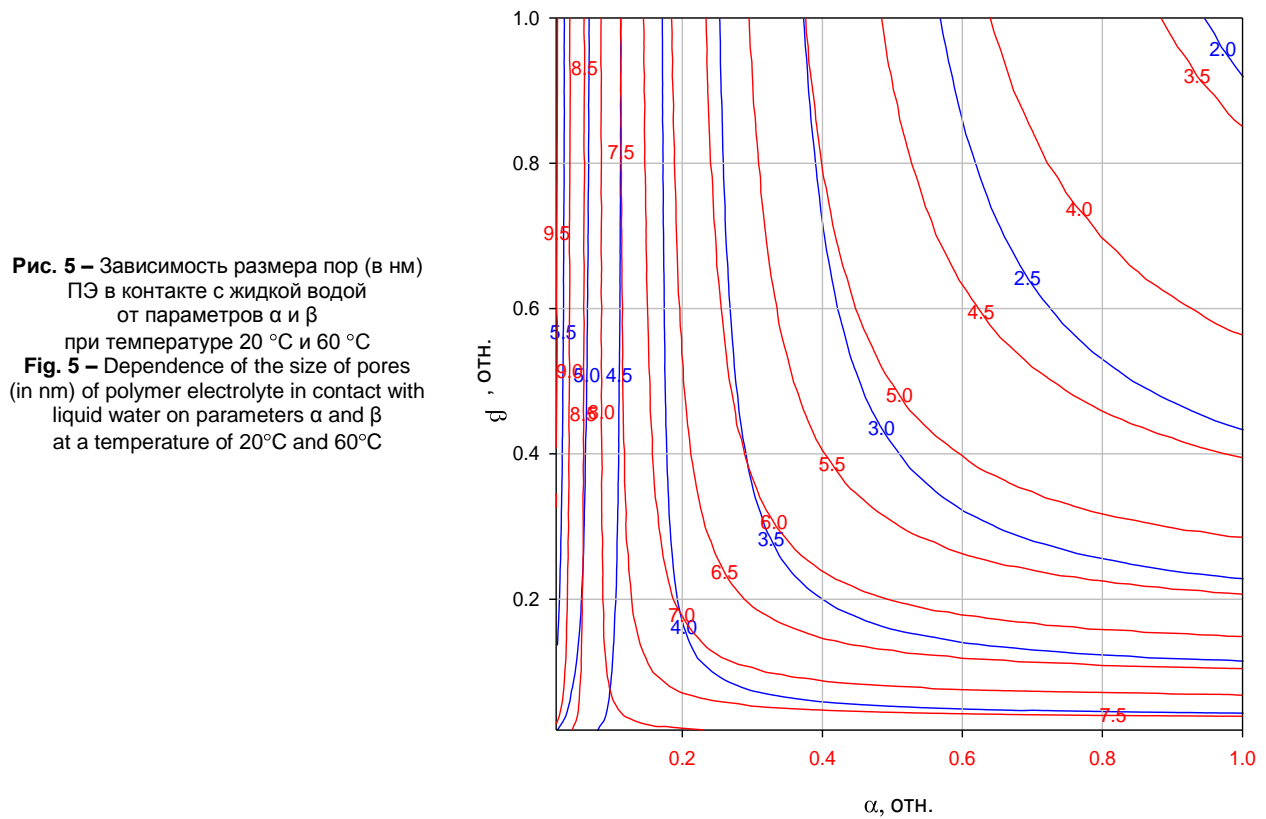
Результаты решения системы уравнений (65) приведены на рис. 4–9 в виде зависимостей размера пор ПЭ в контакте с насыщенным водяным паром  $R_{p0}$  (рис. 4 и 6) и с жидкой водой  $R_{p1}$  (рис. 5 и 7), относительной средней длины пор  $L/L_0$  (рис. 8) от



параметров  $\alpha$  и  $\beta$  при температурах 20 °С и 60 °С и температуры для ПЭ в контакте с насыщенным плотностью поверхностного заряда стенок пор  $\sigma_0$  от водяным паром (рис. 9).

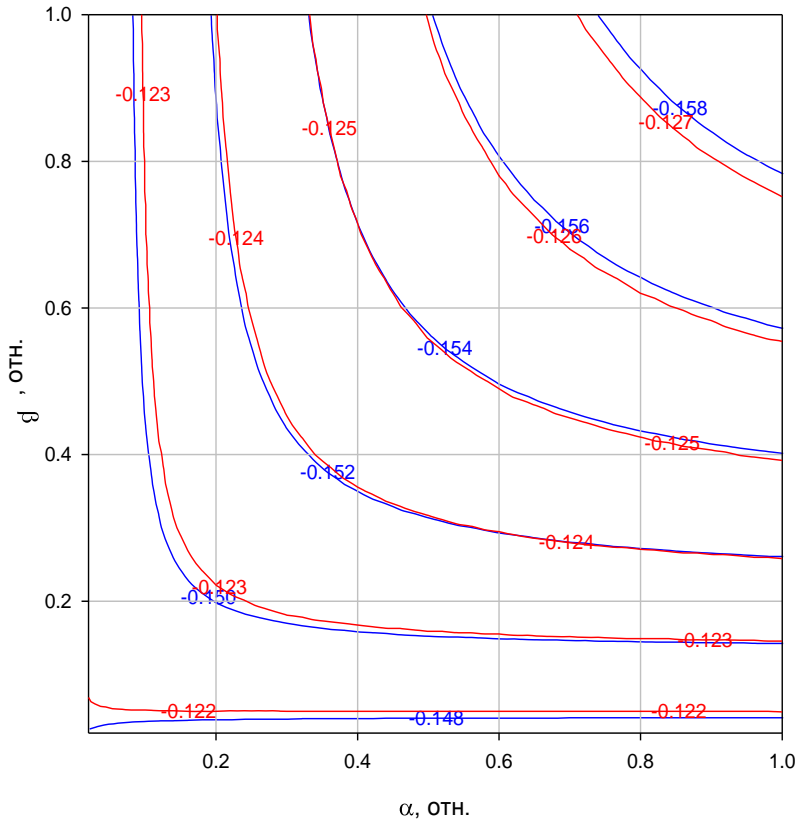


**Рис. 4** – Зависимость размера пор (в нм) ПЭ в контакте с насыщенным водяным паром от параметров  $\alpha$  и  $\beta$  при температуре 20 °С (синие линии) и 60 °С (красные линии)  
**Fig. 4** – Dependence of the size of pores (in nm) of polymer electrolyte in contact with saturated water vapor on parameters  $\alpha$  and  $\beta$  at a temperature of 20°C (blue lines) and 60°C (red lines)



**Рис. 5** – Зависимость размера пор (в нм) ПЭ в контакте с жидкой водой от параметров  $\alpha$  и  $\beta$  при температуре 20 °С и 60 °С  
**Fig. 5** – Dependence of the size of pores (in nm) of polymer electrolyte in contact with liquid water on parameters  $\alpha$  and  $\beta$  at a temperature of 20°C and 60°C





**Рис. 6** – Зависимость плотности заряда на стенках пор ПЭ в контакте с насыщенным водяным паром от параметров  $\alpha$  и  $\beta$  при температуре 20 °С и 60 °С  
**Fig. 6** – Dependence of density of a charge on walls of pores of polymer electrolyte in contact with saturated water vapor on parameters  $\alpha$  and  $\beta$  at a temperature of 20°C and 60°C

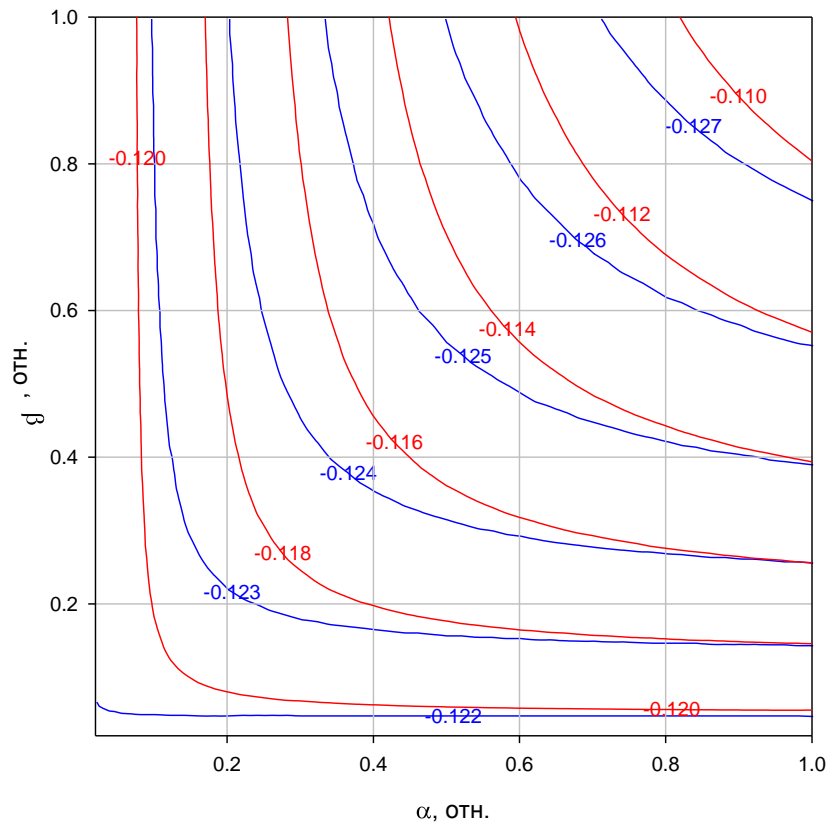


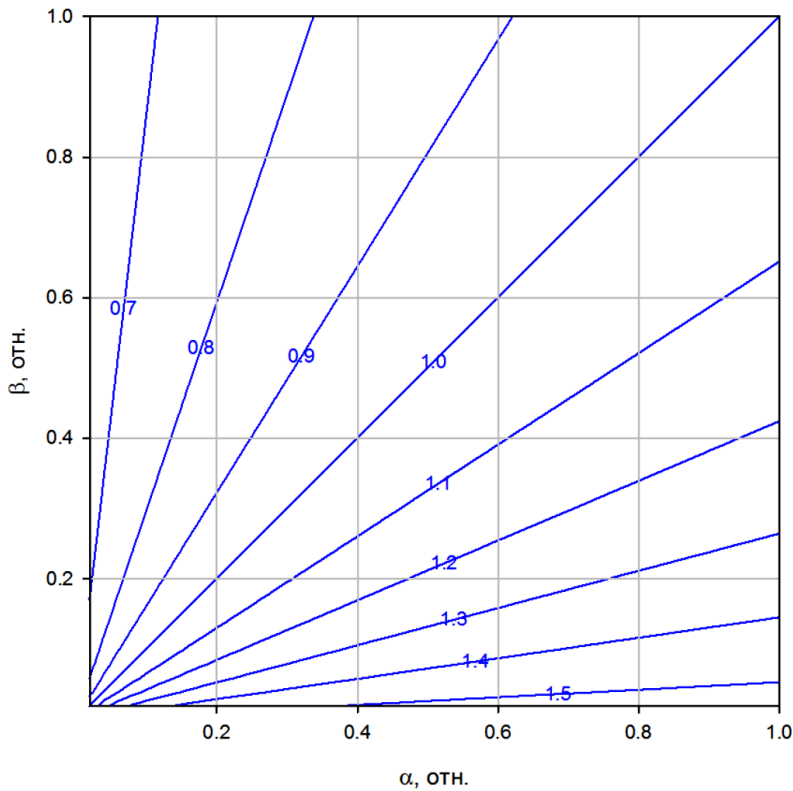
International Publishing House for scientific periodicals "Space"



Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

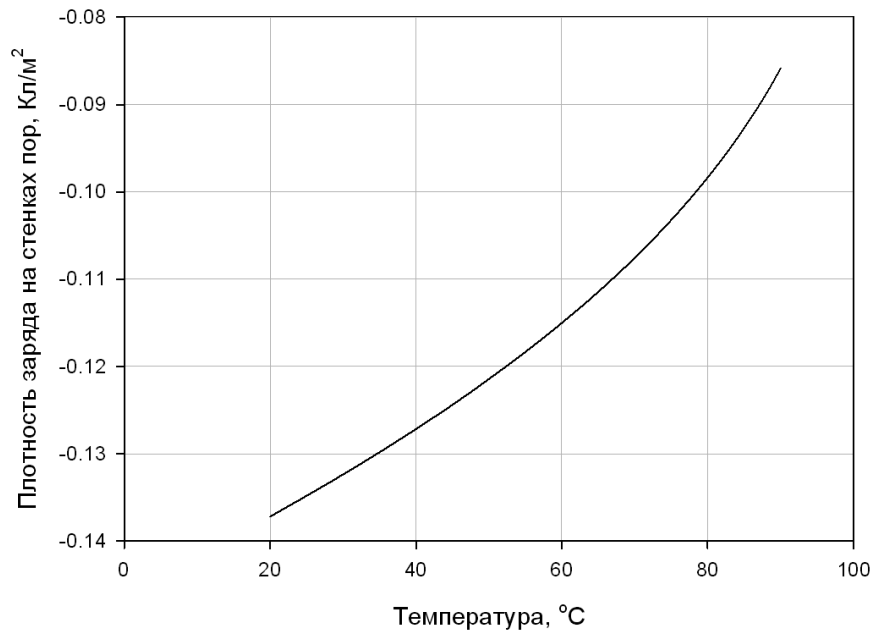
**Рис. 7** – Зависимость плотности заряда на стенках пор ПЭ в контакте с жидкой водой от параметров  $\alpha$  и  $\beta$  при температуре 20 °С и 60 °С  
**Fig. 7** – Dependence of density of a charge on walls of pores of polymer electrolyte in contact with liquid water on parameters  $\alpha$  and  $\beta$  at a temperature of 20°C and 60°C





**Рис. 8** – Зависимость относительной средней длины пор  $L/L_0$  ПЭ от параметров  $\alpha$  и  $\beta$   
**Fig. 8** – Dependence of relative average length of pores  $L/L_0$  of polymer electrolyte on parameters  $\alpha$  and  $\beta$

**Рис. 9** – Зависимость плотности поверхностного заряда в порах электролита от температуры  
**Fig. 9** – Dependence of density of a surface charge in an electrolyte pores on temperature



Анализ зависимостей, приведенных на рис. 4–9, показал следующее:

1. В пределах  $0 < \alpha < 1$  и  $0 < \beta < 1$  размер пор в контакте с насыщенным водяным паром изменяется в диапазоне от 1,5 нм до 3,5 нм, в контакте с жидкой водой – в диапазоне от 3 нм до 7 нм.
2. Повышение температуры от 20 °С до 60 °С приводит к увеличению радиуса пор более чем в 2 раза при контакте с водой или насыщенным водяным

паром. Влияние температуры объясняется существенным падением модуля Юнга при повышении температуры. При этом силы, которым противодействуют силы упругости, зависят от температуры значительно слабее. Тем не менее при повышении температуры относительный рост размера пор при переходе от контакта с насыщенным водяным паром к контакту с жидкой водой становится меньше. Это объясняется тем, что параметр свеллинга при кон-



также с жидкой водой практически не зависит от температуры, а параметр свеллинга при контакте с насыщенным водяным паром увеличивается с повышением температуры.

3. Плотность зарядов на стенках пор слабо зависит от значения параметров  $0 < \alpha < 1$  и  $0 < \beta < 1$ , влияние температуры значительно сильнее. При повышении температуры с 20 °С до 30 °С плотность заряда падает на 30 %. Вполне вероятно, что в этом случае распределение зарядов на поверхности стенок пор размывается в сторону объема полимера.

4. Относительное значение длины каналов на единицу объема сухого полимера не зависит от температуры. Практически это значение зависит только от разности  $(\alpha - \beta)$ . Причем, при  $\alpha > \beta$  с увеличением параметра свеллинга длина каналов увеличивается, а при  $\alpha < \beta$  – длина каналов уменьшается. Следует отметить, что длина каналов оказывает определяющее влияние на коэффициенты переноса газов через ПЭ. По этой причине анализ соответствующих экспериментальных данных при различных температурах и параметрах свеллинга позволит провести выбор для значений неизвестных параметров  $\alpha$  и  $\beta$ .

Для предварительного определения реальных значений параметров  $\alpha$  и  $\beta$  примем во внимание 2 простых соображения:

1. Рассмотрим уравнение баланса давлений (64). При небольших увлажнениях  $P_{el} \rightarrow 0$ . Отношение объемной и поверхностной составляющей электро-

$$\left| \frac{P_{osms}}{P_{osmv}} \right| \approx \left| \frac{RT}{F} \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\sigma_0 R_p} \right| \approx 0,03$$

(при  $R_p = 2$  нм;  $T = 300$  К;  $\sigma_0 = -0,15$  Кл/м<sup>2</sup>), поэтому поверхностной частью электроосмотического давления можно пренебречь. Тогда  $\frac{\sigma_0^2}{2\varepsilon\varepsilon_0} + \frac{2\gamma}{R_p} \cos \theta_c \approx 0$ , и с помощью соотношений (48) и (50) получим окончательно  $\alpha = \frac{1}{2}$ .

2. В работе авторов [63], посвященной транспорту водорода и кислорода в ПЭ, на основе анализа экспериментальных данных показано, что эффективная длина каналов не зависит от свеллинга. Отсюда следует, что в соотношении (49)  $\alpha = \beta$ .

Таким образом, окончательно получаем:

$$\alpha = \beta = \frac{1}{2}.$$

Дополнительная возможность определения параметров  $\alpha$  и  $\beta$  – это анализ данных морфологических измерений структуры ПЭ, сделанных при различных температурах и параметрах свеллинга.

Таким образом, вместо зависимостей (48) и (49) можно получить:

$$\frac{R_p}{R_{p0}} = \left( \frac{\eta}{\eta_0} \right)^{1/2}; \quad (67)$$

$$\frac{\sigma_0}{\sigma_{00}} = \left( \frac{\eta_0}{\eta} \right)^{1/4}.$$

Существенным обстоятельством является экспериментально установленный факт независимости свеллинга ПЭ при контакте с водой от температуры, тогда с помощью уравнения баланса давлений в этих условиях можно получить:

$$E_{el} \chi_1 = \frac{\sigma_1^2}{2\varepsilon\varepsilon_0} + \frac{RT}{F} \frac{2\sigma_1}{R_{p1}}. \quad (68)$$

Далее, используя соотношение (68) как уравнение для определения  $\sigma_1$  и зависимости упругого давления от температуры (60) и (62), можно рассчитать плотность поверхностного заряда в порах электролита как функцию температуры. Данная зависимость была представлена на рис. 9.

#### 4.3. Характер диффузионно-конвективных потоков в каталитических слоях электролизного элемента

Нарушение равновесия проявляется в наличии градиента давления газа, что вызывает направленный в сторону наименьшего давления (на внешнюю границу) диффузионный поток газа. Кроме того, избыточное давление газа может стать причиной увеличения свеллинга ПЭ, но этого не происходит, так как увеличенный объем пор нечем заполнить мгновенно. В связи с этим избыточное давление газа в первый момент компенсируется понижением давления жидкой воды в соответствии с уравнением (65). Вместе с тем потребление воды в электрохимической реакции (анод), а также ее потребление (анод) или выделение (катод) за счет градиента электроосмотического потока определяет изменение объема пор и давления  $P_l$ . Таким образом, возникает конвективный поток воды, обусловленный наличием градиента давления жидкости  $P_l$ .

В итоге выделение газа в объеме ПЭ вызывает образование отрицательного градиента давления газа по направлению к наружной поверхности и положительного (катод) либо отрицательного (анод) градиента давления воды в том же направлении. Градиенты давления стимулируют образование диффузионно-конвективных потоков газа и воды, направленных навстречу друг другу (анодный КС) или попутных (катодный КС).

Отметим еще одно важное обстоятельство. Поскольку при выделении газа  $P_g$  растет, а  $P_w$  падает, возможна ситуация, когда непосредственно в порах ПЭ образуется газовая фаза. Для этого разность давления газа и давления жидкой воды должна превы-

суть сумму капиллярного давления в порах и удвоенное электроосмотическое давление, связанное с межфазной границей. Другими словами, для образования газовой фазы в порах ПЭ необходимо выполнить условие:

$$2P_{osms} + P_{cap} \leq P_g - P_l. \quad (69)$$

На практике образование новой фазы требует большого количества газа, поскольку объемная концентрация газа в пузырьках намного выше концентрации газа в жидкой фазе (более чем на порядок), поэтому при наличии газовой фазы неравенство (66) практически является равенством. Наличие газовой фазы в порах ПЭ может существенно увеличить скорость диффузии газов.

### 5. Заключение

В рамках данной статьи описана разработанная теоретическая модель транспорта реагента и продуктов электрохимической реакции в электролизном элементе на основе полимерной электролитической мембраны. Модель основана на неравновесной порозлектроэластичной теории полимерного электролита, модифицированной применительно к условиям электролиза воды, и позволяет понять механизмы физико-химических процессов в электрокаталитических слоях и мембране. Сделан вывод о необходимости использования моделей сорбции воды и свеллинга полимерного электролита. Рассмотрено базовое уравнение баланса давлений классической равновесной порозлектроэластичной теории для полимерного электролита. На основе экспериментальных данных, доступных в открытых источниках, проанализированы свойства и особенности упругих сил в полимерном электролите, уточнены зависимости упругих сил в полимерном электролите от свеллинга и температуры. С учетом существующих экспериментальных данных по проницаемости газов в полимерном электролите и характера свеллинга полимерного электролита при контакте с жидкой водой получены параметры неравновесной порозлектроэластичной теории применительно к условиям электролиза воды.

Модель может быть использована для проведения оптимизационных расчетов структуры и состава компонентов мембранно-электродного блока, режимов его работы и конструкции электролизных модулей с целью:

- увеличения энергетической эффективности с учетом процессов кроссовера водорода и кислорода;
- уменьшения концентрации водорода в электролизном кислороде для повышения водородной безопасности.

Особенности процессов переноса воды и неконденсирующихся газов в ПЭ в рамках разработанной модели будут рассмотрены в отдельной статье.

### Благодарность

Работа проведена в ходе выполнения проекта № 16.7113.2017/6.7 в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации в сфере научной деятельности, а также при поддержке Департамента по науке и технологиям Южно-Африканской Республики в рамках программы HySA KP5.

### Acknowledgement

This work was executed within the framework of government task of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the field of scientific activities (project No. 16.7113.2017/6.7) and with support of the DST of South Africa HySA KP5 Program.

### Список литературы

- [1] Dincer, I. Smart energy solutions with hydrogen options / I. Dincer, C. Acar // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – Vol. 43. – Iss. 18. – P. 8579–8599.
- [2] Bessarabov D., Wang H., Li H., Zhao N. (Eds): PEM Electrolysis for Hydrogen Production: Principles and Applications. CRC Press., 2015. ISBN-10: 1482252295.
- [3] Doucet, G. Hydrogen-based PEM auxiliary power unit / G. Doucet [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. 2009. – Vol. 34. – Iss. 11. – P. 4983–4989.
- [4] Grigor'ev, S.A. Electrolysis of Water in a System with a Solid Polymer Electrolyte at Elevated Pressure / S.A. Grigor'ev [et al.] // Russian J. of Electrochemistry. – 2001. – Vol. 37. – No 8. P. 819–822.
- [5] Grigoriev, S.A. Failure of PEM water electrolysis cells: Case study involving anode dissolution and membrane thinning / Grigor'ev [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – Vol. 39. – Iss. 35. – P. 20440–20446.
- [6] Eikerling, M.H. Poro-electroelastic theory of water sorption and swelling in polymer electrolyte membranes / M.H. Eikerling, P. Berg. // Soft Matter. – 2011. – Vol. 7. – P. 5976–5990.
- [7] Olivier, P. Low-temperature electrolysis system modelling: A review / P. Olivier, C. Bourasseau, Pr. Belkacem Bouamama // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017. – Vol. 78. – P. 280–300.
- [8] Lafmejani, S.S. VOF modelling of gase-liquid flow in PEM water electrolysis cell micro-channels / S.S. Lafmejani, A.Ch. Olesen, S.K. Kær // International journal of hydrogen energy. – 2017. – Vol 42. – P. 16333–16344.
- [9] Ojong, E.T. Development of an experimentally validated semi-empirical fully-coupled performance model of a PEM electrolysis cell with a 3-D structured porous transport layer / E.T. Ojong [et al.] // International journal of hydrogen energy. – 2017. – Vol. 42. – P. 25831–25847.
- [10] Aubras, F. Two-dimensional model of low-pressure PEM electrolyser: Two-phase flow regime, electrochemical modelling and experimental validation / F.



Aubras [et al.] // International journal of hydrogen energy. – 2017. – Vol. 42. – P. 26203–26216.

[11] Nouri-Khorasani, A. Model of oxygen bubbles and performance impact in the porous transport layer of PEM water electrolysis cells / A. Nouri-Khorasani [et al.] // International journal of hydrogen energy. – 2017. – Vol. 42. – P. 28665–28680.

[12] Grigoriev, S.A. Mathematical modeling of high-pressure PEM water electrolysis / S.A. Grigoriev [et al.] // Journal of Applied Electrochemistry. – 2010. – Vol. 40. – Iss. 5. – P. 921–932.

[13] Tijani, A.S. Simulation Analysis of the Effect of Temperature and Exchange Current Density on Power and Hydrogen Production of (PEM) Electrolyzer / A.S. Tijani, M.A. Haiyoon // Applied Mechanics and Materials. – 2014. – Vol. 660. – P. 411–415.

[14] Nie, J. A Photoelectrochemical Model of Proton Exchange Water Electrolysis for Hydrogen Production / J. Nie [et al.] // Journal of Heat Transfer. – 2008. – Vol. 130. – P. 042409–1.

[15] Laoun, B. Electrochemical Aided Model to Study Solid Polymer Electrolyte Water Electrolysis / B. Laoun [et al.] // Revue des Energies Renouvelables. – 2008. – Vol. 11. – No. 2. – P. 267–276.

[16] Choia, P. A simple model for solid polymer electrolyte (SPE) water electrolysis / P. Choia, D.G. Bessarabov, R. Datta // Solid State Ionics. – 2004. – Vol. 175. – P. 535–539.

[17] Marangio, F. Theoretical model and experimental analysis of a high pressure PEM water electrolyser for hydrogen production / F. Marangio, M. Santarelli, M. Cali // International journal of hydrogen energy. – 2009. – Vol. 34. – P. 1143–1158.

[18] Ni, M. Electrochemistry Modeling of Proton Exchange Membrane (PEM) Water Electrolysis for Hydrogen Production / M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung // WHEC 16 / 13–16 June 2006 – Lyon France.

[19] Tijani, A.S. Simulation Analysis of the Effect of Temperature and Exchange Current Density on Power and Hydrogen Production of (PEM) Electrolyzer / A.S. Tijani, M.A. Haiyoon // Applied Mechanics and Materials. – 2014. – Vol. 660. – P. 411–415.

[20] Laoun, B. Theoretical Investigation on Solid Polymer Electrolyte Water Electrolysis / B. Laoun, B. Mahmah, L. Serir // WIH2 2007 19–21 March 2007–Ghardaïa, Algérie.

[21] Zhang, H. Efficiency Calculation and Configuration Design of a PEM Electrolyzer System for Hydrogen Production / H. Zhang [et al.] // Int. J. Electrochem. Sci. 2012. – Vol. 7. – P. 4143–4157.

[22] Tijani, A.S. Numerical Modeling the Effect of Operating Variables on Faraday Efficiency in PEM Electrolyzer: 3rd International Conference on System-integrated Intelligence: New Challenges for Product and Production Engineering, SysInt 2016 / A.S. Tijani, A.H. Abdol Rahim // Procedia Technology. – 2016. – Vol. 26. – P. 419–427.

[23] Nieminen, J. Comparative performance analysis of PEM and solid oxide steam electrolyzers / J.

Nieminen, I. Dincer, G. Naterer // Int. J. Hydrogen Energy. – 2010. – Vol. 35. – P. 10842.

[24] Ay, M. Exergetic performance analysis of PEM fuel cell / M. Ay, A. Midilli, I. Dincer // Int. J. Energy Res. – 2006. – Vol. 30. – Iss. 5. – P. 307–21.

[25] Lewinski, K.A. NSTF Advances for PEM Electrolysis - the Effect of Alloying on Activity of NSTF Electrolyzer Catalysts and Performance of NSTF Based PEM Electrolyzers / K.A. Lewinski, D. van der Vliet, S.M. Luopa // ECS Trans. – 2015. – Vol. 69(17). – P. 893–917.

[26] Millet, P. Cell failure mechanisms in PEM water electrolyzers / P. Millet [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2012. – Vol. 37. – Iss. 22. – P. 17478–17487.

[27] Bessarabov, D. (Invited) Membranes with Recombination Catalyst for Hydrogen Crossover Reduction: Water Electrolysis / D. Bessarabov // ECS Trans. – 2018. – Vol. 85. – Iss. 11. – P. 17–25.

[28] Bessarabov, D. Gas Crossover Mitigation in PEM Water Electrolysis: Hydrogen Cross-over Benchmark Study of 3M's Ir-NSTF Based Electrolysis Catalyst-Coated Membranes / D. Bessarabov [et al.] // ECS Trans. – 2016. – Vol. 75(14). – P. 1165–1173; doi:10.1149/07514.1165ecst

[29] Bessarabov, D. Gas Permeability of Proton Exchange Membranes / D. Bessarabov. – Chapter 21. in: PEM Fuel Cell Diagnostic Tools, Editor(s): Haijiang Wang, National Research Council Canada, Vancouver, Canada; Xiao-Zi Yuan, National Research Council Canada, Vancouver, Canada; Hui Li, National Research Council Canada, Vancouver, Canada, CRC Press, 2011, P. 443–473; ISBN: 9781439839195.

[30] Kundu, S. Fingerprint of automotive fuel cell cathode catalyst degradation: Pt band in PEMs / S. Kundu [et al.] // Membrane Technology. – 2009. – Vol. 10. – P. 7–10.

[31] Oberlin, R. Gas permeation through an SPE membrane during electrolysis / R. Oberlin, S. Stucki, H.J. Christen // 33rd ISE-Meeting, Lyon, France. – P. 434–436.

[32] Schalenbach, M. Pressurized PEM water electrolysis: Efficiency and gas crossover / M. Schalenbach [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2013. – Vol. 38. – P. 14921–14933.

[33] Ito, H. Properties of Nafion® membranes under PEM water electrolysis conditions / H. Ito [et al.] // International journal of hydrogen energy. – 2011. – Vol. 36. – P. 10527–10540.

[34] Grigoriev, S.A. High-pressure PEM water electrolysis and corresponding safety issues / S.A. Grigoriev [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – Vol. 36. – Iss. 3. – P. 2721–2728.

[35] Ito, H. Cross-permeation and consumption of hydrogen during proton exchange membrane electrolysis / H. Ito [et al.] // International journal of hydrogen energy. – 2016. – Vol. 41. – P. 20439–20446.

[36] Durst, J. Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Carbon Supported Pt, Ir, Rh, and Pd



- Electrocatalysts in Acidic Media / J. Durst [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2015. – Vol. 162(1). – P. F190–F203.
- [37] Schalenbach, M. Gas Permeation through Nafion®. Part 1: Measurements / M. Schalenbach [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2015. – Vol. 119. – 25145–25155.
- [38] Choi, P. Sorption in Proton-Exchange Membranes. An Explanation of Schroeder's Paradox / P. Choi, R. Datta // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2003. – Vol. 150. – Iss. 12. – P. E601–E607
- [39] Choi, P. Consideration of Thermodynamic, Transport, and Mechanical Properties in the Design of Polymer Electrolyte Membranes for Higher Temperature Fuel Cell Operation / P. Choi [et al.] // *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. – 2006. – Vol. 44. – Iss. 16. – P. 2183–2200.
- [40] Futerko, P. Thermodynamics of Water Vapor Uptake in Perfluorosulfonic Acid Membranes / P. Futerko, I-M. Hsing // *Journal of the Electrochemical Society*. 1999. – Vol. 146. – Iss. 6. – P. 2049–2053.
- [41] Choi, P. Thermodynamics and Proton Transport in Nafion®. I. Membrane Swelling, Sorption, and Ion-Exchange Equilibrium / P. Choi, N.H. Jalani, R. Datta // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2005. – Vol. 152 – Iss. 3. – P. E84–E89.
- [42] Onishi, L.M. Water-Nafion® Equilibria. Absence of Schroeder's Paradox / L.M. Onishi, J.M. Prausnitz, J. Newman // *J. Phys. Chem. B*. – 2007. – Vol. 111. – P. 10166–10173
- [43] Freger, V. Hydration of Ionomers and Schroeder's Paradox in Nafion® // V. Freger // *J. Phys. Chem. B*. – 2009. – Vol. 113. – P. 24–36.
- [44] Hinatsu, J.T. Water Uptake of Perfluorosulfonic Acid Membranes from Liquid Water and Water Vapor / J.T. Hinatsu, M. Mizuhata, H. Takenaka // *J. Electrochem. Soc.* – 1994. – Vol. 141. – No. 6. – P. 1493–1498
- [45] Flory, P.J. Principles of Polymer Chemistry / P.J. Flory. – Cornell University Press, Ithaca, 1953.
- [46] Jalani, N.H. TEOM: A novel technique for investigating sorption in proton-exchange membranes / N.H. Jalani, P. Choi, R. Datta // *Journal of Membrane Science*. – 2005. – Vol. 254. – P. 31–38.
- [47] Divisek, J. Study of Capillary Porous Structure and Sorption Properties of Nafion® Proton Exchange Membranes Swollen in Water / J. Divisek [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 1998. – Vol. 145. – Iss. 8. – P. 2677–2683.
- [48] Tang, Ya. An experimental investigation of humidity and temperature effects on the mechanical properties of perfluorosulfonic acid membrane / Ya. Tang [et al.] // *Materials Science and Engineering A*. – 2006. – Vol. 425. – P. 297–304.
- [49] Weber, A.Z. A Theoretical Study of Membrane Constraint in Polymer-Electrolyte Fuel Cells / A.Z. Weber, J. Newman // *American Institute of Chemical Engineers AIChE Journal*. – 2004. – Vol. 50. – No. 12. – P. 3215–3226.
- [50] Schroeder, P.V. Über Erstarrungs- und Quellungserscheinungen von Gelatine / P.V. Schroeder // *Z. Phys. Chem.* – 1903. – Vol. 45. – P. 75.
- [51] Freger V. Elastic energy in microscopically phase-separated swollen polymer networks / V. Freger // *Polymer*. – 2002. – Vol. 43. – Iss. 1. – P. 71–76.
- [52] Elfring, G.J. Thermodynamics of pore wetting and swelling in Nafion® / G.J. Elfring, H. Struchtrup // *J. Membr. Sci.* – 2008. – Vol. 315. – P. 125.
- [53] Jalani, N.H. Optomechanical characterization of proton-exchange membrane fuel cells / N.H. Jalani [et al.] // *Proc. SPIE*. – 2004. – Vol. 5532. – P. 316–325.
- [54] Satterfield, M.B. Viscoelastic properties of Nafion® at elevated temperature and humidity / M.B. Satterfield, J.B. Benziger // *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. – 2008. – Vol. 47. – P. 11–24.
- [55] Paddison, S. High-frequency dielectric studies of hydrated Nafion® / S. Paddison, D.W. Reagor, T.A. Zawodzinski // *J. Electroanal. Chem.* – 1998. – Vol. 459. – P. 91–97.
- [56] Roldughina, V.I. On the Schroeder Paradox for Ion-Exchange Polymers / V.I. Roldughina, L.V. Karpenko-Jereb // *Colloid Journal*. – 2016. – Vol. 78. – No. 6. – P. 795–799.
- [57] Berg, P. Exact solution of an electro-osmotic flow problem in a cylindrical channel of polymer electrolyte membranes / P. Berg, K.Ladipo // *Proc. R. Soc. A*. – 2009. – Vol. 465. – P. 2663–2679.
- [58] Zawodzinski, T.A. The contact angle between water and the surface of perfluorosulphonic acid membranes / T.A. Zawodzinski [et al.] // *J. Appl. Electrochem.* – 1993. – Vol. 23. – P. 86–88.
- [59] Gibbs, J.W. On the Equilibrium of Heterogeneous Substances / J.W. Gibbs. – in Bumstead, H.A.; Van Nameeds, R.G., *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs*, 1, Woodbridge, CT: Ox Bow Press, 2002. – P. 55–354.
- [60] Nazarov, I. The Impact of Membrane Constraint on PEM Fuel Cell Water Management / I. Nazarov, K. Promislow // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2007. – Vol. 154. – Iss. 7. – P. B623–B630.
- [61] Baranov, I.E. Transfer processes in PEM fuel cell: Influence of electrode structure / I.E. Baranov [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2006. – Vol. 31. – Iss. 2. – P. 203–210.
- [62] Frensch, S.H. Model-supported characterization of a PEM water electrolysis cell for the effect of compression / S.H. Frensch // *Electrochimica Acta*. – 2018. – Vol. 263. – P. 228–236.
- [63] Калинников, А.А. Модель транспорта в полимерном электролите на основе неравновесной порозлектроэластичной теории / А.А. Калинников, С.А.



Григорьев, Д.Г. Бессарабов // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). – 2018 (в редакции).

### References

[1] Dincer I., Acar C. Smart energy solutions with hydrogen options. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018;43(18):8579–8599.

[2] Bessarabov D., Wang H., Li H., Zhao N. (Eds) PEM Electrolysis for Hydrogen Production: Principles and Applications. CRC Press, 2015, 389 pages, ISBN: 978-1-4822-5229-3.

[3] Doucet G., Etiévant C., Puyenchet C., Grigoriev S., Millet P. Hydrogen-based PEM auxiliary power unit. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009;34(11):4983–4989.

[4] Grigor'ev S.A., Khaliullin M.M., Kuleshov N.V., Fateev V.N. Electrolysis of Water in a System with a Solid Polymer Electrolyte at Elevated Pressure. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2001;37(8):819–822.

[5] Grigoriev S.A., Dzhus K.A., Bessarabov D.G., Millet P. Failure of PEM water electrolysis cells: Case study involving anode dissolution and membrane thinning. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014;39(35):20440–20446.

[6] Eikerling M.H., Berg P. Poroelastic theory of water sorption and swelling in polymer electrolyte membranes. *Soft Matter*, 2011;7:5976–5990.

[7] Olivier P., Bourasseau C., Bouamama Pr.B. Low-temperature electrolysis system modelling: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017;78:280–300.

[8] Lafmejani S.S., Olesen A.C., Kær S.K. VOF modelling of gas-liquid flow in PEM water electrolysis cell micro-channels. *International journal of hydrogen energy*, 2017;42:16333–16344.

[9] Ojong E.T., Tai Hong Kwan J., Nouri-Khorasani A., Bonakdarpour A., Wilkinson D.P., Smolinka T. Development of an experimentally validated semi-empirical fully-coupled performance model of a PEM electrolysis cell with a 3-D structured porous transport layer. *International journal of hydrogen energy*, 2017;42:25831–25847.

[10] Aubras F., Deseure J., Kadjo J.-J.A., Dedigama I., Majasan J., Grondin-Perez B., Chabriat J.-P., Brett D.J.L. Two-dimensional model of low-pressure PEM electrolyser: Two-phase flow regime, electrochemical modelling and experimental validation. *International journal of hydrogen energy*, 2017;42:26203–26216.

[11] Nouri-Khorasani A., Ojong E.O., Smolinka T., Wilkinson D.P. Model of oxygen bubbles and performance impact in the porous transport layer of PEM water electrolysis cells. *International journal of hydrogen energy*, 2017;42:28665–28680.

[12] Grigoriev S.A., Kalinnikov A.A., Millet P., Poremsky V.I., Fateev V.N. Mathematical modeling of

high-pressure PEM water electrolysis, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2010;40(5):921–932.

[13] Tijani A.S., Haiyoon M.A. Simulation Analysis of the Effect of Temperature and Exchange Current Density on Power and Hydrogen Production of (PEM) Electrolyzer. *Applied Mechanics and Materials*, 2014;660:411–415.

[14] Yitung N., Chen J., Boehm R.F., Katukota S. A Photoelectrochemical Model of Proton Exchange Water Electrolysis for Hydrogen Production. *Journal of Heat Transfer*, 2008;130:042409–1.

[15] Laoun B., Belhamel M., Naceur W., Serir L. Electrochemical Aided Model to Study Solid Polymer Electrolyte Water Electrolysis. *Revue des Energies Renouvelables*, 2008;11(2):267–276.

[16] Choia P., Bessarabov D.G., Datta R. A simple model for solid polymer electrolyte (SPE) water electrolysis. *Solid State Ionics*, 2004;175:535–539.

[17] Marangio F., Santarelli M., Cali M. Theoretical model and experimental analysis of a high pressure PEM water electrolyser for hydrogen production. *International journal of hydrogen energy*, 2009;3(4):1143–1158.

[18] Ni M., Leung M.K.H., Leung D.Y.C. Electrochemistry Modeling of Proton Exchange Membrane (PEM) Water Electrolysis for Hydrogen Production, *WHEC 16 / 13–16 June 2006 – Lyon France*.

[19] Tijani A.S., Haiyoon M.A. Simulation Analysis of the Effect of Temperature and Exchange Current Density on Power and Hydrogen Production of (PEM) Electrolyzer. *Applied Mechanics and Materials*, 2014;660:411–415.

[20] Laoun B., Mahmah B., Serir L. Theoretical Investigation on Solid Polymer Electrolyte Water Electrolysis. *WIH2 2007*, 19–21 March 2007 – Ghardaïa, Algérie.

[21] Zhang H., Su S., Lin G., Chen J. Efficiency Calculation and Configuration Design of a PEM Electrolyzer System for Hydrogen Production, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012;7:4143–4157.

[22] Tijani A.S., Abdol Rahim A.H. Numerical Modeling the Effect of Operating Variables on Faraday Efficiency in PEM Electrolyzer. *3rd International Conference on System-integrated Intelligence: New Challenges for Product and Production Engineering, SysInt 2016 Procedia Technology*, 2016;26:419–427.

[23] Nieminen J., Dincer I., Naterer G. Comparative performance analysis of PEM and solid oxide steam electrolyzers. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010;35:10842.

[24] Ay M., Midilli A., Dincer I. Exergetic performance analysis of PEM fuel cell. *Int. J. Energy Res.*, 2006;30(5):307–321.

[25] Lewinski K.A., Vliet D., Luopa M. NSTF Advances for PEM Electrolysis - the Effect of Alloying on Activity of NSTF Electrolyzer Catalysts and Performance of NSTF Based PEM Electrolyzers. *ECS Trans.*, 2015;69(17):893–917.

[26] Millet P., Ranjbari A., de Guglielmo F., Grigoriev S.A., Auprêtre F. Cell failure mechanisms in





PEM water electrolyzers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012;37(22)17478–17487.

[27] Bessarabov D. (Invited) Membranes with Recombination Catalyst for Hydrogen Crossover Reduction: Water Electrolysis. *ECS Trans.*, 2018;85(11)17–25.

[28] Bessarabov D., Kruger A., Luopa S.M., Park J., Molnar A.A., Lewinski K.A. Gas Crossover Mitigation in PEM Water Electrolysis: Hydrogen Cross-over Benchmark Study of 3M's Ir-NSTF Based Electrolysis Catalyst-Coated Membranes. *ECS Trans.*, 2016;75(14)1165–1173.

[29] Bessarabov D. Gas Permeability of Proton Exchange Membranes, Chapter 21, in: PEM Fuel Cell Diagnostic Tools, Editor(s): Wang H., National Research Council Canada, Vancouver, Canada; Yuan X.-Z., National Research Council Canada, Vancouver, Canada; Li H., National Research Council Canada, Vancouver, Canada, CRC Press, 2011, 443–473, ISBN: 9781439839195, Pages: 443–473.

[30] Kundu S., Cimenti M., Lee S., Bessarabov, D. Fingerprint of automotive fuel cell cathode catalyst degradation: Pt band in PEMs. *Membrane Technology*, 2009(10):7–10.

[31] R. Oberlin, S. Stucki and H. J. Christen, Gas permeation through an SPE membrane during electrolysis. 33rd ISE-Meeting, Lyon, France; p. 434–436.

[32] Schalenbach M., Carmo M., Fritz D.L., Mergel J., Stolten D. Pressurized PEM water electrolysis: Efficiency and gas crossover. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013;38:14921–14933.

[33] Ito H., Maeda T., Nakano A., Takenaka H. Properties of Nafion® membranes under PEM water electrolysis conditions. *International journal of hydrogen energy*, 2011;36:10527–10540.

[34] Grigoriev S.A., Poremskiy V.I., Korobtsev S.V., Fateev V.N., Aupretre F., Millet P. High-pressure PEM water electrolysis and corresponding safety issues. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011;36(3)2721–2728.

[35] Ito H., Miyazaki N., Ishida M., Nakano A. Cross-permeation and consumption of hydrogen during proton exchange membrane electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016;41:20439–20446.

[36] Durst J., Simon C., Hasche F., Gasteiger H.A. Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Carbon Supported Pt, Ir, Rh, and Pd Electrocatalysts in Acidic Media. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015;162(1):F190–F203.

[37] Schalenbach M., Hoefner T., Paciok P., Carmo M., Lueke W., Stolten D. Gas Permeation through Nafion®. Part 1: Measurements. *J. Phys. Chem. C*, 2015;119:25145–25155.

[38] Choi P., Datta R. Sorption in Proton-Exchange Membranes. An Explanation of Schroeder's Paradox, *Journal of the Electrochemical Society*, 2003;150(12):E601–E607.

[39] Choi P., Jalani N.H., Thampan T., Datta R. Consideration of Thermodynamic, Transport, and Mechan-

ical Properties in the Design of Polymer Electrolyte Membranes for Higher Temperature Fuel Cell Operation. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2006;44(16):2183–2200.

[40] Futerko P., Hsing I-M. Thermodynamics of Water Vapor Uptake in Perfluorosulfonic Acid Membranes. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999;146(6):2049–2053.

[41] Choi P., Jalani N.H., Datta R. Thermodynamics and Proton Transport in Nafion®. I. Membrane Swelling, Sorption, and Ion-Exchange Equilibrium. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005;152(3):E84–E89.

[42] Onishi L.M., Prausnitz J.M., Newman J. Water-Nafion® Equilibria. Absence of Schroeder's Paradox. *J. Phys. Chem. B*, 2007;111:10166–10173.

[43] Freger V. Hydration of Ionomers and Schroeder's Paradox in Nafion®. *J. Phys. Chem. B*, 2009;113:24–36.

[44] Hinatsu J.T., Mizuhata M., Takenaka H. Water Uptake of Perfluorosulfonic Acid Membranes from Liquid Water and Water Vapor. *J. Electrochem. Soc.*, 1994;141(6):1493–1498.

[45] Flory. P.J. Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press, Ithaca, 1953.

[46] Jalani N.H., Choi P., Datta R. TEOM: A novel technique for investigating sorption in proton-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 2005;254:31–38.

[47] Divisek J., Eikerling M., Mazin V., Schmitz H., Stimming U., Volkovich Yu. M. Study of Capillary Porous Structure and Sorption Properties of Nafion® Proton Exchange Membranes Swollen in Water. *J. Electrochem. Soc.*, 1998;145(8):2677–2683.

[48] Tang Y., Karlsson A.M., Santare M.H., Gilbert M., Cleghorn S., Johnson W.B. An experimental investigation of humidity and temperature effects on the mechanical properties of perfluorosulfonic acid membrane. *Materials Science and Engineering A*, 2006;425:297–304.

[49] Weber A.Z., Newman J. A Theoretical Study of Membrane Constraint in Polymer-Electrolyte Fuel Cells. *American Institute of Chemical Engineers AIChE Journal*, 2004;50(12):3215–3226.

[50] Schroeder P.V. Über Erstarrungs- und Quellungserscheinungen von Gelatine. *Z. Phys. Chem.*, 1903;45:75–117.

[51] Freger V. Elastic energy in microscopically phase-separated swollen polymer networks. *Polymer*, 2002;43(1):71–76.

[52] Elfring G.J., Struchtrup H. Thermodynamics of pore wetting and swelling in Nafion®. *J. Membr. Sci.*, 2008;315(1–2):125–132.



[53] Jalani N.H., Mizar S.P., Choi P., Furlong C., Datta R. Optomechanical characterization of proton-exchange membrane fuel cells. *Proc. SPIE*, 2004; 5532:316–325.

[54] Satterfield M.B., Benziger, J.B. Viscoelastic properties of Nafion® at elevated temperature and humidity. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2008;47:11–24.

[55] Paddison S., Reagor D.W., Zawodzinski T.A. High-frequency dielectric studies of hydrated Nafion®. *J. Electroanal. Chem.*, 1998;459:91–97.

[56] Roldughina V.I., Karpenko-Jereb L.V. On the Schroeder Paradox for Ion-Exchange Polymers. *Colloid Journal*, 2016;78(6):795–799.

[57] Berg P., Kehinde Ladipo Exact solution of an electro-osmotic flow problem in a cylindrical channel of polymer electrolyte membranes. *Proc. R. Soc. A*, 2009;465:2663–2679.

[58] Zawodzinski T.A., Gottesfeld S., Shoichet S., McCarthy T.J. The contact angle between water and the surface of perfluorosulphonic acid membranes. *J. Appl. Electrochem.*, 1993;23:86–88.

[59] Gibbs J.W. On the Equilibrium of Heterogeneous Substances, in Bumstead, H.A.; Van Nameeds, R.G., *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs*, 1, Woodbridge, CT: Ox Bow Press, 2002; p. 55–354.

[60] Nazarov I., Promislow K. The Impact of Membrane Constraint on PEM Fuel Cell Water Management. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007;154(7):B623–B630.

[61] Baranov I.E., Grigoriev S.A., Ylitalo D., Fateev V.N., Nikolaev I.I. Transfer processes in PEM fuel cell: Influence of electrode structure. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006;31(2):203–210.

[62] Frensch S.H., Olesen A.C., Araya S.S., Kær S.K. Model-supported characterization of a PEM water electrolysis cell for the effect of compression. *Electrochimica Acta*, 2018;263:228–236.

[63] Kalinnikov A.A., Grigoriev S.A., Bessarabov D.G. Model of transport in a polymer electrolyte on the basis of a nonequilibrium poroelectroelastic theory (Model transporta v polimernom elektrolite na osnove neravnovesnoi poroelektroelastichnoi teorii). *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJAE)*, 2018, in print (in Russ.).

Транслитерация по BSI



Пятая конференция

**«ТЯЖЕЛЫЕ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ТЕПЛОНОСИТЕЛИ  
В ЯДЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ» (ТЖМТ – 2018)**

08–10 октября 2018 г.

г. Обнинск, Калужской обл.,  
Российская Федерация



Организатор:

Акционерное общество  
Государственный научный центр  
Российской Федерации –  
Физико-энергетический институт  
имени А.И. Лейпунского

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ПРОГРАММА КОНФЕРЕНЦИИ ВКЛЮЧАЕТ ОБСУЖДЕНИЕ СЛЕДУЮЩИХ ВОПРОСОВ:

- Состояние и перспективы развития реакторов с теплоносителями свинец-висмут и свинец. Концепции инновационных быстрых реакторов с ТЖМТ.
- Ускорительно-управляемые системы с использованием ТЖМТ.
- Результаты НИОКР (технология теплоносителя, коррозия конструкционных материалов, тепломассоперенос и др.) по обоснованию использования ТЖМТ в ядерных технологиях.
- Обращение с ОЯТ ядерных установок с ТЖМТ.
- Использование ТЖМТ в смежных отраслях экономики.

МЕСТО ПРОВЕДЕНИЯ КОНФЕРЕНЦИИ

г. Обнинск Калужской области, Пионерский проезд, 23  
санаторий-профилакторий АО ГНЦ РФ – ФЭИ им. А.И. Лейпунского.

[www.ippe.ru/liquid-coolant-technologies-seminar](http://www.ippe.ru/liquid-coolant-technologies-seminar)