

Программа 3.4.1. Теплофизические основы создания новых технологий для водородной энергетики (координатор акад. В. Е. Накоряков)

В Институте теплофизики им. С. С. Кутаедала разработана нелинейная одномерная изотермическая модель топливного элемента на полимерных мембранах (ТЭПМ), впервые дающая правильный порядок предельной плотности тока.

Совершенствование и разработка современных конструкций ТЭПМ в настоящее время проходит этап создания полноценных компьютерных кодов, основанных на численном решении системы гидродинамических, электрокинетических уравнений и уравнений тепло-массообмена для давления, скорости, потенциала, плотности тока, концентраций реагентов и т. д. в трехмерной модели ТЭПМ для всех областей топливного элемента: полимерной мембраны, кинетических слоев, газо- и вододиффузионных областей пористых электродов и пр. Здесь две трудности. Во-первых, несовершенство самих существующих математических моделей ТЭПМ, во-вторых, невозможность задания сопряженных граничных условий на промежуточных границах, транслируемых последовательно из одной области в другую, вынуждающая пользоваться хотя бы приближенными аналитическими либо эмпирическими зависимостями между переменными. В частности, на границе мембрана—пористый электрод требуется локальная вольт-амперная характеристика (ВАХ), т. е. связь между плотностью тока, концентрациями реагентов и потенциалами. Во всех известных моделях для этого использовалось линейное решение Тафеля, справедливое только в области очень малых плотностей тока. Впервые локальная ВАХ топливного элемента, т. е. зависимость между напряжением и током на выходе топливного элемента, была найдена на основе нелинейного аналитического решения предложенной одномерной изотермической модели ТЭПМ, учитывающей капиллярные силы и приводящей к частичному запираанию водой газодиффузионных каналов катода. Найденная ВАХ учитывает активационные потери, вызы-

вающие поляризацию электродов, омические потери в мембране и электродах и транспортные потери, связанные с конечной скоростью диффузии реагентов, в первую очередь кислорода. Найденная ВАХ совпадает с эмпирической (рис. 15) и дает аналитические выражения для четырех из шести эмпирических констант, причем для предельного тока и тока обмена их значения отличаются от известных линейных решений на 1—2 порядка.

В том же Институте установлено, что в твердом нанокластере воды, содержащем от сотен до тысяч молекул, происходит спонтанная поляризация молекулярных диполей и формируется значительный суммарный дипольный момент.

Наблюдаемое в молекулярно-пучковых экспериментах anomalно высокое сечение прилипания медленного электрона к кластеру воды $(\text{H}_2\text{O})_n > 50$ объясняется захватом электрона дальнедействующим полем перманентного электрического дипольного момента кластера. Из абсолютных величин сечений захвата оце-

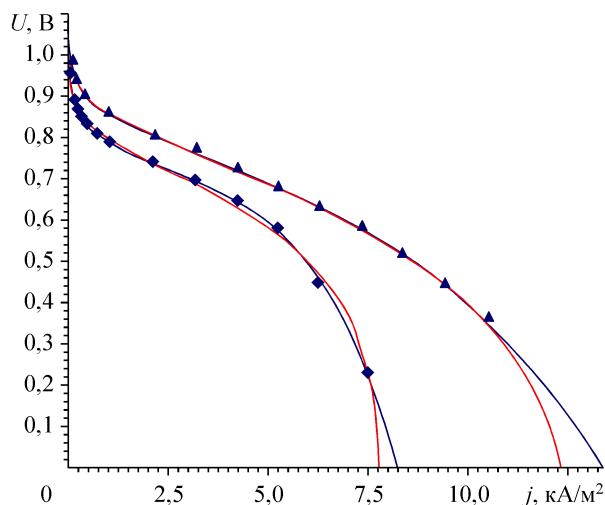


Рис. 15. Сравнение расчета ВАХ ТЭ по разработанной модели (красные линии) с экспериментальными данными (символы и аппроксимирующие синие линии). Левая зависимость — для перепада давления 1 атм., правая — 5 атм.

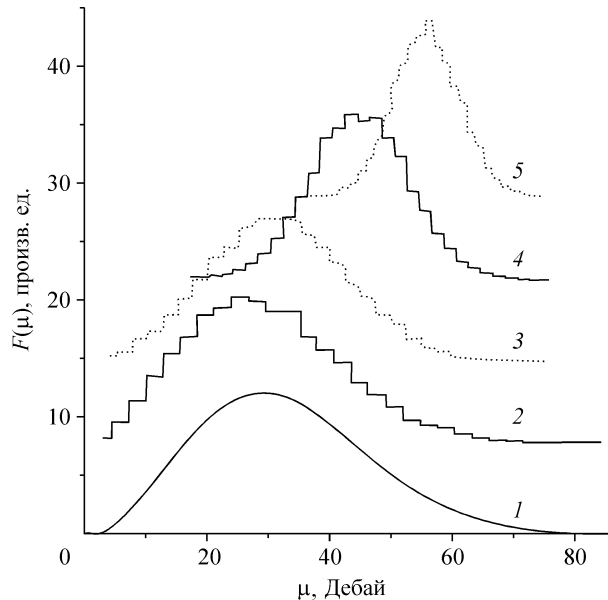


Рис. 16. Распределение дипольных моментов групп молекул в кристаллическом кластере $(\text{H}_2\text{O})_{1000}$. Цифрами показано распределение моментов 250 молекул при протонно-неупорядоченной структуре (1); на поверхности кластера (2); на внешней оболочке (3); на внутренней оболочке (4); в ядре кластера (5).

нен дипольный момент кластера в зависимости от размера n . Полученные значения существенно превышают случайный дипольный мо-

мент при протонно-неупорядоченной структуре кластера и свидетельствуют в пользу спонтанной поляризации (ферроэлектрического упорядочения ориентаций) дипольных моментов молекул, связанных в кластер. Методом классической молекулярной динамики выполнено моделирование кластера $(\text{H}_2\text{O})_{1000}$ при 180 К. Обнаружено, что стабильными конфигурациями являются структуры с твердым кристаллическим или аморфным ядром, окруженным жидкоподобной оболочкой. Для обеих структур выявлено ферроэлектрическое упорядочивание молекул ядра кластера, в результате чего среднее значение суммарного дипольного момента этой группы молекул более чем в 2 раза превышает величину момента при протонно-неупорядоченной структуре (рис. 16).

Величина дипольного момента кластера воды определяет физико-химическую активность кластера в атмосфере Земли, электроразрядных лазерах с адиабатическим охлаждением активной среды и других газовых средах. Исследование спонтанной поляризации молекул воды в наноразмерном кластере позволяет глубже понять механизм формирования протонно-упорядоченных структур при фазовых переходах между кристаллическими структурами водных льдов.