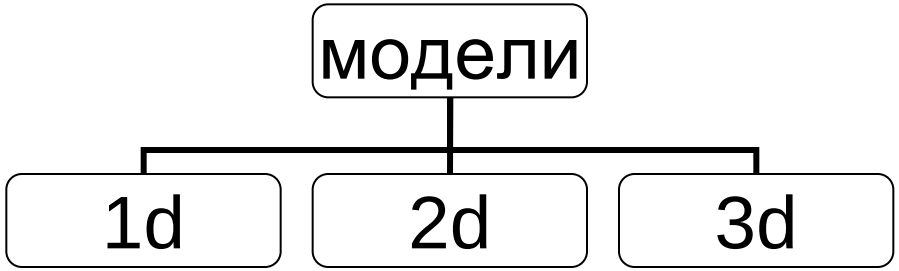
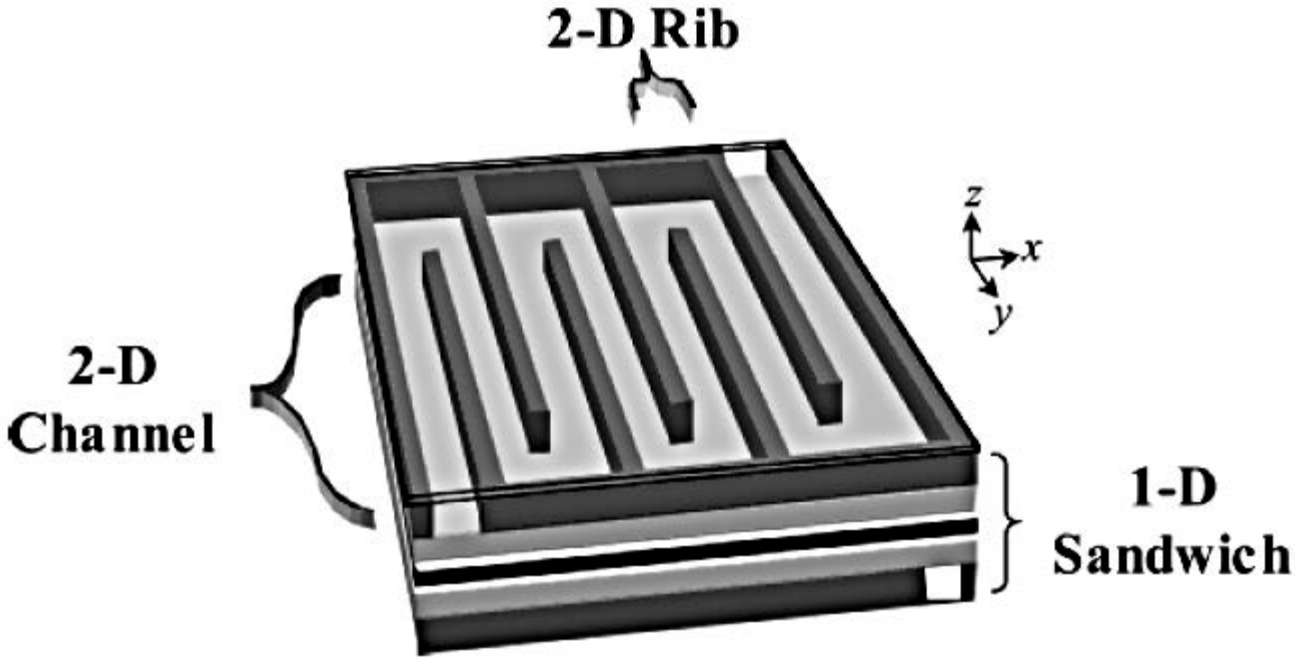
Компьютрное моделирование мембрано-электродных блоков

Предпосылки

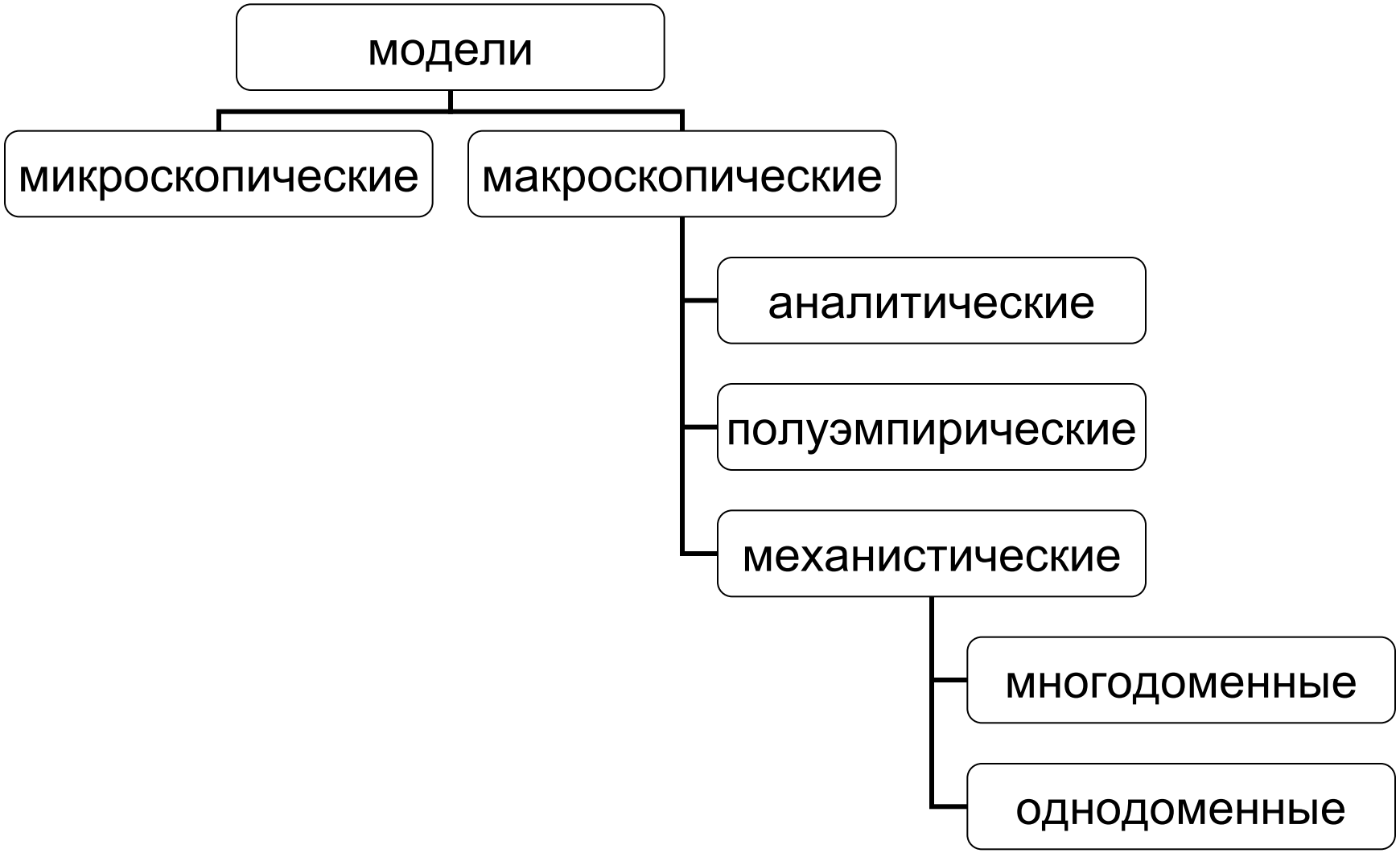
- Нет полного понимания явлений, происходящих в топливном элементе
- Эксперименты проводить дорого и долго
- Эксперименты можно проводить только для существующих конструкций, что-то новое, перед тем, как строить, выгоднее промоделировать

Классификация моделей





Классификация моделей



Аналитические модели

- Множество упрощающих допущений
- Апроксимируется поляризационная кривая
- Могут предсказывать water management
- Применимы и для изтермического, и для неизотермического ТЭ
- Не дают точной картины процессов переноса в ТЭ
- Применимы только для простых конструкций
- Полезны, если требуется сделать быстрые расчеты для простых систем

Полуэмперические модели

- Теоретические дифференциальные и алгебраические уравнения + эмпирические соотношения (там, где сложно моделировать или неясна теория)
- Можно определить почти все
- Модель работает в очень узкой области условий.
- Такие модели полезны для предсказания параметров существующих конструкций
- Бесполезны в других условиях и для новых конструкиций
- Эмпирические зависимости не дают адекватного понимания процессов в ТЭ

Механистические модели

- Наиболее популярны
- Позволяют полностью описать ТЭ
  - Поляризационные потери
  - Управление водой
  - Управление теплом
  - Кинетика CO
  - Использование катализатора
  - Геометрия полей течения газа
- ТЭ полностью описывается при помощи дифференциальных и алгебраических уравнений
- Многодоменные и однодоменные

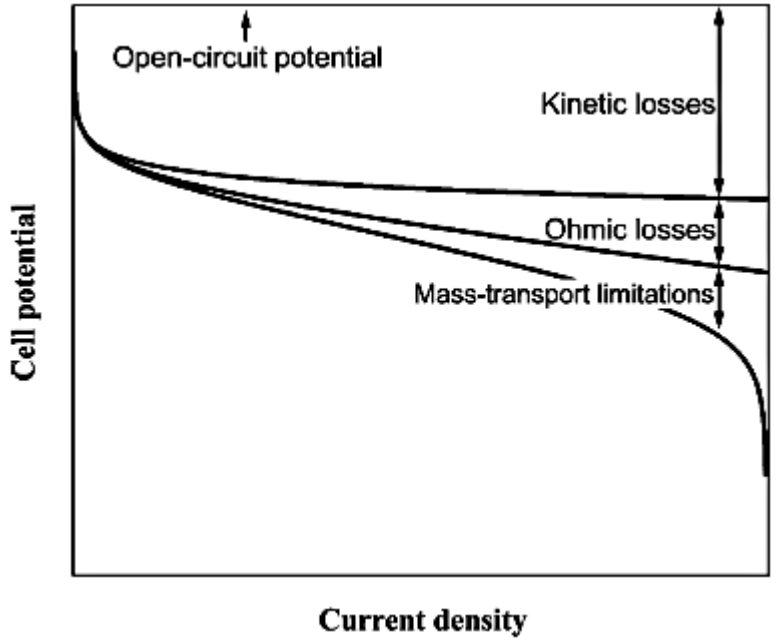
Механистические модели

Модель должна улавливать важные свойства топливных элементов:

- Эффекты, связанные с переносом масс
- Управление теплом
- Управление водой
- Поля течения

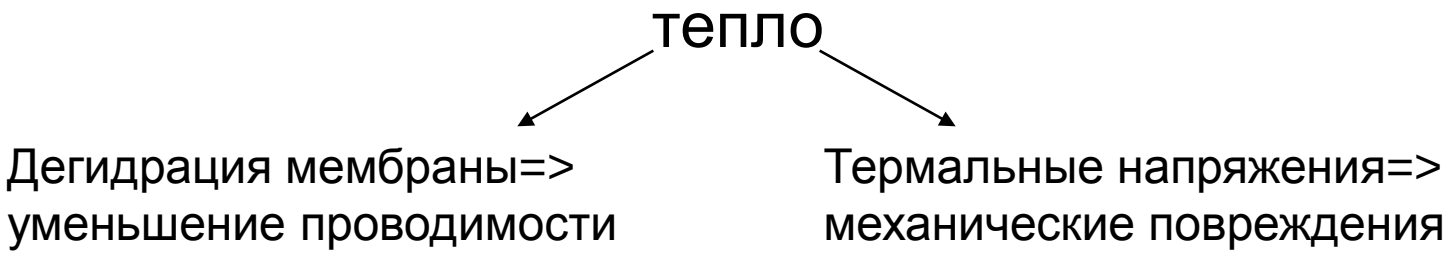
Перенос масс

- Ограничения на перенос масс (концентрационные перенапряжения): реагенты не могут подаватся с необходимой максимальной для реакции скоростью
- Особенно проявляется при высоких плотностях тока, когда на катоде вырабатывается большое количество воды



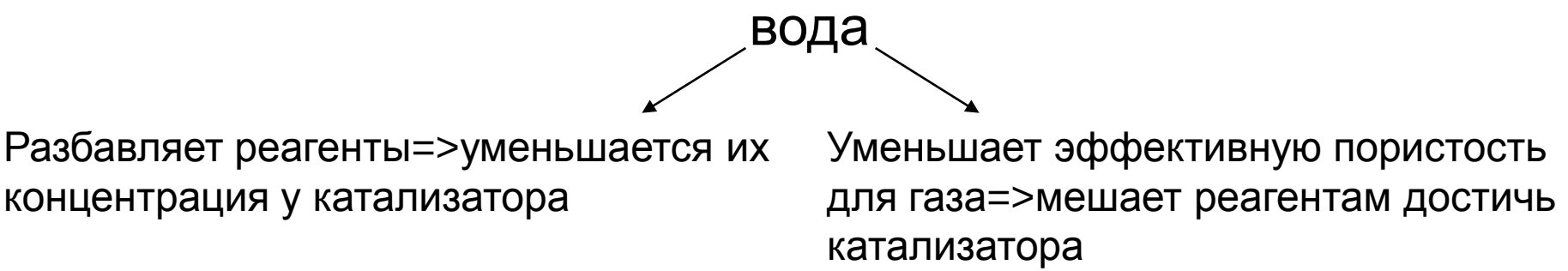
Управление теплом

- Электрохимические реакции в ТЭ – экзотермические (тепло выделяется)
- Другой источник тепла – активационные и омические потери
- Удаление тепла – критический вопрос для конструкции ТЭ



Управление водой

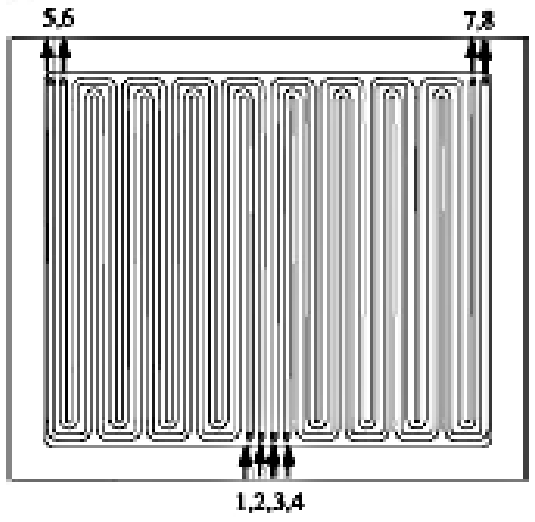
- Тоже очень важный аспект эффективности ТЭ
- При высоких плотностях тока: затопление элктродов и ограничения на перенос масс

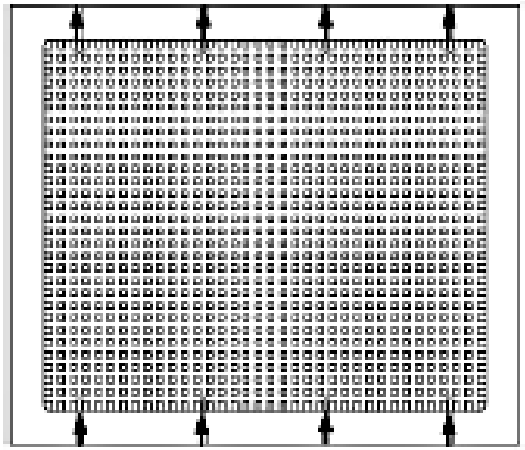


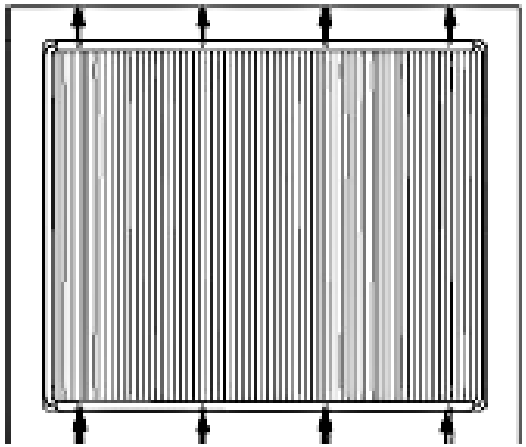
- При низких: недостаточная увлажненность мембраны на стороне анода

Поля течения

- Преимущество компьютерного эксперимента перед реальным: можно оценить производительность ТЭ новой конструкции
- Например, новая геометрия биполярных пластин







Основные уравнения

- Уравнение Нернста-Планка для ионного транспорта.

$$N_i = -z_i \frac{F}{RT} \mathcal{D}_i c_i \nabla \Phi - \mathcal{D}_i \nabla c_i + c_i v$$

- Миграция, диффузия, конвекция

Основные уравнения

- Измененное уравнение Шлегля для скорости

$$v = \frac{k_\Phi}{\mu} z_f c_f F \nabla \Phi - \frac{k_p}{\mu} \nabla p$$

- Динамика жидкости: градиенты электрического потенциала и давления вызывают конвекцию в порах мембраны

Основные уравнения

- Соотношение Бутлера-Фольмера (активный слой)

$$\nabla \cdot \boldsymbol{i} = j = a i_0 \left\{ \exp\left[\alpha_a f \left(\phi_{solid} - \phi \right) \right] - \exp\left[-\alpha_c f \left(\phi_{solid} - \phi \right) \right] \right\}$$

$$f = \frac{F}{RT}$$

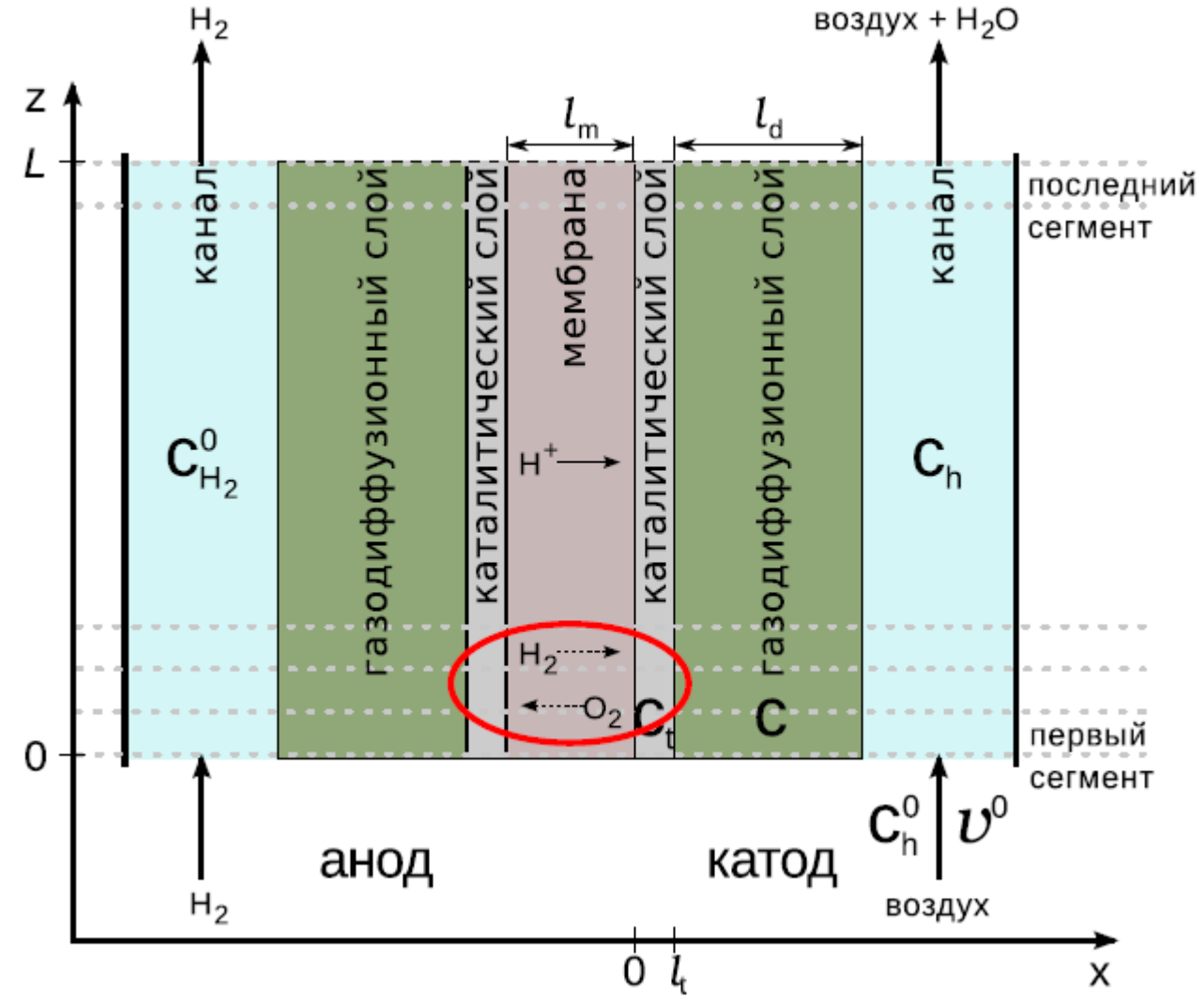
Основные уравнения

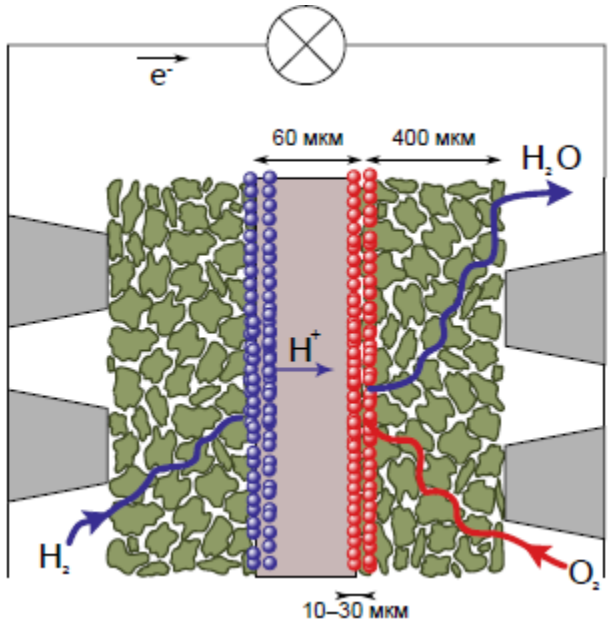
- Уравнение Стефана-Максвелла для транспорта в газовой фазе

$$\nabla x_i = \sum_{j=1}^{n} \frac{RT}{pD_{ij}^{eff}} \left(x_i N_{j,g} - x_j N_{i,g} \right) \quad i = 1,2,\ldots,n$$

- Описание молекулярной диффузии в многокомпонентных смесях газов

Пример модели





Элементарные шаги и брутто-реакция в этих ТЭ:

на аноде:

$$H_2 \Rightarrow 2H^+ + 2e^-$$

на катоде:

$$4H^+ + 4e^- + O_2 \Rightarrow 2H_2O$$

вся реакция:

$$2H_2 + O_2 \Rightarrow 2H_2O$$

Модель: Приближения

Общие

- Температура и давление в ТЭ постоянны;
- Температура системы достаточно высока, чтобы можно было пренебречь жидкой водой.

Катод и анод

- Кинетика реакции восстановления кислорода описывается законом Тафеля;
- Скорость реакции восстановления кислорода постоянна поперек катодного каталитического слоя;
- Напряжение на катоде не зависит от расстояния вдоль канала;
- Потери на стороне анода пренебрежимо малы.

В канале

Воздух движется по каналу с постоянной скоростью в режиме поршневого течения.

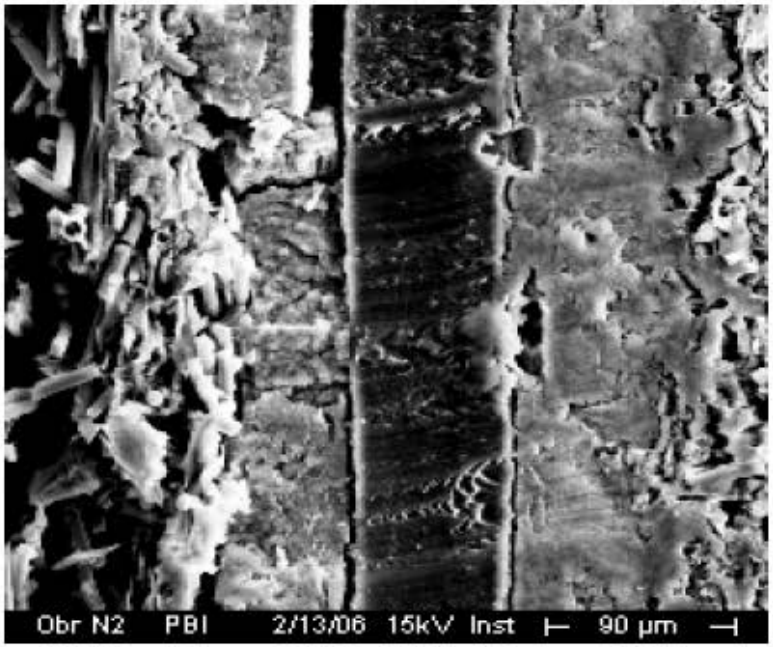
Мембрана

Вода, возникшая на аноде из-за транспорта кислорода через мембрану, и транспорт воды сквозь мембрану не рассматриваются.

Модель: мембрана

Омические потери:

$$V_{mem} = \frac{l_m}{\kappa} J$$



Транспорт газов через мембрану:

$$N_i^{cross} = -\psi_i \nabla p_i = -\psi_i RT \nabla c_i$$

Псевдотоки водорода и кислорода

$$j^0_{H_2} = \frac{4F\psi_{H_2} RTc^0_{H_2}}{2l_m}$$

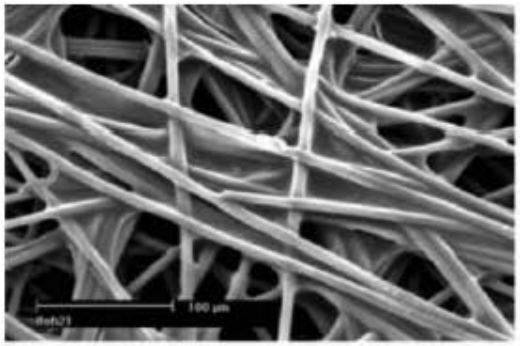
$$j^0_{O_2} = \frac{4F\psi_{O_2} RTc^0_h}{l_m}$$

Модель: ГДЭ и катодный канал

Транспорт в катодном ГДС:

Закон Фика:

$$D_{O_2}^{eff}\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{j}{4F} + \frac{N_{H_2}^{cross}}{2} + N_{O_2}^{cross};\ D_{O_2}^{eff} = \epsilon^{1.5} D_{O_2}$$

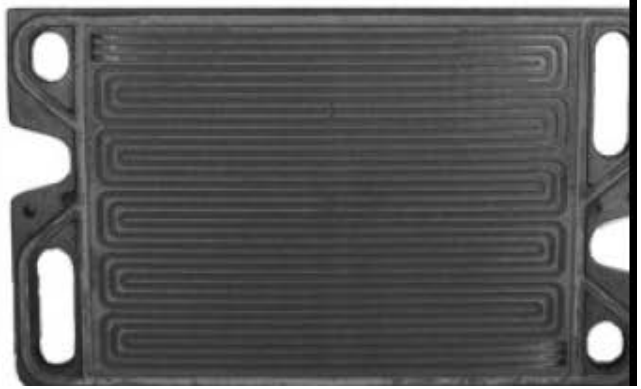


Уравнение Тафеля:

$$j = j_* \left(\frac{c_t}{c_{ref}}\right) \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right);\ \frac{RT}{\alpha F} = b$$

Баланс масс в канале:

$$v^0 \frac{\partial c_h(z)}{\partial z} = -\frac{1}{h}\left(\frac{j(z)}{4F} + \frac{j_{H_2}^0}{4F} + \frac{j_{O_2}^0}{4F}\left(\frac{c_t(z)}{c_h^0}\right)\right)$$



Параметры

- Известные параметры — из технических характеристик, измерений экспериментаторами, литературы.
- Некоторые свойства и характеристики ТЭ невозможно или сложно измерить in situ без повреждения ТЭ или прерывания его нормальной работы, при этом их значения могут отличаться от измеренных ex situ.
- Если такие измерения и возможны, для них чаще всего требуются сложные процедуры и специальное оборудование.

Методы определения параметров

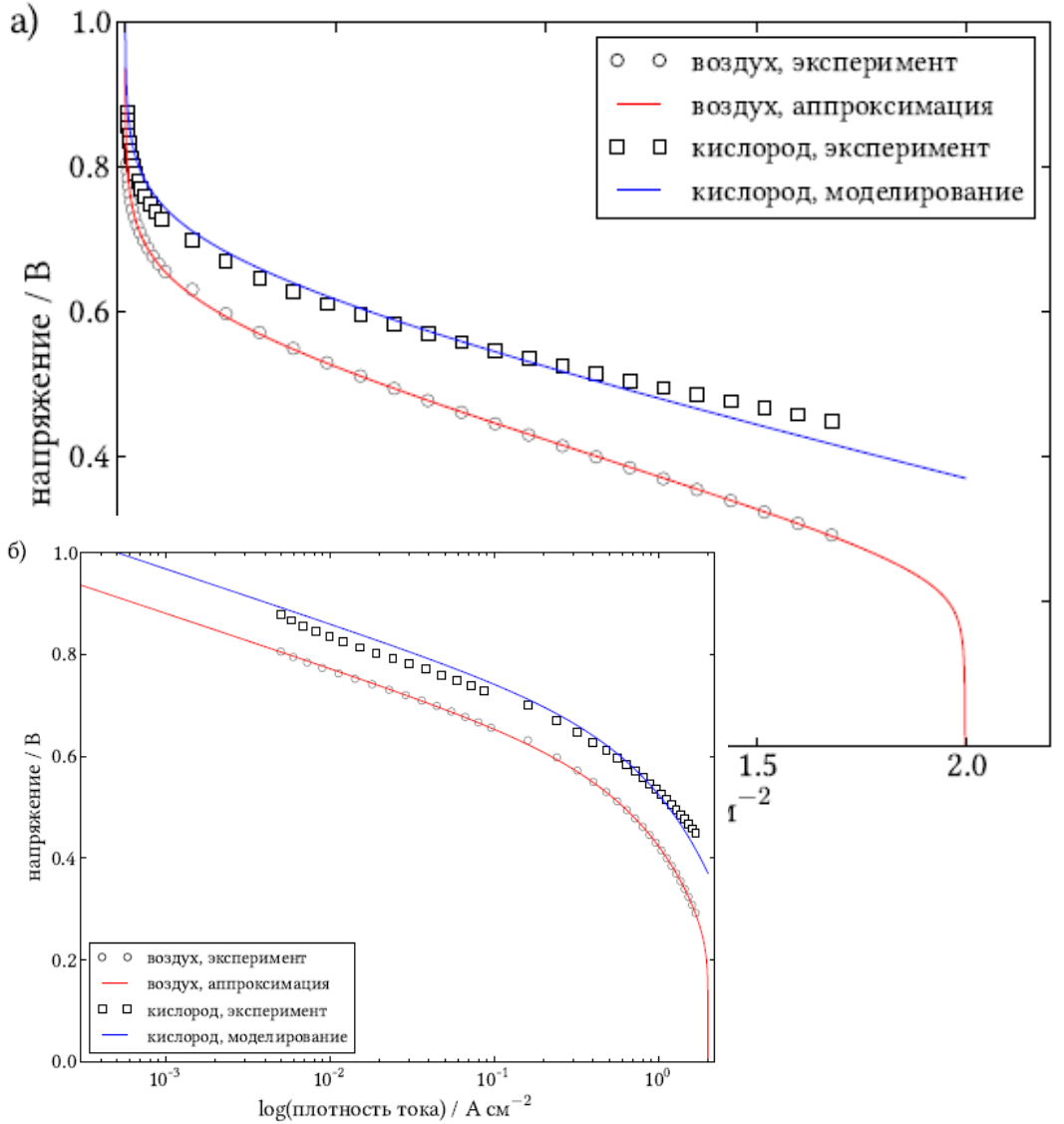
- Импедансная спектроскопия
- Циклическая вольтамперометрия
- Микроскопия тонких срезов
- **Аппроксимация при помощи моделей** (метод МНК) $\Rightarrow$

Фитирующие параметры

- Тафелевский наклон b
- плотность тока обмена j_*
- сопротивление МЭБа R_Ω

Результаты: ВАХ и изменение состава газа

На катод подается воздух или чистый кислород



Найденные параметры:

$$b = 107 \text{ мВ дек}^{-1}$$

$$j_* = 4.4 \times 10^{-6} \text{А см}^{-2}$$

$$R_\Omega = 1.1 \times 10^{-1} \text{Ом см}^2$$

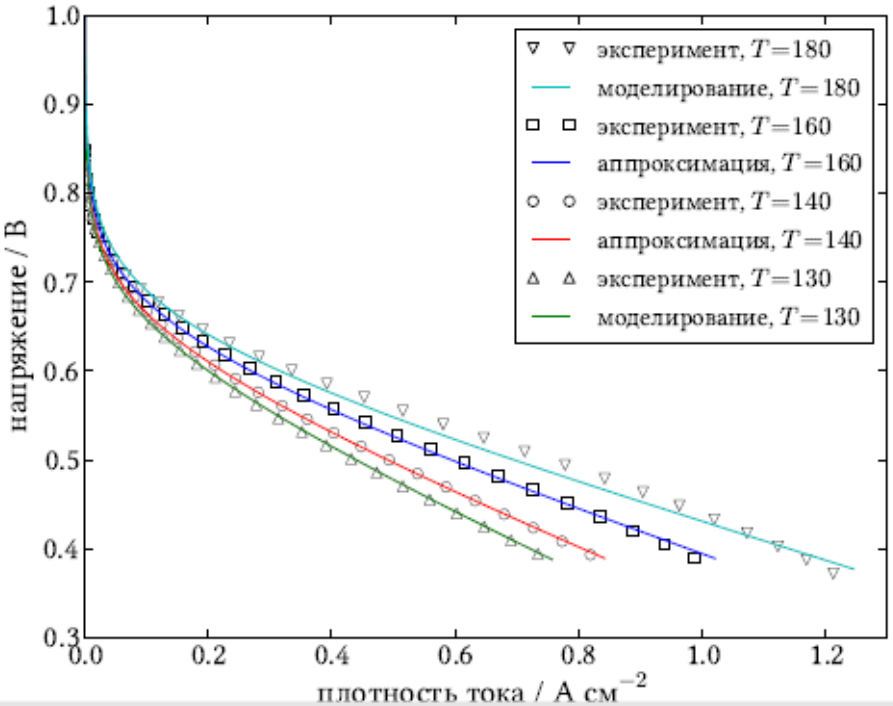
Относительная погрешность:

$$\delta_{U_{O2}} = 2.9\%$$

$$\delta_{U_{air}} = 0.4\%$$

Результаты: разные температуры

$$j_*(T) = j_*^0 \exp\left(-\frac{E_A^{j_*}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right);\ \kappa(T) = \kappa^0 \exp\left(-\frac{E_A^{\kappa}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)$$



Относительная погрешность:

$$\delta_{U_{180}} = 5.3\%$$
$$\delta_{U_{160}} = 3.9\%$$
$$\delta_{U_{140}} = 2.9\%$$
$$\delta_{U_{130}} = 2.6\%$$

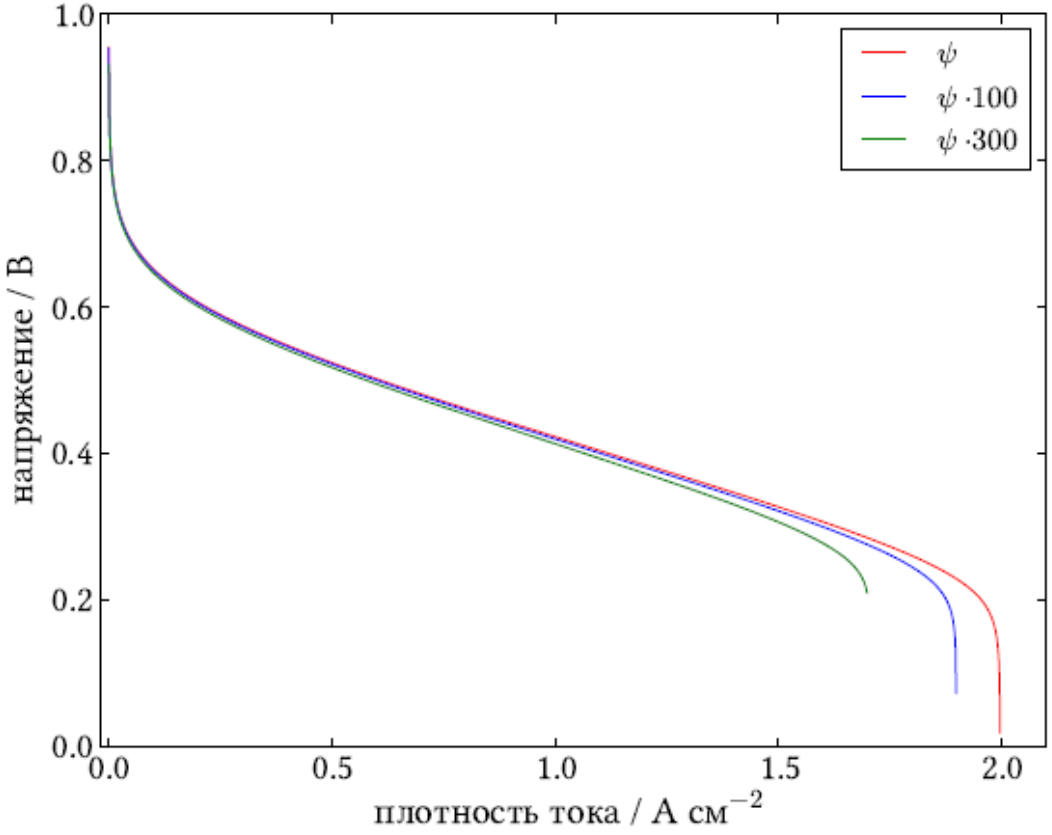
Найденные параметры:

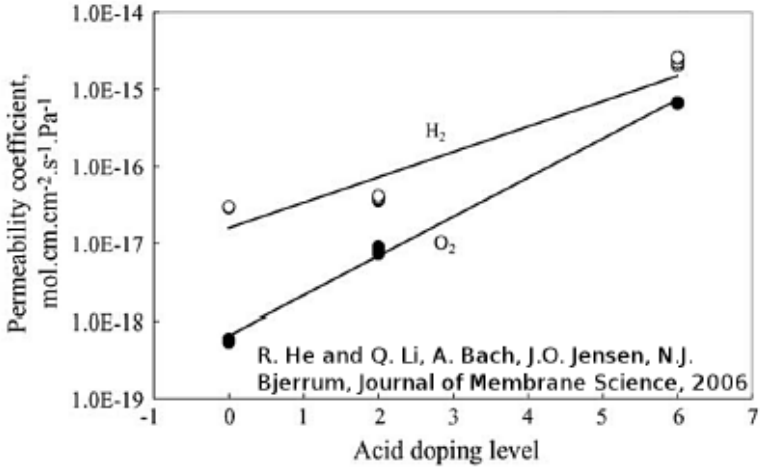
$T = 140$°C: $b = 107$ мВ дек$^{-1}$; $j_* = 4.0 \times 10^{-6}$А см$^{-2}$; $R_\Omega = 2.2 \times 10^{-1}$Ом см^2

$T = 160$°C: $b = 107$ мВ дек$^{-1}$; $j_* = 8.6 \times 10^{-6}$А см$^{-2}$; $R_\Omega = 1.8 \times 10^{-1}$Ом см^2

Результаты: роль проницаемости мембраны для кислорода и водорода

Моделирование





Проницаемость мембраны может различаться на порядки.

Модель: учет потерь в катодном каталитическом слое

В дополнение к основным уравнениям используется система уравнений, описывающая эффекты переноса в ККС:

Уравнение “Батлера-Фольмера”

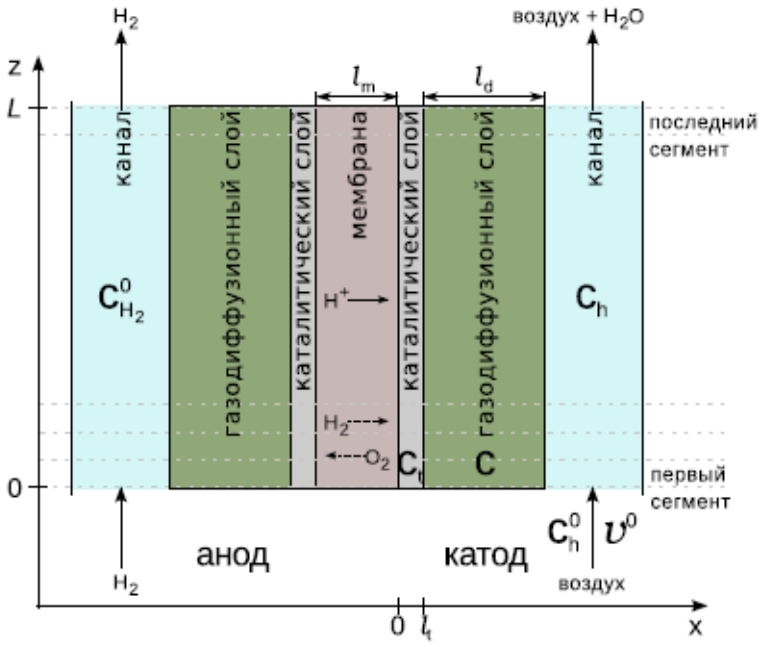
$$\frac{\partial j_p(x)}{\partial x} = -\frac{j_*}{l_t}\frac{c(x)}{c_{ref}}\left[\exp\left(\frac{\alpha F\eta(x)}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)F\eta(x)}{RT}\right)\right]$$

Закон Ома

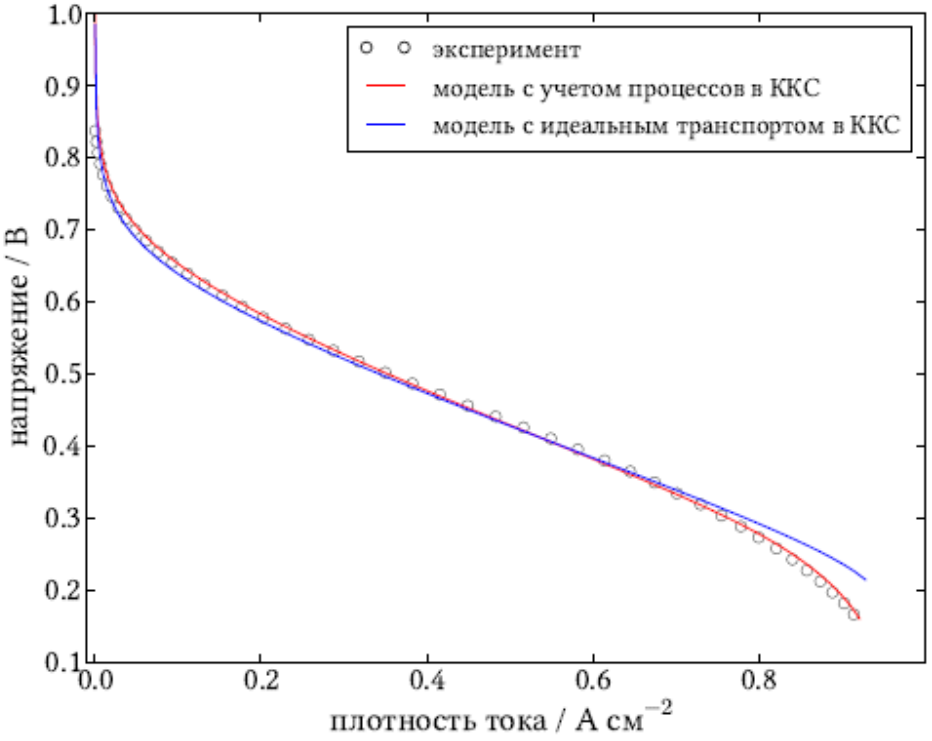
$$j_p(x) = -\sigma_t\frac{\partial\eta(x)}{\partial x}$$

Диффузия кислорода в ККС

$$D\frac{\partial c(x)}{\partial x} = \frac{j - j_p(x)}{4F}$$



Результаты: учет потерь в катодном каталитическом слое

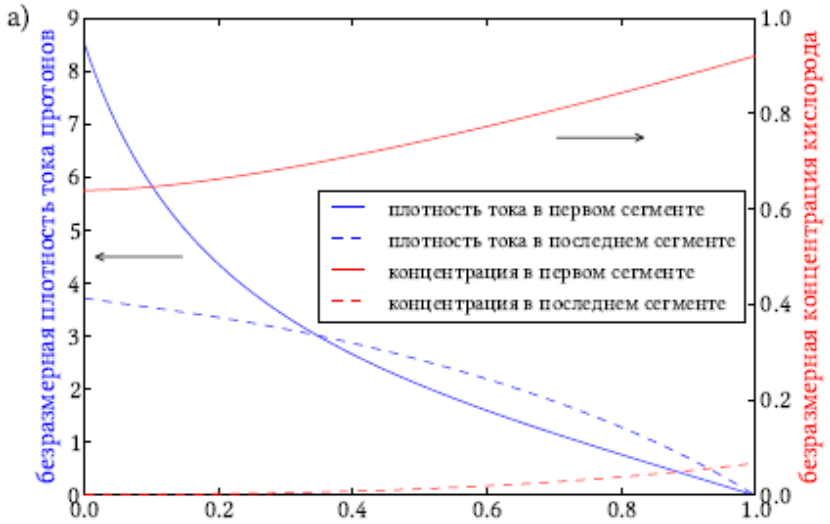


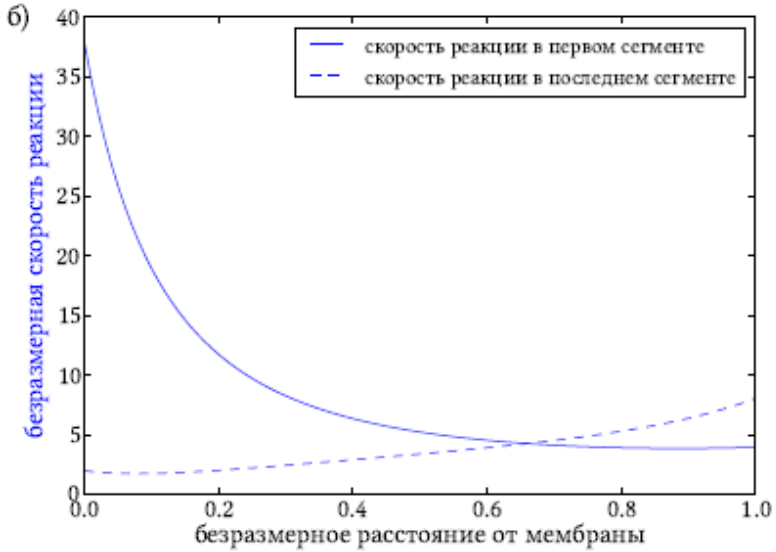
Относительная погрешность:

$$\delta_{U_{cathode}} = 2.0\%$$
$$\delta_{U_{ideal}} = 4.8\%$$

Параметр	Аналитическая модель	Модель с учетом ККС
b, мВ дек$^{-1}$	107	107
j_*, А см$^{-2}$	4.9×10^{-6}	7.5×10^{-6}
R_Ω, Ом см^2	3.0×10^{-1}	2.4×10^{-1}
σ_t, Ом$^{-1}$ см$^{-1}$	–	2.7×10^{-3}
D, см^2 с$^{-1}$	–	1.2×10^{-3}

Результаты: локальные значения переменных



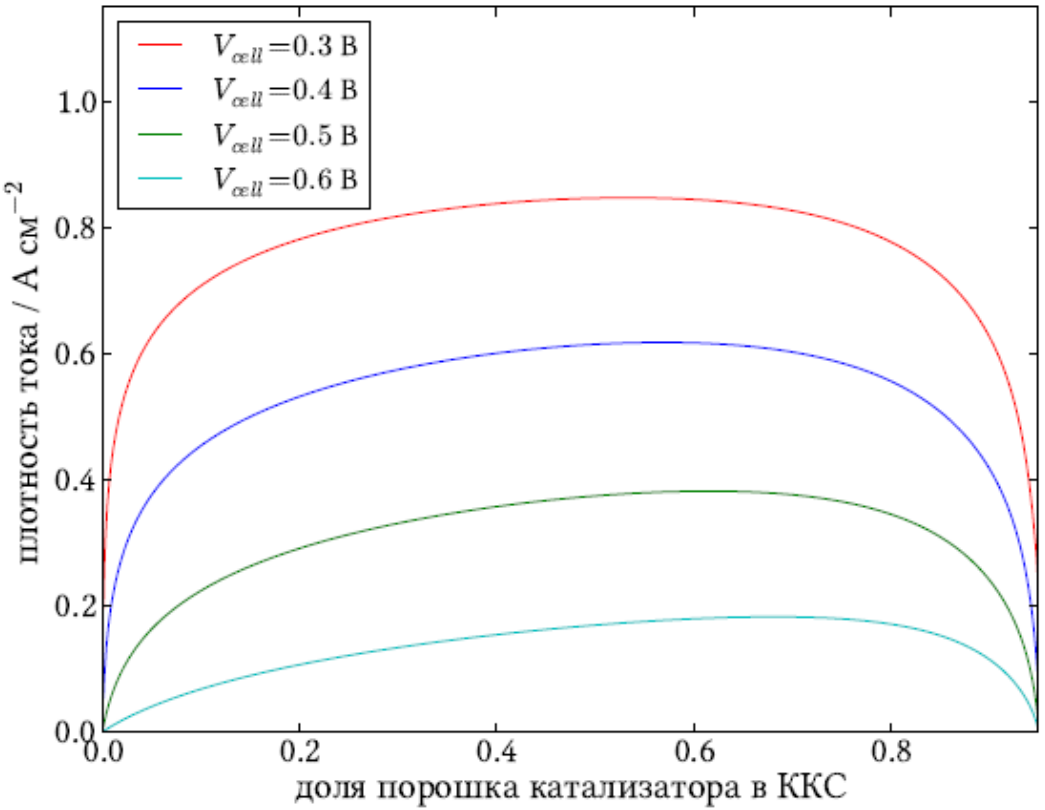


Вблизи предельного тока:

- У входа в канал производительность ККС определяется **недостаточным транспортом протонов**. Электрохимическая реакция происходит главным образом вблизи мембраны, где “цена” протонов меньше.
- У выхода из канала концентрация кислорода сильно падает при приближении к мембране и ККС функционирует в режиме **недостаточного транспорта кислорода**. При нехватке кислорода электрохимическая реакция идет быстрее вблизи границы ККС/ГДС.

Результаты: оптимизация состава активного слоя

Моделирование

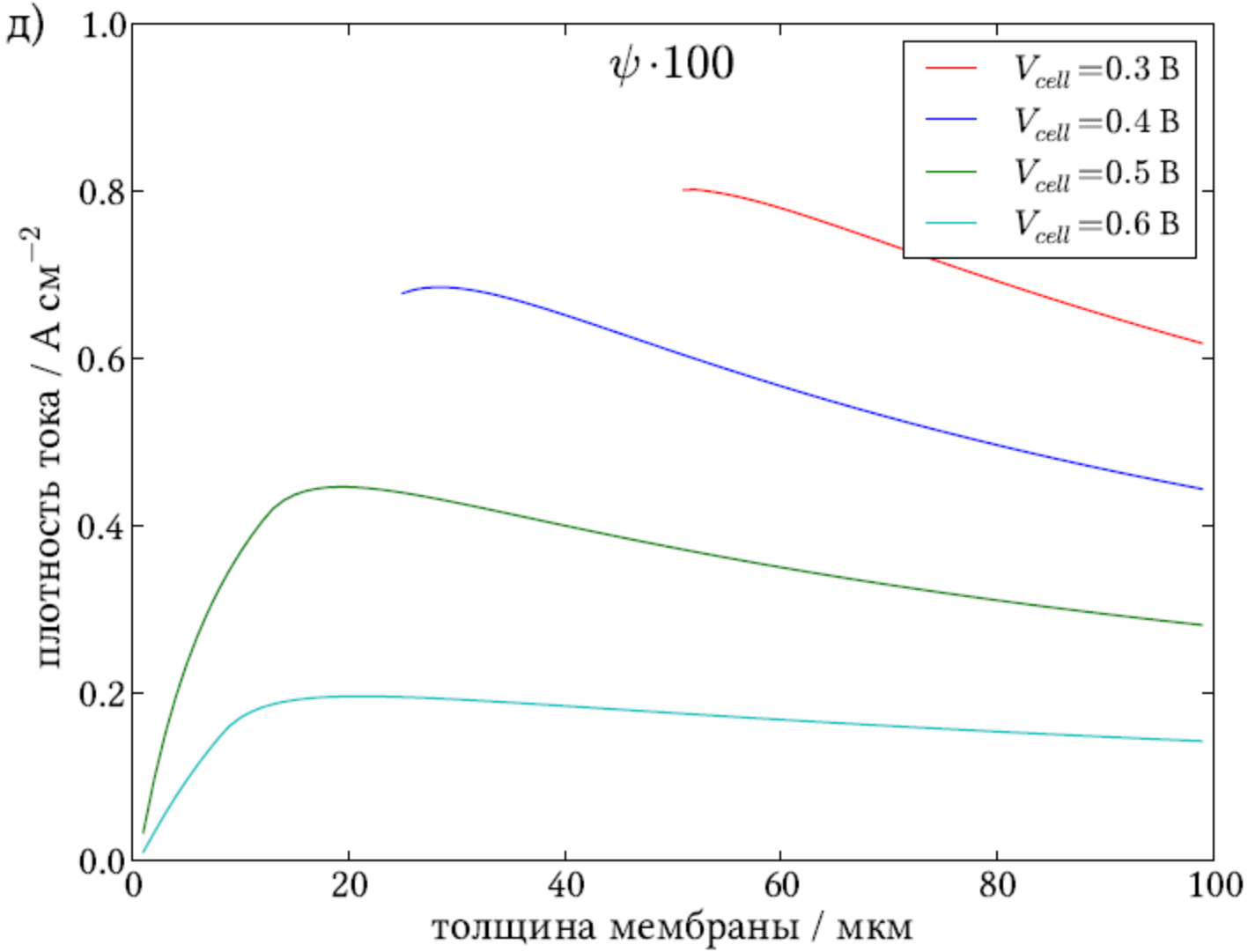


Состав слоя:

- поры, $\epsilon_{ccl} = 0.05$;
- электролит, $\epsilon_{ccl,p} = 1 - \epsilon_{ccl} - \epsilon_{ccl,c}$;
- порошок катализатора, $\epsilon_{ccl,c}$.

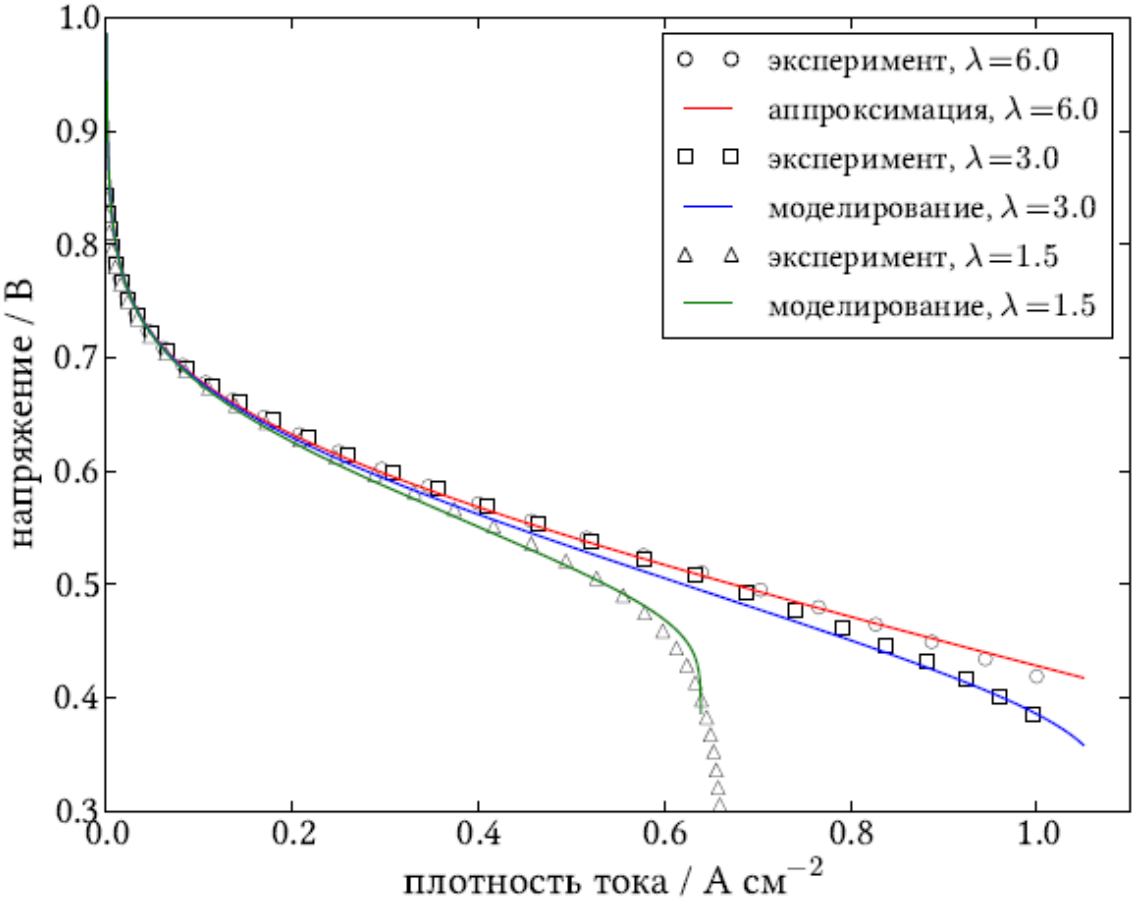
Результаты: оптимизация толщины мембраны

Моделирование



Результаты: разные скорости потока

$\lambda = \frac{4Fhwv^0 c_h^0}{JA}$; $J = 0.4$ А см$^{-2}$



Найденные параметры:

$b = 107$ мВ дек$^{-1}$

$j_* = 8.2 \times 10^{-6}$А см$^{-2}$

$R_\Omega = 1.4 \times 10^{-1}$Ом см^2

Относительная погрешность:

$\delta_{U_{6.0}} = 4.0\%$

$\delta_{U_{3.0}} = 4.0\%$

$\delta_{U_{1.5}} = 4.5\%$

Модель: основные нестационарные уравнения

Транспорт в катодном ГДС

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{O_2} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

$$c(0, x) = c_h - \frac{j_r(0)}{4FD_{O_2}} x$$

$$c(t, 0) = c_h$$

$$\left.\frac{\partial c}{\partial x}\right|_{x=l_d} = -\frac{j_r(t)}{4FD_{O_2}}$$

Уравнение Тафеля для локального тока:

$$j_r = j_* \left(\frac{c_t}{c_{ref}}\right) \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right)$$

Учет заряда двойного слоя:

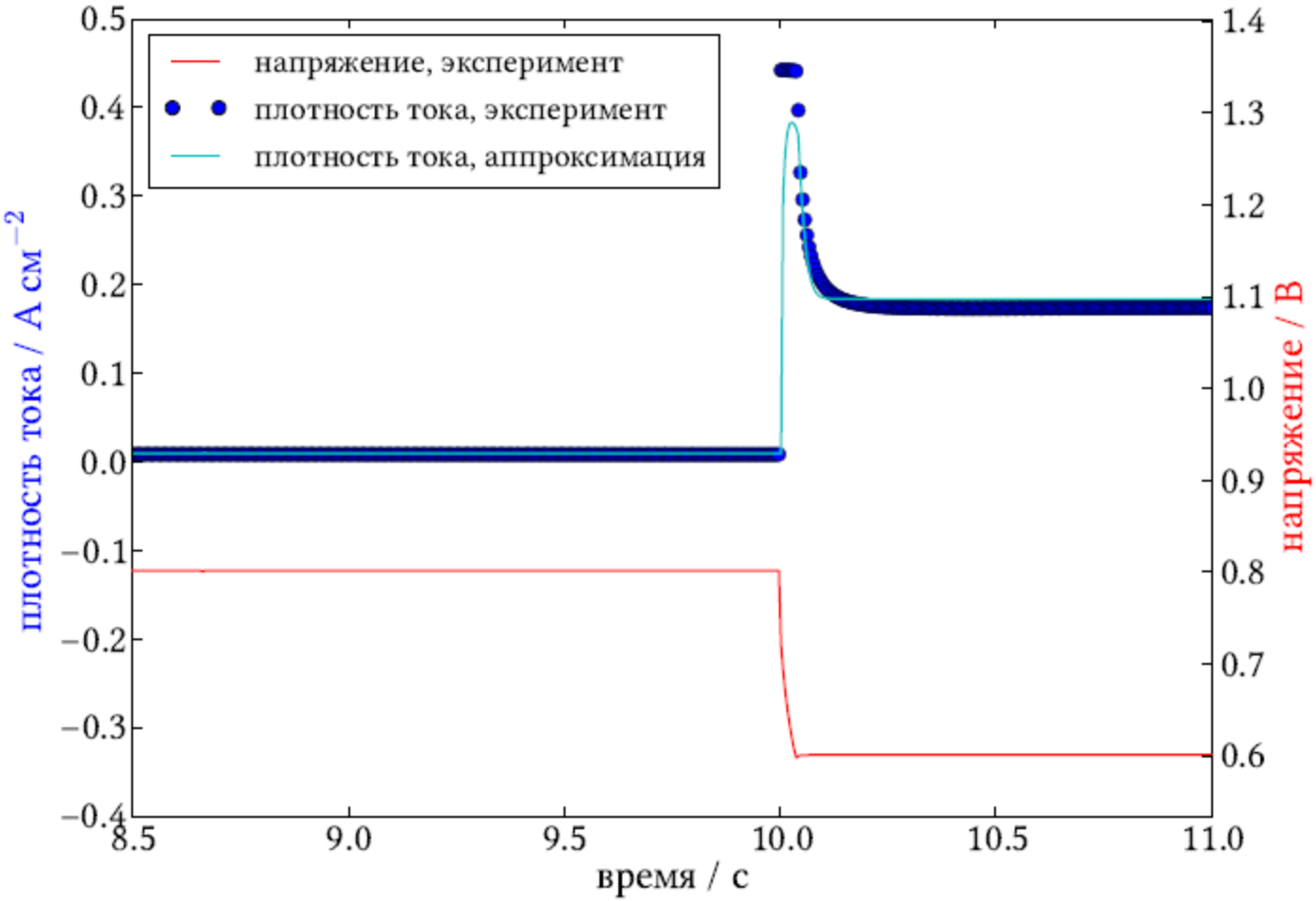
$$J_{cell} = J_r + C_{dl} \frac{\partial \eta}{\partial t}$$

Баланс масс в канале:

$$\frac{\partial c_h}{\partial t} = -v^0 \frac{\partial c_h}{\partial z} - \frac{1}{h} N_{O_2}|_{x=0} = -v^0 \frac{\partial c_h}{\partial z} - \frac{D_{O_2}}{h} \left.\frac{\partial c}{\partial x}\right|_{x=0}$$

$$c_h(t, 0) = c_h^0$$

Результаты: отклик на изменение напряжения



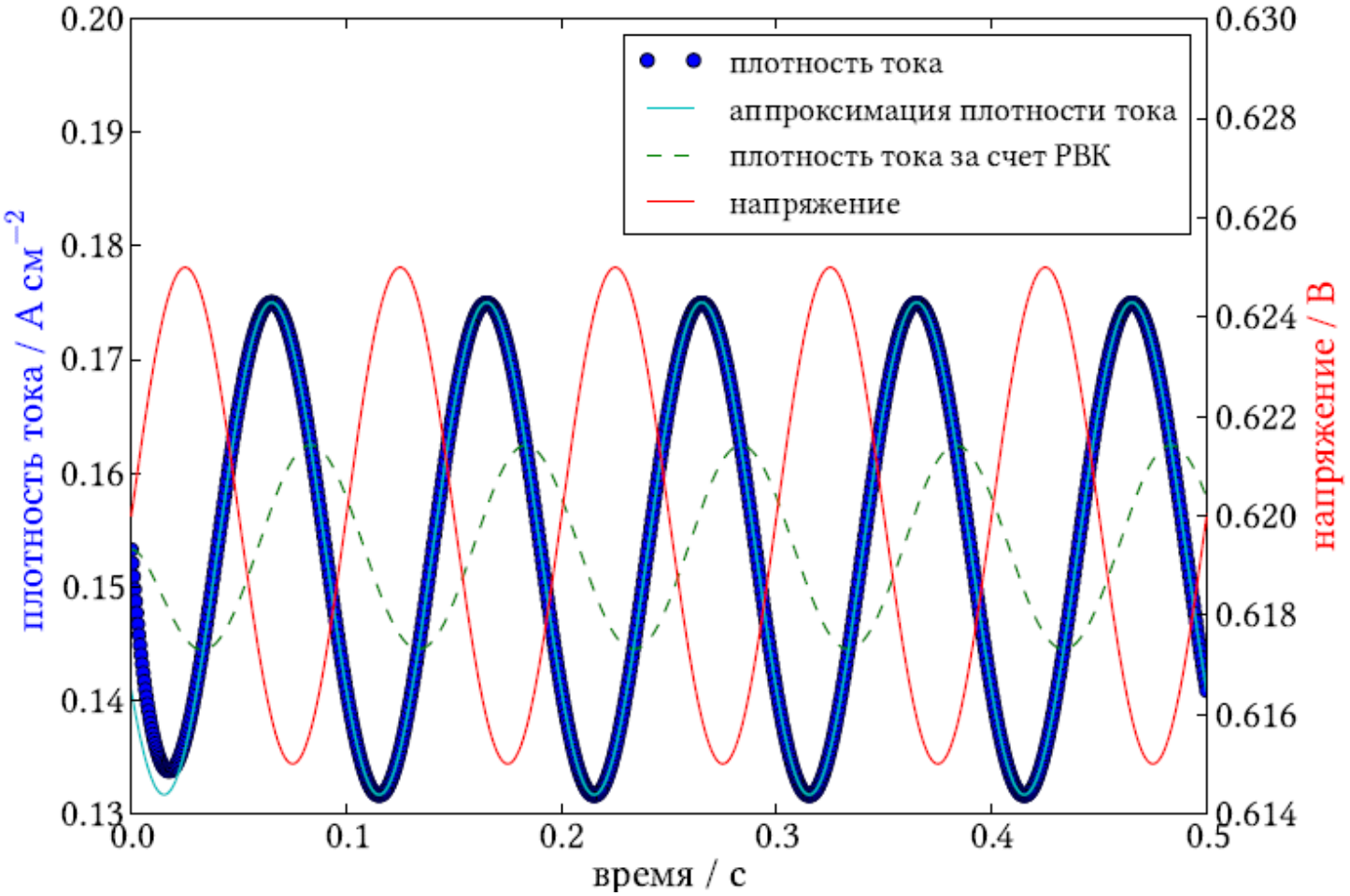
Найденные параметры:

$b = 123$ мВ дек$^{-1}$; $j_* = 1.9 \times 10^{-5}$А см$^{-2}$; $R_\Omega = 2.4 \times 10^{-1}$Ом см^2

Результаты: импедансная спектроскопия

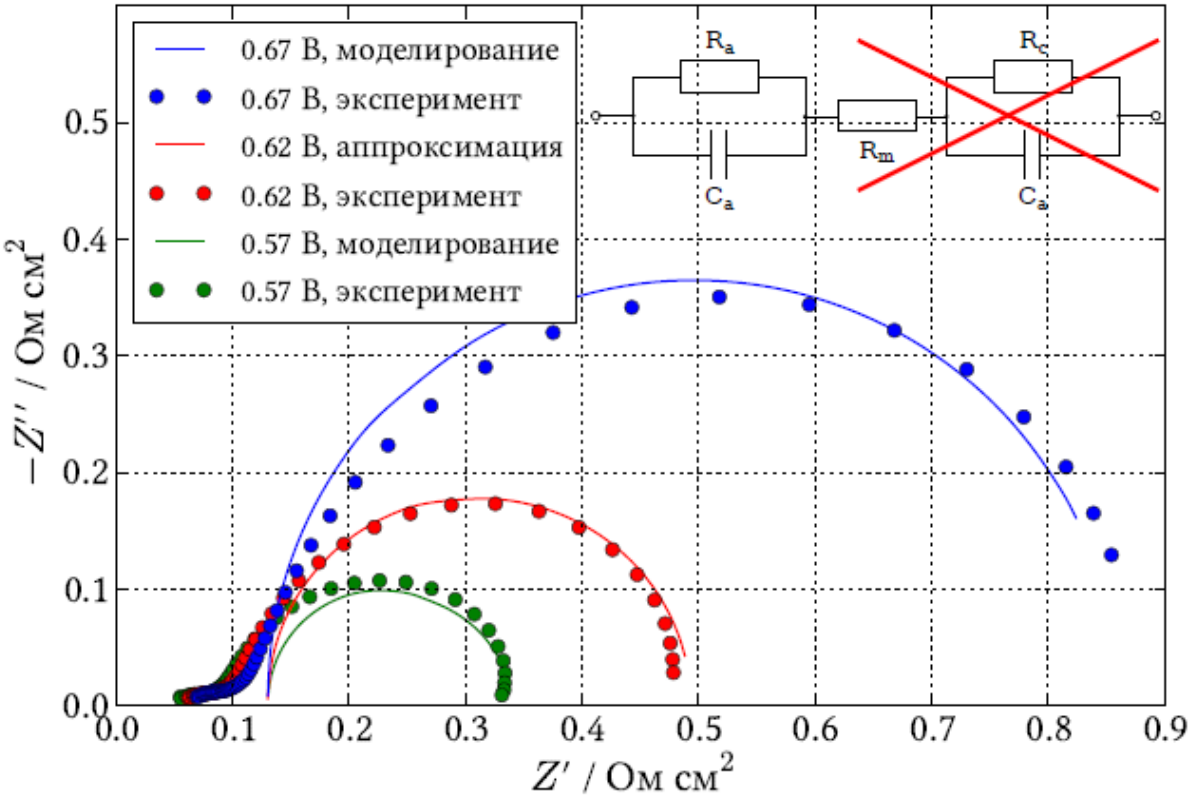
$V_{cell} = 0.62$ В, $f = 10.0$ Гц

$$V = V_{cell} + V_0 \sin(\omega t) \Rightarrow J = J_{cell} + J_0 \sin(\omega t + \phi_J);\ Z = Z_0(\cos\phi + \imath \sin\phi)$$



Результаты: ИС, потенциостатический режим

Аппроксимация в точке $V_{cell} = 0.62$ В и предсказание



Найденные параметры:

$b = 123$ мВ дек$^{-1}$; $j_* = 1.5 \times 10^{-5}$А см$^{-2}$; $R_\Omega = 1.3 \times 10^{-1}$Ом см^2; $C_{dl} = 100$ мФ см$^{-2}$