

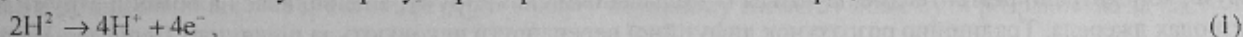
МОДЕЛЮВАННЯ ДИФУЗІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВОДНЕВО-КИСНЕВИХ ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Калашніков В.І., Колларов О.Ю.

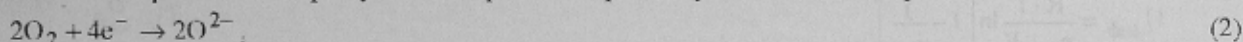
Донецький національний технічний університет

kollarov@ukr.net

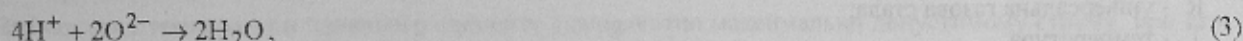
Паливний елемент є електрохімічним джерелом електричної енергії, принцип функціонування якого базується на безпосередньому перетворенні хімічної енергії в електричну завдяки електрохімічній реакції. Основною частиною паливного елемента є мембранно-електродна одиниця, що складається із двох електродів й електроліту, роль якого виконує протонно-провідникова синтетична мембрана, що перейняла одну з найважливіших властивостей сульфокислотної групи - рухливість протонів. Електроди виконані шпаристими щоб забезпечити подачу реагентів й відвід продуктів хімічної реакції в процесі роботи джерела. Вони покриваються, зі сторони мембрани, каталізатором, що містить благородні метали. Полімерна мембрана частково захоплює пористу електродну структуру, внаслідок чого утворюється гранична поверхня реагент-каталізатор-електроліт (поверхня трьох фаз). У цих реакційних центрах протікає електрохімічний процес. Водень й кисень каталітично перетворюються, при тому, що самі електроди не зазнають жодних змін у своїй структурі. Роль каталізатора виконують часточки платини. Чим більше активна поверхня реакції, тим більша каталітична дія спостерігається при цьому. У паливному елементі водень подається шпаристим анодом й надходить в електроліт через мікропори у матеріалі електрода. При цьому відбувається розкладання молекул водню на атоми, які в результаті хемосорбції, віддаючи кожен по одному електрону, перетворюються на позитивно заряджені іони:



Іони водню дифундують через електроліт до позитивного боку елемента. Кисень, що надходить на катод, переходить в електроліт і також реагує на поверхні електрода за участю каталізатора:



При взаємодії його з іонами водню та електронами, які падають із зовнішнього ланцюга, утворюється вода:



На аноді відбувається реакція окислення водню (віддача електронів), а на катоді відбувається окисдування (прийом електронів). Процес перетворення енергій у паливному елементі відповідає реакції горіння, при тому, що саме горіння, в прямому сенсі цього слова, відсутнє, бо воно протікає каталітично. Подібне явище зветься холодним горінням. Теоретично можлива напруга на клеммах комірки розраховується із урахуванням термодинамічних параметрів, вище наведеної, хімічної реакції. За стандартних умов роботи, у режимі холостого ходу, напруга на клеммах паливного елемента менша за теоретично розраховане значення (1,229 В). У режимі навантаження ця різниця, відповідно, збільшується за рахунок так званої перенапруги.

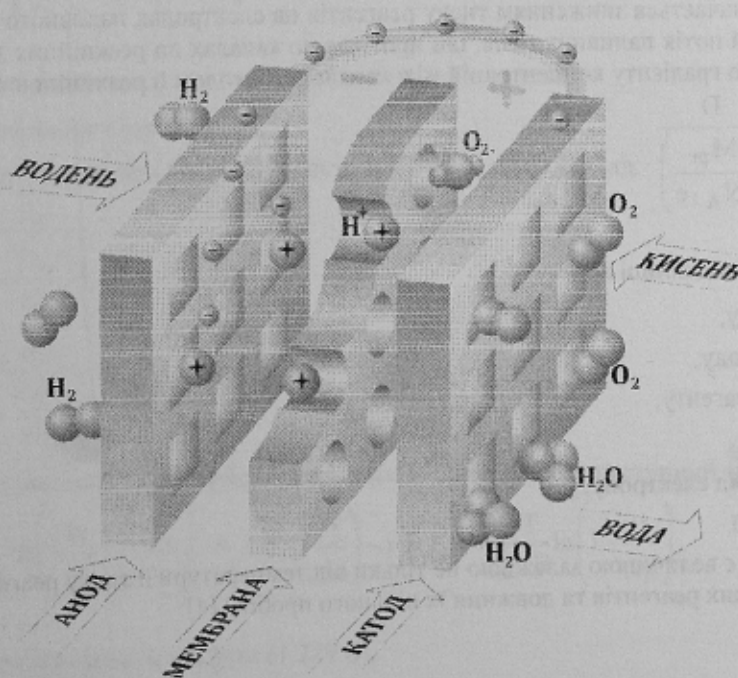


Рисунок 1 – Побудова паливного елемента

Напругу на виході паливного елемента можна визначити, як різницю між напругою холостого ходу й перенапругою, яка, в свою чергу, залежить від щільності струму, що протікає через комірки елемента. Приймавши до уваги модульний принцип будови паливного елемента й однакові умови роботи всіх його комірок формула розрахунку вихідної напруги джерела приймає вигляд:

$$U_{ne} = n_{ne} \cdot (U_{xx} - U_{nn}), \quad (4)$$

де

U_{ne} - напруга на клемах паливного елемента;

n_{ne} - кількість комірок паливного елемента.

U_{xx} - напруга холостого ходу;

U_{nn} - загальна перенапруга;

Залежність напруги на клемах паливного елемента від сили струму, що протікає через елемент, обумовлена не тільки внутрішніми факторами, але й зовнішніми (тиск реагентів, температура, вологість). Із збільшенням щільності струму спостерігається зменшення напруги на клемах джерела за рахунок збільшення перенапруги, що складається із наступних компонентів:

- а) перехідна поляризація або перенапруга активації (спостерігається, при малій силі струму й обумовлена каталітичними реакціями на електродах);
- б) спад напруги за рахунок внутрішнього опору паливного елемента (переважно, опору електроліту);
- в) дифузійна перенапруга (спостерігається при великій силі струму й обумовлена обмеженням дифузійності реагентів).

Дифузійні процеси не впливають безпосередньо на вихідну напругу паливного елемента. Їх вплив обумовлено зменшенням пропускну здатності джерела й збільшенням втрат тиску. Важливо, що, завдяки дифузії, концентрації реагентів зменшуються із збільшенням сили струму, а це впливає на обмінні струми на електродах джерела. Традиційно розрахунок дифузійної перенапруги виконують за рівнянням Нернста - Планка [1] з урахуванням теореми Остроградського - Гауса [2]:

$$U_{диф} = \frac{R \cdot T}{n_{ne} \cdot F} \ln \left(1 - \frac{j}{j_{гр}} \right), \quad (6)$$

де

R - універсальна газова стала;

T - температура;

F - стала Фарадея;

j - щільність струму;

$j_{гр}$ - гранична щільність струму (викликає «обвал» напруги).

Подібна методика має суттєвий недолік, бо не враховує геометрію полімерної мембрани й електродів паливного елемента, тому було запропоновано нову концепцію врахування дифузійних процесів, а саме їх розрахунок з точки зору газової механіки паливного елемента.

Вплив дифузії позначається зниженням тиску реагентів на електродах паливного елемента. Із закону Фіка [3] відомо, що масовий потік паливних газів, що протікає по каналах до реакційних зон, буде пропорційним як до сили струму, так і до градієнту концентрацій між каналним входом й реакційною зоною:

$$I_{ne} = \Delta n_{pr} \cdot \frac{S_{ел} \cdot D}{d_{ел} \cdot \left(\frac{M_{pr}}{N_A \cdot e} \right)} \quad (7)$$

де

n_{pr} - кількість атомів в одиниці об'єму;

$S_{ел}$ - площа електроду;

$d_{ел}$ - товщина електроду;

M_{pr} - молярна маса реагенту;

N_A - стала Авогадро;

e - елементарний заряд електрону;

D - коефіцієнт дифузії.

Коефіцієнт дифузії є величиною залежною не тільки від температури й тиску реагентів, але й від середньої швидкості часточок цих реагентів та довжини їх вільного пробігу [4]:

$$D = \frac{1}{3} \cdot \langle v_t \rangle \cdot \langle l_t \rangle \quad (8)$$

де

v_t - швидкості часточок речовини через канал;

l_t - довжина вільного пробігу часточок реагенту.

Середня швидкість часточок пропорційна кореню квадратному від їх енергії, а тим самим й кореню квадратному від температури [4]:

$$\langle v_t \rangle \approx \sqrt{\frac{\langle E_t \rangle}{m_t}} = \sqrt{\frac{k \cdot T}{m_t}} \quad (9)$$

де

m_t - маса часточок речовини;

E_t - енергія часточок.

Довжина вільного пробігу часточок обернено пропорційна загальній концентрації реагенту або загальному тиску всіх газів на відповідному електроді [4]:

$$\langle l_t \rangle \approx \frac{1}{n_t^\Sigma} \approx \frac{T}{P_{\text{ел}}} \quad (10)$$

де

n_t^Σ - сукупна концентрація часточок реагенту;

$P_{\text{ел}}$ - загальний тиск на електроді (анод, катод).

Залежність концентрації реагенту від втрат тиску можна визначити за наступною формулою:

$$\Delta p_{\text{пр}} = \Delta n_{\text{пр}} \cdot k \cdot T \quad (11)$$

На підставі рівнянь (7 - 11) величина втрат тиску у паливному елементі може бути розрахована за наступним рівнянням:

$$\Delta p_{\text{пр}} = \frac{I_{\text{не}} \cdot P_{\text{ел}}}{a_{\text{ел}}^D \cdot \sqrt{T_{\text{не}}}} \quad (12)$$

де

$a_{\text{ел}}^D$ - параметр залежний від матеріалу та геометрії електроду (анода, катоду).

Змінювання температури паливного елемента еквівалентно максимально допустимому струму, при якому вихідна напруга знижується до нуля (так званий обвал напруги). Отже знехтувати температурною залежністю, рівно як і концентрацією води не можливо, бо вода може перешкоджати дифузії, особливо коли електроди занурені у неї.

Припустимо, що дифузія можлива лише до певної граничної концентрації води на електродах джерела:

$$\Delta p_{\text{пр}} = \frac{I_{\text{не}} \cdot P_{\text{ел}} \cdot d_{\text{ел}}}{\sqrt{T_{\text{не}}} \cdot \left| 1 - \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{гр}}} \right|} \quad (13)$$

де

$C_{\text{H}_2\text{O}}$ - концентрація води;

$C_{\text{гр}}$ - гранична концентрація води.

Для катоду й аноду розрахунок втрат тиску буде мати наступний вигляд:

$$\Delta p_{\text{O}_2} = \frac{I_{\text{не}} \cdot P_{\text{к}} \cdot d_{\text{к}}}{\sqrt{T_{\text{не}}} \cdot \left| 1 - \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{гр}}} \right|} \quad (14)$$

$$\Delta p_{\text{H}_2} = \frac{I_{\text{не}} \cdot P_{\text{а}} \cdot d_{\text{а}}}{\sqrt{T_{\text{не}}} \cdot \left| 1 - \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{гр}}} \right|} \quad (15)$$

Традиційно, вольт-амперна характеристика паливного елемента має наступний аналітичний вигляд [1]:

$$U_{\text{не}} = U_0 + \frac{R \cdot T}{n_{\text{не}} \cdot F} \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2} \cdot \sqrt{P_{\text{O}_2}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) - b \cdot \log_{10} \left(\frac{j}{j_0} \right) - j \cdot R_{\text{ом}} - \frac{R \cdot T}{n_{\text{не}} \cdot F} \ln \left(1 - \frac{j}{j_{\text{гр}}} \right), \quad (16)$$

де

U_0 - термодинамічна рівноважна напруга (1,229 В);

b - емпіричний параметр комірки [1];

j_0 - щільність обмінного струму;

$R_{ом}$ - омичний опір полімерної мембрани.

З урахуванням рівнянь (14) й (15) формула розрахунку вихідної напруги паливного елемента приймає наступний аналітичний вигляд:

$$U_{пе} = U_0 + \frac{R \cdot T}{n_{пе} \cdot F} \ln \left[\frac{(p_{H_2} + \Delta p_{H_2}) \cdot \sqrt{(p_{O_2} + \Delta p_{O_2})}}{p_{H_2O}} \right] - b \cdot \log_{10} \left(\frac{j}{j_0} \right) - j \cdot R_{ом} \quad (17)$$

Експериментальні дослідження проводились на базі воднево-кисневого паливного елемента (Heliocentris FC 50) потужністю 50 Вт, максимальною вихідною напругою 12 В, максимально допустимою силою струму 10 А, кількістю комірок 10 шт., площею поверхні кожної комірки 0,0049 м² й товщиною кожної комірки 0,005 м. Дослідження проводились при температурі навколишнього середовища 19°C й температурі паливного елемента 25°C. В процесі роботи було побудовано математичну модель паливного елемента, із використанням вище зазначених параметрів та умов роботи, й доведено справедливості вище вказаної концепції моделювання дифузійних властивостей воднево-кисневих паливних елементів.

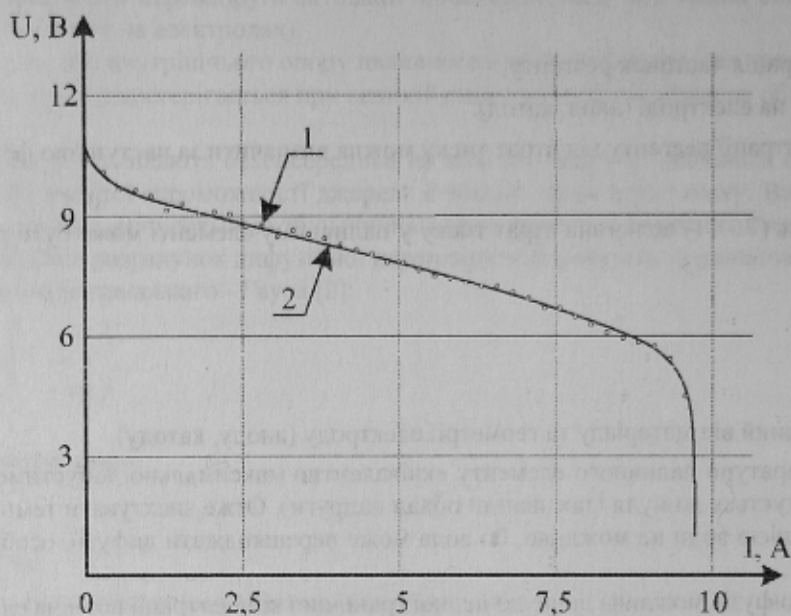


Рисунок 2 – Вольт-амперна характеристика воднево-кисневого паливного елемента
1 - Виміряні дані;
2 - Результат математичного моделювання.

ЛІТЕРАТУРА

1. Fuel Cell Handbook, U.S. Department of Energy, 7th Edition, 2006. – 427с.;
2. Сивухин Д.В. Общий курс физики, т. 3, Электричество, Наука, М., 1983. – 306с.;
3. Савельев И.В. Курс общей физики, т. 1, Механика, колебания и волны, молекулярная физика, Наука, М., 1970. – 508с.;
4. Lucas K. Thermodynamik. die Grundgesetze der Energie- und Stoffumwandlungen, Springer, Berlin, 2004. – 438с.