

ПЕРЕХОДНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МИКРОГИДРОСТРУЙНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

© 2020 г. М. С. Феали*

Исламский университет Азад, Керманишах, Иран

**e-mail: msaeed.feali@gmail.com*

Поступила в редакцию 25.03.2019 г.

После доработки 15.05.2019 г.

Принята к публикации 29.07.2019 г.

Массоперенос к каталитическому слою на поверхности электрода микрогидроструйного топливного элемента тормозится диффузионным пограничным слоем. Поэтому исследование переходных характеристик микрогидроструйного топливного элемента, связанных с изменением оперативных условий его функционирования – отнюдь не тривиальная задача. В настоящей работе исследованы переходные процессы в микрогидроструйном топливном элементе, вызванные изменением нагрузочного напряжения, с применением переходных трехмерных, двухфазных и неизотермических численных моделей. Предложена модель на основе программы COMSOL Multiphysics и сформулированы определяющие уравнения на основе законов сохранения массы, количества движения, вещества и электрического потенциала. Эта модель позволяет оценить влияние главного динамического аспекта функционирования микрогидроструйного топливного элемента (влияние массопереноса), она принимает в расчет переходный конвективный и диффузионный перенос и позволяет предсказать концентрацию вещества. Результаты моделирования показали, что на стадии изменения напряжения переходный ток отстает от напряжения, и это отставание характеризуется константой времени транспорта реагирующих частиц. Кроме того, результаты моделирования показали, что на этой стадии существует отклонение плотности тока как вверх, так и вниз. Ограниченный массоперенос в диффузионном пограничном слое вызывает отставание во времени между ступенчатым изменением наложенного потенциала и изменением в распределении реагента на поверхности электрода. Во время ступенчатого изменения (уменьшения или увеличения) напряжения первоначальное повышение или понижение концентрации реагента у поверхности электрода вызывает превышение (или снижение) плотности тока. Результаты моделирования также показали, что характеристики такого превышения (или снижения) можно изменять в соответствии с различными значениями функциональных параметров этого топливного элемента.

Ключевые слова: микрогидроструйный топливный элемент, топливный элемент, ламинарный поток, диффузионный пограничный слой, массоперенос, численная модель переходных процессов

DOI: 10.31857/S0424857020030044

ВВЕДЕНИЕ

В микрогидроструйных топливных элементах разделение топлива и окислителя реализуется в результате отсутствия конвективного перемешивания при низких числах Рейнольдса. Таким образом, удается обойтись без физической мембраны. Благодаря такому отсутствию мембраны, микрогидроструйный топливный элемент представляет из себя простую однослойную структуру, подобно другим лабораторным устройствам на чипе, что делает вполне возможным изготовление таких устройств с применением привычной микротехнологии. Поскольку протекающие в топливных элементах реакции – это поверхностные процессы, миниатюризация этих элементов, повышающая отношение поверхности к

объему, приводит к дополнительному увеличению плотности тока [1, 2]. Таким образом, миниатюрные топливные элементы отвечают требованиям высокой мощности, что необходимо для их применения в портативных приборах. Поэтому микрогидроструйный топливный элемент является прекрасным кандидатом для применения в малоомощных устройствах.

В последние годы прилагались большие усилия для развития этого типа топливных элементов, причем многие исследования были сфокусированы на математическом моделировании.

На основе электрохимической кинетики реакций Батлера–Фольмера была создана подробно разработанная теоретическая модель; она позволила предсказать полные поляризационные кри-

вые [3, 4]. Полученные с ее помощью результаты находятся в хорошем согласии с экспериментом и подтверждают ограничения, наблюдаемые в активности катода и массопереносе.

С использованием программы COMSOL Multiphysics была создана численная 3D-модель микрогидроструйного топливного элемента, и с ее помощью исследовано влияние различных примеров модифицирования таких элементов [5]. В настоящей работе мы использовали систему стационарных уравнений сохранения для моделирования работы этого топливного элемента. Эта модель описывает влияние активирования, омических потерь и потерь, связанных с массопереносом, на эксплуатационные характеристики элемента.

Ранее мы использовали метод мультикритериальной оптимизации для того, чтобы оптимизировать Y-образный микрогидроструйный топливный элемент с каналом прямоугольного сечения [6]. Задача мультикритериальной оптимизации была сформулирована путем сочетания модели микрогидроструйного топливного элемента в программе MATLAB с алгоритмом мультикритериальной оптимизации. В этой задаче в качестве критериев были выбраны: использование топлива и плотность мощности на выходе, а конструктивными параметрами являются скорость потока топлива, его концентрация, сечение канала и площадь электродов. Взаимосвязь между плотностью мощности и использованием топлива описывается с помощью метода распределения с использованием множества Парето.

В работе [7] проведено численное исследование влияния различных факторов на эксплуатационные характеристики микрогидроструйного топливного элемента на основе непосредственного окисления муравьиной кислоты с принудительной подачей воздуха. В этой работе создана трехмерная модель микрогидроструйного топливного элемента для моделирования его работы с помощью программы COMSOL Multiphysics. Явления переноса были описаны уравнением переноса частиц, уравнениями сохранения заряда и импульса и уравнением непрерывности.

В работе [8] представлена математическая модель, предсказывающая работу малогабаритного топливного элемента с одним каналом электролит/топливо. Его эксплуатационные характеристики исследованы как функции температуры потока топлива на входе и геометрии слоя осажденного катализатора. Фитинг модели и экспериментальных данных проведен путем максимизации коэффициента детерминирования R^2 . Результаты этого исследования показывают, что максимальная плотность мощности пропорциональна температуре топлива и обратно пропорциональна ширине осадка катализатора.

В работе [9] описано моделирование катода микрогидроструйного топливного элемента с упором на электрохимическую реакцию. Перенос кислорода смоделирован от входа в микроканал и до активных мест на поверхности слоя катализатора, где протекает реакция. В этой работе для моделирования катодного слоя катализатора использована модель агломератов. Результаты этого исследования производители микрогидроструйного топливного элемента использовали для того, чтобы обойти существующие трудности в производстве микрогидроструйных топливных элементов.

Все вышеперечисленные модели способны оценить лишь стационарные эксплуатационные характеристики микрогидроструйных топливных элементов.

Исследование переходных процессов в топливных элементах включает изменение оперативных условий их функционирования, таких как запуск и отключение системы, а также внезапные скачки мощности. Такие изменения оперативных условий могут вызывать изменения в концентрациях реагентов у поверхности электродов и в температуре элемента, которые формально определяют весь его динамический отклик.

В микрогидроструйных топливных элементах скорость жидкости и ширину канала устанавливают небольшими для того, чтобы понизить число Рейнольдса и таким образом добиться ламинарного характера течения. При низком числе Рейнольдса в микроканале устанавливается параболический профиль скоростей, а на поверхности электрода образуется диффузионный пограничный слой, ограничивая массоперенос к этой поверхности. Это ограничение массопереноса в микрогидроструйном топливном элементе приводит к уменьшению скорости подачи реагента к поверхности электрода. Поэтому уменьшается плотность мощности и степень использования топлива.

Хотя в последнее время было выполнено несколько работ по математическому моделированию переходных процессов в топливных элементах [10–15], насколько нам известно, не сообщалось о моделировании переходных процессов в микрогидроструйном топливном элементе.

В настоящей работе представлена модель переходного процесса в микрогидроструйном топливном элементе. Она дает оценку влиянию преобладающего динамического аспекта работы такого элемента, а именно влиянию массопереноса. Предложенная модель развита на основе программы COMSOL Multiphysics, сформулированы уравнения на основе законов сохранения массы, момента, вещества и электрических потенциалов. Эти уравнения связаны воедино с помощью уравнения Батлера–Фольмера. Для того чтобы оценить достоверность модели, полученные с ее по-

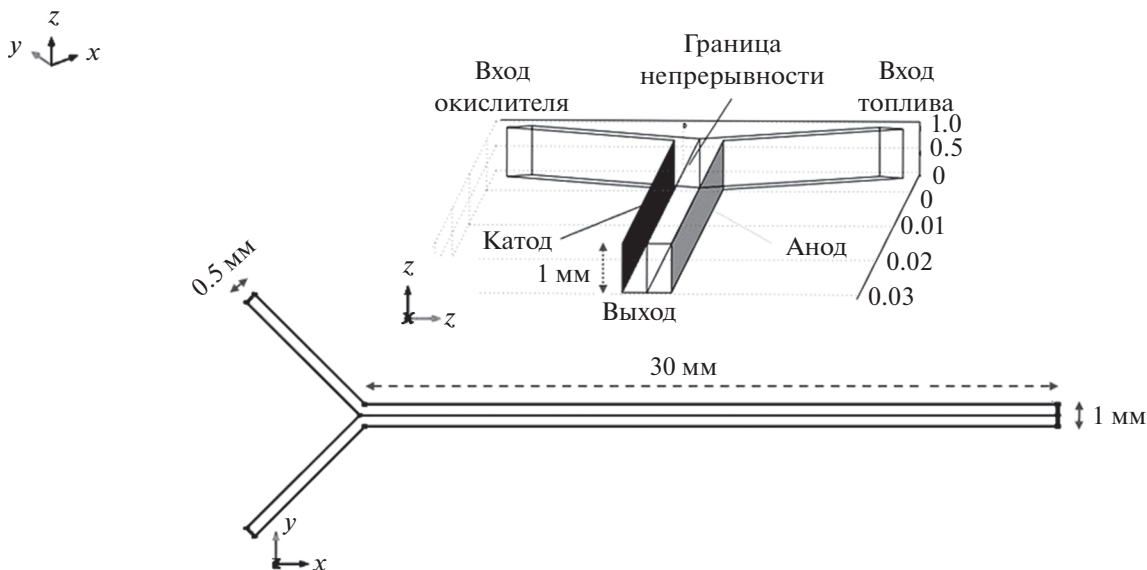


Рис. 1. Схема микрогидродструйного топливного элемента.

мощью результаты сравнивали с аналогичным экспериментальным исследованием. Наконец, исследовали переходный отклик микрогидродструйного топливного элемента на ступенчатое изменение напряжения на этом элементе. Напряжение на топливном элементе зависит от протекающего тока, т.е. от нагрузочного сопротивления. Поэтому влияние ступенчатого изменения напряжения на динамический отклик топливного элемента аналогично влиянию ступенчатого изменения тока (ступенчатого изменения сопротивления).

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

На основе модели, описанной в работе [5], используя метод конечных элементов, мы разработали трехмерную двухфазную не изотермическую численную модель переходного процесса в микрогидродструйном топливном элементе, которая была осуществлена в программе COMSOL Multiphysics. Эта модель использована для изучения электрохимических реакций и явлений массопереноса в таком элементе. На рис. 1 схематически показан Y-образный микрогидродструйный топливный элемент. В нем топливо и окислитель вводятся в микроканал через отдельные впускные отверстия и дальше движутся бок о бок двумя ламинарными потоками между электродами, расположенными вдоль канала. Отметим, что эти электроды одновременно являются граничными условиями.

Упрощающие предположения

Ниже приводятся основные приближенные физические и электрохимические условия действия микрогидродструйного топливного элемента.

(1) Система изотермична. Это предположение приемлемо, потому что вязкое рассеяние незначительно из-за низкой скорости течения.

(2) Генерирование и перенос тепла в модели не учитываются. Это предположение приемлемо ввиду малой толщины слоев.

(3) Концентрации реагентов распределены равномерно.

(4) Концентрация ионов водорода постоянна вдоль канала. Это предположение приемлемо, так как и топливо, и окислитель растворимы в жидком электролите.

(5) Функционирование микрогидродструйного топливного элемента лимитируется массопереносом реагентов к поверхностям электродов, а не массопереносом продуктов реакции. Поэтому массоперенос продуктов реакции в данном исследовании не учитывается.

Постоянные времени

Переходный отклик микрогидродструйного топливного элемента на изменения условий его функционирования определяется влиянием двух главных явлений: массопереноса и заряжения—разряда двойного электрического слоя. Эти два явления обсуждаются ниже.

Двойной электрический слой

Если привести в контакт электроды элемента с полярной жидкостью, то поверхность электродов приобретает электрический заряд. Этот поверхностный заряд далее индуцирует миграцию зарядов в жидкости вблизи стенок канала. Ионы в жидкости сильно притягиваются к поверхности и

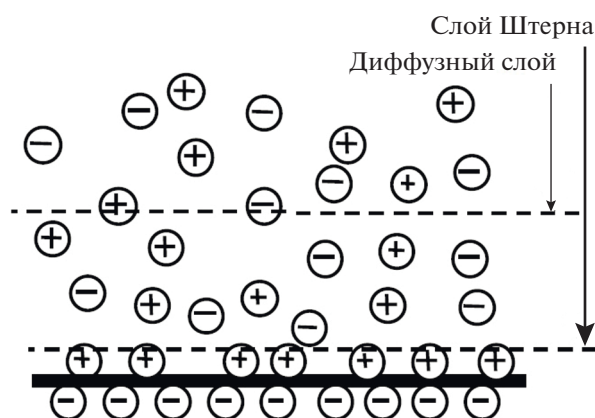


Рис. 2. Схематическое изображение двойного электрического слоя на границе раздела твердое тело/жидкость [16].

образуют очень тонкий слой, называемый слоем Штерна, в котором ионы жидкости образуют пары с зарядами на поверхности электрода. Слой Штерна влияет на распределение зарядов глубже в жидкости, образуя более толстый слой избыточных зарядов того же знака, что и в слое Штерна; этот называется диффузным слоем [16]. Эти два слоя в совокупности называют двойным электрическим слоем; он показан на рис. 2. Эти два слоя накапливают электрический заряд и действуют, как два последовательно включенных конденсатора. Емкость этих конденсаторов зависит от свойств электрода и электролита, таких как истинная площадь поверхности межфазной границы и диэлектрическая постоянная.

При большой концентрации электролита емкость конденсатора диффузного слоя намного больше, чем емкость конденсатора слоя Штерна, и результирующая емкость равняется приблизительно емкости слоя Штерна [17]. В микрогидродструйном топливном элементе емкость слоя Штерна составляет почти $80 \frac{\text{мкФ}}{\text{см}^2}$ [18, 19].

Далее необходимо вычислить омическое сопротивление ионного переноса для того, чтобы получить постоянную времени заряжения–разряда для слоя Штерна. Его можно вычислить следующим образом [20]:

$$R_{\text{ohm}} = \delta_s \left(\frac{1}{\sigma_s} \right), \quad (1)$$

где δ_s – толщина слоя Штерна, а σ_s – электропроводность электролита.

Таким образом, постоянная времени заряжения–разряда равняется:

$$\tau = C_s R_{\text{ohm}} = C_s \delta_s \left(\frac{1}{\sigma_s} \right), \quad (2)$$

где C_s – емкость слоя Штерна.

Диффузионный пограничный слой

В соответствии с граничным условием отсутствия проскальзывания, скорость жидкости у стенки микроканала почти нулевая, что приводит к параболическому профилю скорости жидкости в канале [21]. Благодаря незначительной скорости жидкости у стенки микроканала, а также отсутствию конвекции в направлении, перпендикулярном направлению течения в ламинарном потоке жидкости, на поверхности электродов микрогидродструйного топливного элемента образуется диффузионный пограничный слой [22]. Поскольку массоперенос реагентов к реакционной поверхности в этом слое ограничен, концентрация реагента в нем пренебрежимо мала по сравнению с концентрацией в объеме жидкости. Этот слой также называют обедненным пограничным слоем.

Толщина диффузионного пограничного слоя при максимальном диффузионном потоке равняется [22]:

$$\delta_D = 1.475 \left(\frac{DW_c x}{2u_{\text{max}}} \right)^{1/3}, \quad (3)$$

где D – коэффициент диффузии, u_{max} – максимальная скорость жидкости на центральной линии канала, W_c – ширина канала, а x – расстояние в направлении течения.

Согласно второму закону Фика [17]:

$$\nabla N + \frac{\partial c}{\partial t} = 0. \quad (4)$$

Интегрирование уравнения (4) по диффузионному слою приводит к следующему выражению:

$$N = \delta_D \frac{\partial c}{\partial t}, \quad (5)$$

где N – молярный поток реагента к поверхностям электродов, δ_D – толщина диффузионного слоя, а c – локальная концентрация жидкости. Из этого уравнения видно, что величина δ_D эквивалентна гидродинамической емкости диффузионного слоя.

Согласно первому закону Фика [17]:

$$N = -D \nabla c. \quad (6)$$

Используя это уравнение, получим диффузионный перенос через диффузионный слой в стационарном состоянии:

$$N = \frac{D}{\delta_D} (c_d - c_e). \quad (7)$$

Здесь c_d – концентрация реагента в объеме жидкости, c_e – концентрация реагента на поверхности электрода. Из этого уравнения видно, что

гидродинамическое сопротивление диффузионного слоя равно:

$$R_{\text{hyd}} = \frac{\delta_D}{D}. \quad (8)$$

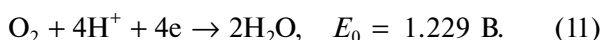
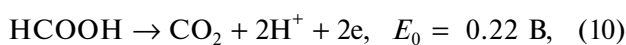
Поэтому постоянная времени переноса реагирующих частиц к поверхностям электродов может быть записана следующим образом:

$$\tau = \frac{\delta_D^2}{D}. \quad (9)$$

Сравнение уравнений (2) и (9) показывает, что в динамическом отклике микрогидроструйного топливного элемента преобладает перенос реагентов. Поэтому для простоты влияние слоя Штерна в нашей модели не рассматривается.

Определяющие уравнения

Электрохимические реакции на поверхностях анода и катода – это основа для генерирования электрического тока в топливных элементах. В данном микрогидроструйном топливном элементе окисление муравьиной кислоты и восстановление кислорода протекают по следующим уравнениям реакций:



Для моделирования работы топливного элемента были использованы уравнения сохранения массы, импульса, вещества и электрического потенциала, в которых употреблена переходная форма для сохранения импульса и вещества.

Сохранение массы и импульса

Из-за малого размера микроканала нашего микрогидроструйного топливного элемента и небольшой скорости течения жидкости в нем мы приняли, что это течение носит ламинарный характер. Далее принимаем, что это течение несжимаемо. Используя уравнения сохранения массы и импульса, опишем поле переходных скоростей жидкости в микроканале с помощью переходной формы уравнения Навье–Стокса и уравнения непрерывности [23]:

$$\nabla u = 0, \quad (12)$$

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho(u \nabla u) = -\nabla p + \mu \nabla^2 u. \quad (13)$$

В этих уравнениях u – это скорость жидкости, p – статическое давление, μ обозначает динамическую вязкость, а ρ – плотность жидкости.

Сохранение вещества

После определения поля скоростей жидкости в микроканале с помощью уравнения Навье–Стокса можно оценить явления массопереноса. В микрогидроструйном топливном элементе перенос реагирующего вещества в поперечном направлении по отношению к потоку жидкости почти нулевой, поэтому для доставки реагента к поверхности электрода необходим диффузионный перенос в этом направлении. Распределение концентраций топлива и окислителя в канале можно описать с помощью переходной формы уравнения конвективной диффузии [23]:

$$\delta_{\text{st}} \frac{\partial c}{\partial t} + \nabla(-D \nabla c + cu) = 0, \quad (14)$$

где δ_{st} – масштабный временной множитель.

Отметим, что на каталитически-активной поверхности только нормальный по отношению к ней поток дает вклад в отдаваемую элементом мощность. Так же, в используемой нами модели каталитические слои считаются границами, на которых протекают соответствующие электрохимические реакции. Таким образом, граничные условия для таких границ таковы:

$$\mathbf{n}(-D \nabla c + cU) = \frac{i}{nF}, \quad (15)$$

где F – постоянная Фарадея, i – плотность тока, рассчитанная по уравнению Батлера–Фольмера, n – число электронов, перенесенных в реакции, а \mathbf{n} – вектор нормали.

Правая часть этого уравнения дает скорость потребления вещества на электроде.

Сохранение электрического потенциала

Для моделирования электрического поля в электролите можно использовать следующие уравнения:

$$\sigma_{\text{elyt}} \nabla \nabla \phi_{\text{elyt}} = 0. \quad (16)$$

В этом уравнении σ_{elyt} – электропроводность электролита, а ϕ_{elyt} – локальный потенциал в электролите. Толщина каталитического слоя – около 10 мкм, т.е. она пренебрежимо мала, и поэтому при моделировании каталитический слой считается границей.

Кинетика реакции

Используя уравнение Батлера–Фольмера, получим локальную плотность тока i на поверхности электрода:

$$i = i_0 [e^{(cnF/RT)V_{\text{act}}} - e^{-(1-\alpha)nF/RT V_{\text{act}}}], \quad (17)$$

Здесь i_0 обозначает плотность тока обмена при концентрации реагента, выбранной в качестве

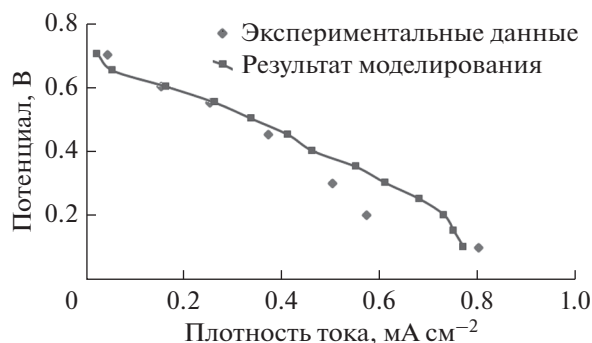


Рис. 3. Поляризационные кривые топливного элемента, полученные из эксперимента [24] и модели. (Здесь коэффициенты диффузии топлива и окислителя и плотность тока обмена на катоде приняты равными, соответственно, $2.456 \times 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ и 200 А м^{-3}).

концентрации сравнения, V_{act} — перенапряжение активации, α — коэффициент переноса заряда на электроде, R — универсальная газовая постоянная, а T — оперативная температура, которую мы считаем постоянным параметром.

На каждом электроде перенапряжение активации равняется:

$$V_{\text{act}} = \varphi_{\text{eltd}} - \varphi_{\text{elyt}} - E_{\text{REVERSIBLE}}, \quad (18)$$

где $E_{\text{REVERSIBLE}}$ — обратимый потенциал.

Начальные и граничные условия

Ниже детально обсуждаются начальные и граничные условия для решения определяющих уравнений.

(1) **Уравнение сохранения массы и импульса.** На входе элемента скорость жидкости принимается постоянной, в то время как на выходе принимается граничное условие нулевого давления. Для каждой стенки канала принимается граничное условие отсутствия проскальзывания. Для границы раздела топливо/окислитель принимается граничное условие непрерывности.

(2) **Уравнение сохранения вещества.** В точке входа топлива его концентрация принимается постоянной, в то время как концентрация окислителя считается равной нулю. С другой стороны, в точке входа окислителя концентрация кислорода принимается постоянной, а концентрация топлива — нулевой. Кроме того, поток на выходе считается конвективным, а для границы раздела топливо/окислитель принимается граничное условие непрерывности. На границе электрода, где потребляется реагент, принимается граничное условие потока внутрь. Для других границ принимается граничное условие изолирующей границы, поскольку через них никакой перенос не возможен.

(3) **Уравнение сохранения электрического потенциала.** К электродным границам приложимо граничное условие источника тока и граничное условие потенциала, в то время как другие границы считаются электрически изолированными.

Начальные условия для анализа переходных процессов принимаются просто как стационарные поля в предыдущем эксплуатационном режиме.

ПРОЦЕСС РЕШЕНИЯ

Используя графический интерфейс пользователя и предварительно запрограммированные модули COMSOL Multiphysics, мы сформулировали нашу модель. Программа COMSOL Multiphysics необходима для решения уравнений сохранения. При решении дифференциальных уравнений в частных производных она использует метод конечных разностей. С использованием зависящего от времени отделенного множества выбирается процедура решения с помощью итерационного метода. Такой подход дает возможность устойчивой процедуры получения решения, позволяя сочетать различные модули. Отметим, что в настоящей работе для того, чтобы удостовериться в независимости решения от величины временной ступени, проверялись ступени времени различной величины. Для всех модулей с целью получения устойчивой процедуры решения за разумный промежуток времени применялся “решатель” UMFPACK для непосредственного решения линейных уравнений. Чтобы обеспечить сходимость решения и удостовериться в его точности и независимости от размера ячейки, воксель электродов использовали сетку с мелкими ячейками. Физическая картина по умолчанию — опция управляемого размера ячейки сетки в программе COMSOL Multiphysics — использовалась для того, чтобы в пограничных слоях генерировались мелкие элементы, а в объеме жидкости — крупные.

ПРОВЕРКА ДОСТОВЕРНОСТИ МОДЕЛИ

Для проверки достоверности модели мы использовали результаты экспериментальной работы [24], в которой был построен и исследован простой Y-образный микрогидроструйный топливный элемент. Мы реализовали такой же топливный элемент, используя нашу модель в среде COMSOL. На рис. 3 показаны стационарные поляризационные кривые, полученные в эксперименте и в результате моделирования. Сравнение этих двух поляризационных кривых подтверждает достоверность и точность предложенной модели.

Таблица 1. Входные параметры модели [7, 24]

Параметр	Анодный поток	Катодный поток
Скорость течения	500 мкл мин ⁻¹	500 мкл мин ⁻¹
Плотность	1000 кг м ⁻³	1840 кг м ⁻³
Динамическая вязкость	0.0017 Па с	0.0267 Па с
Постоянная Фарадея	96485.34 Кл моль ⁻¹	96485.34 Кл моль ⁻¹
Температура элемента	298 К	298 К
Универсальная газовая постоянная	8.314 Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	8.314 Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
Электропроводность	11.47 См м ⁻¹	43 См м ⁻¹
Коэффициент переноса заряда	0.5	0.5
Число перенесенных электронов	2	4
Плотность тока обмена	3.82×10^5 А м ⁻³	100 А м ⁻³
Концентрация на входе	2100 моль м ⁻³	0.5 моль м ⁻³
Коэффициент диффузии	8.3×10^{-10} м ² с ⁻¹	8.3×10^{-10} м ² с ⁻¹

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку концентрация топлива намного выше, чем концентрация окислителя, большое влияние на эксплуатационные характеристики топливного элемента оказывает концентрация кислорода на поверхности электродов. Поэтому мы рассмотрим переходный отклик на изменение концентрации именно кислорода. На рис. 4 показан переходный отклик на концентрацию кислорода вдоль поверхности катода при наложении ступени потенциала от 0.55 до 0.5 В (значения входных параметров для этого топливного элемента приведены в табл. 1). Вначале напряжение на элементе довольно велико (0.55 В), так что концентрация реагента на поверхности электрода также довольно велика, и толщина обедненного пограничного слоя мала. Когда же элемент работает при большом напряжении, его ток мал и потому скорость потребления реагента на электроде невелика. Таким образом, из-за низкой скорости потребления реагента на поверхности электрода концентрация реагента на поверхности электрода велика, и толщина обедненного пограничного слоя мала. При $t = 0.5$ с напряжение на элементе падает до 0.5 В, скорость потребления реагента на поверхности электрода растет вследствие роста тока элемента. Таким образом, в соответствии с постоянной времени переноса вещества в диффузионном слое, концентрация реагента на поверхности электрода со временем уменьшается, вызывая рост толщины обедненного пограничного слоя. В конце концов, устанавливается стационарное состояние.

Конвективный массоперенос в диффузионном пограничном слое, где имеет место лишь диффузионный массоперенос, незначителен, так что массоперенос к поверхности электрода ограничен. Поэтому, как показано на рис. 4, толщина обедненного пограничного слоя растет с ростом расстояния от точки входа в канал.

На рис. 5 показан переходный отклик локальной плотности тока при ступенчатом изменении напряжения. При $t < 0.5$ с, когда напряжение на элементе равняется 0.55 В, локальная плотность тока низка. При $t = 0.5$ с напряжение на элементе уменьшается до 0.5 В, локальная плотность тока резко возрастает, затем она падает во времени, пока не достигнет постоянного значения. Вначале, пока напряжение на элементе равняется 0.55 В, ток элемента довольно мал, и концентрация реагента на поверхности электрода высока. При $t = 0.5$ с напряжение на элементе падает до 0.5 В из-за довольно высокой концентрации реагента на поверхности электрода, и ток элемента резко возрастает. Этот рост плотности тока вызывает рост скорости потребления реагента на поверхности электрода. Поэтому, в соответствии с постоянной времени переноса вещества в диффузионном слое, концентрация реагента падает, вызывая спад локальной плотности тока. Этот процесс продолжается до тех пор, пока не установится стационарное состояние.

Как показано на рис. 5, локальная плотность тока уменьшается вдоль поверхности электрода. Это объясняется уменьшением концентрации ре-

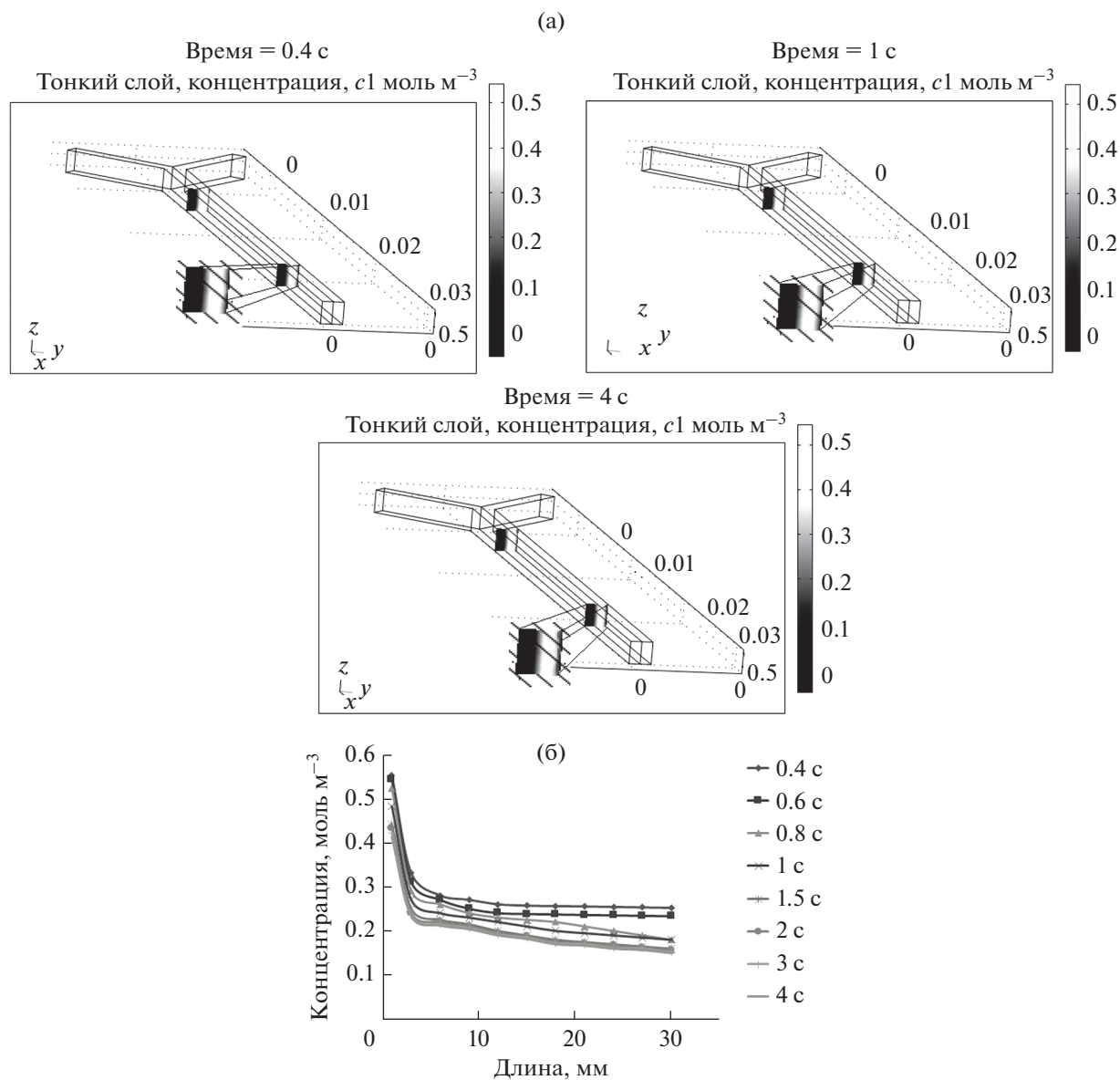


Рис. 4. Переходный отклик концентрации кислорода. Распределение концентрации кислорода: а – в поперечном сечении канала, б – вдоль границы раздела топливо/окислитель, при ступенчатом изменении напряжения с 0.55 до 0.5 В.

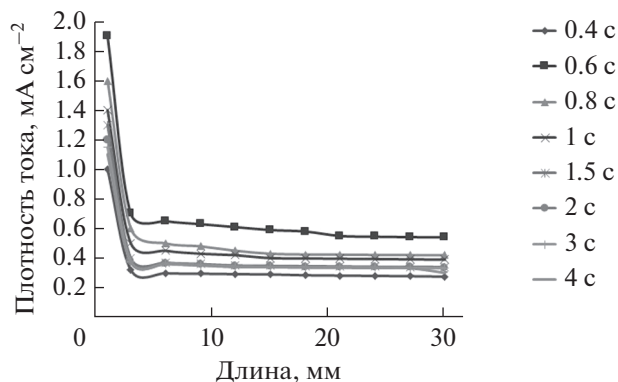


Рис. 5. Переходный отклик локальной плотности тока вдоль электрода при ступенчатом изменении напряжения с 0.55 до 0.5 В.

агента на поверхности электрода, вызванным образованием пограничного диффузионного слоя.

На рис. 6 показан переходный отклик средней плотности тока при ступенчатом изменении напряжения. Рисунок показывает, что при $t = 0.5$ с напряжение на элементе изменяется ступенчато с 0.55 до 0.5 В, но ток элемента не изменяется. Это объясняется ограниченным массопереносом в диффузионном слое.

На рис. 6 виден “перелет” плотности тока после ступенчатого изменения напряжения. Ограниченный массоперенос в диффузионном слое приводит к задержке во времени между ступенью потенциала и изменением концентрации реагента на поверхности электрода, что и вызы-

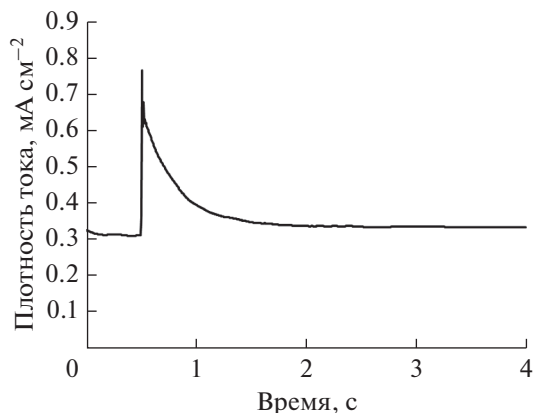


Рис. 6. Переходный отклик средней плотности тока при ступенчатом изменении напряжения с 0.55 до 0.5 В.

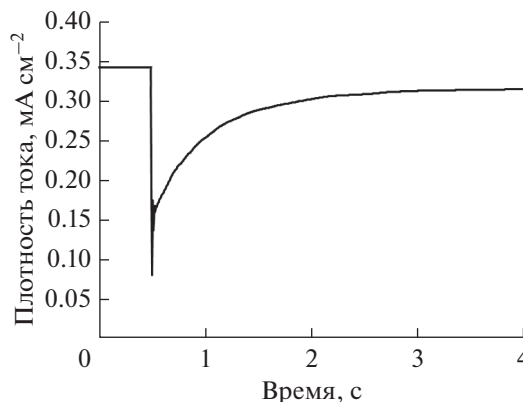


Рис. 7. Переходный отклик средней плотности тока при ступенчатом изменении напряжения с 0.5 до 0.55 В.

вает “перелет” тока. Как мы объясняли в связи с рис. 4 и 5, при $t < 0.5$ с напряжение на элементе равняется 0.55 В, концентрация реагента на поверхности электрода высока. Когда напряжение на элементе изменяется до 0.5 В из-за высокой концентрации реагента на поверхности электрода, ток элемента быстро возрастает. Затем он спадает во времени. В действительности, более высокий ток элемента приводит к более высокой скорости потребления реагента на поверхности электрода. Также из-за ограниченного массопереноса к поверхности электрода в пограничном диффузионном слое (в соответствии с постоянной времени переноса вещества в диффузионном слое) концентрация реагента на поверхности электрода спадает во времени, вызывая падение тока элемента. Ток элемента снижается в соответствии с постоянной времени переноса вещества в диффузионном слое (уравнение (9)).

На рис. 7 показан переходный отклик средней плотности тока на ступенчатое изменение напряжения с 0.5 до 0.55 В. Здесь наблюдается уже “недолет” плотности тока. Когда напряжение на элементе изменяется до 0.55 В, ток быстро спадает. Затем он постепенно увеличивается во времени. Быстрое первоначальное уменьшение тока элемента связано с низкой концентрацией реагента на поверхности электрода, когда напряжение на нем составляло 0.5 В. Что касается постепенного увеличения тока элемента, то можно сказать, что более низкий ток элемента приводит к более низкой скорости потребления реагента на поверхности электрода. Поэтому скорость переноса вещества в диффузионном слое превышает скорость потребления реагента, так что его концентрация на поверхности электрода растет во времени, соответственно вызывая и рост тока элемента со временем.

Для того чтобы прояснить влияние величины различных функциональных параметров топливного элемента на его переходный отклик, на рис. 8 показаны наблюдаемые усредненные “перелеты” и “недолеты” тока при различных значениях функциональных параметров. Полученные данные показывают, что особенности этих “перелетов” и “недолетов” тока можно изменять в соответствии со значениями параметров элемента. Как показано на рис. 8а, при повышенной концентрации кислорода на входе в канал плотность тока и диапазон ее изменений повышаются во время ступенчатого изменения напряжения. Другими словами, амплитуда “перелетов” и “недолетов” тока растет с ростом концентрации кислорода. Например, во время ступенчатого уменьшения напряжения начальная концентрация кислорода на поверхности электрода растет при повышении концентрации кислорода на входе в канал. Это вызывает рост пика плотности тока.

К тому же ток достигает стационарного состояния за более долгое время, если концентрация кислорода возрастает. Как показано на рис. 8б, отношение ширины канала к его высоте влияет на величину “перелетов” и “недолетов” тока элемента таким образом, что при большем отношении “ширина/высота” амплитуда таких “перелетов” и “недолетов” тока уменьшается. Действительно, в более широких жидкостных микроканалах поверхности электродов может достичь меньшее количество жидкости. Рисунок 8в демонстрирует влияние различной скорости реакции вещества на величину “перелетов” и “недолетов” генерированной плотности тока. Полученные результаты показывают, что при более низких скоростях реакции плотность тока элемента и масштаб ее изменений при ступенчатом изменении напряжения уменьшаются. Напротив, при более высоких скоростях реакций генерированный ток быстрее выходит на стационарное значение. Ри-

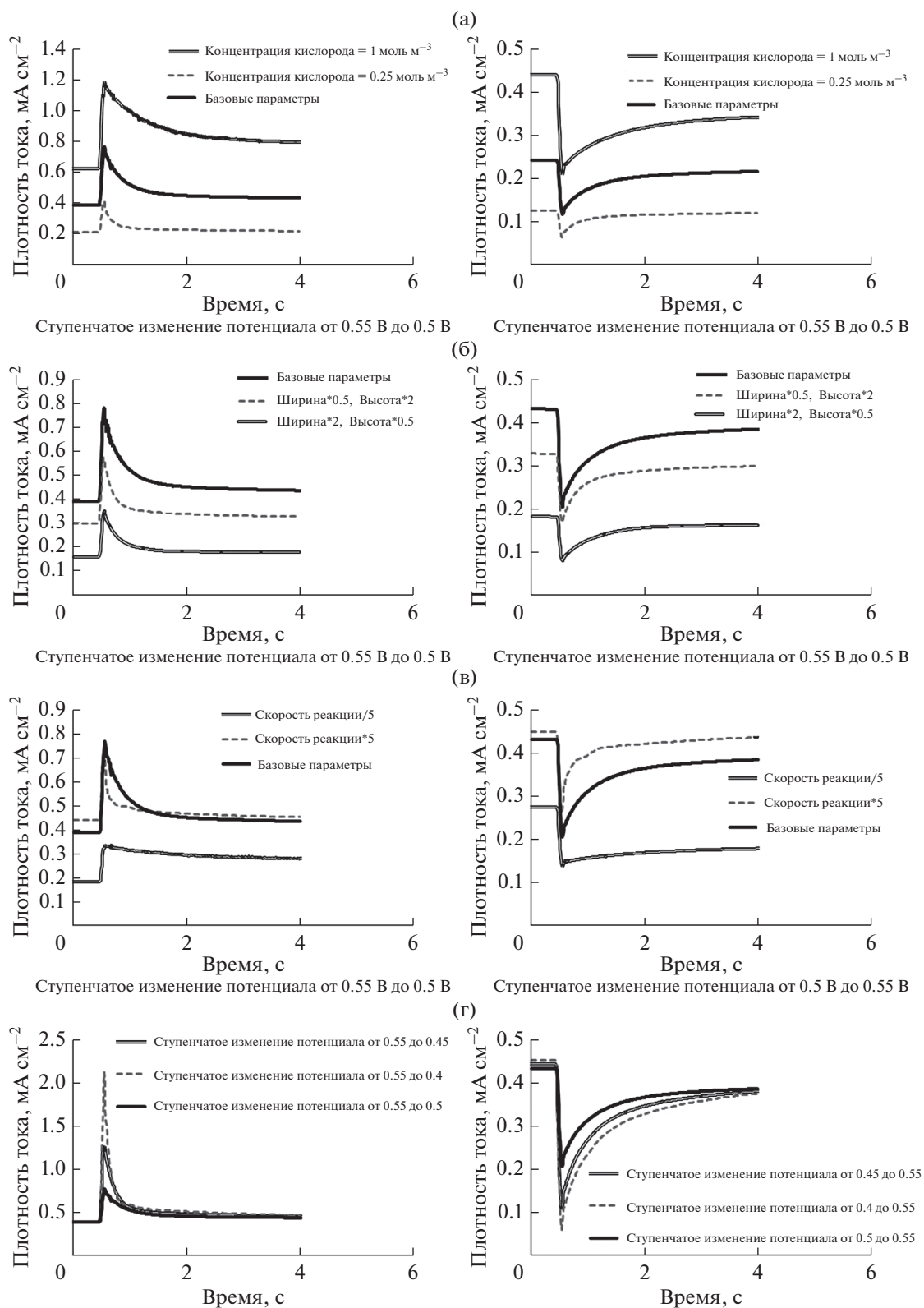


Рис. 8. Переходный отклик средней плотности при ступенчатом изменении напряжения при (а) различных поперечных сечениях канала, (б) различных концентрациях кислорода, (в) различных скоростях реакции, (г) различной высоте ступени напряжения при его изменении. На каждом рисунке кривая “базовые параметры” относится к переходному отклику тока элемента при параметрах, перечисленных в таблице. В случае других кривых один из параметров увеличен или уменьшен по сравнению с базовыми параметрами.

сунок 8г показывает влияние величины ступенчатого изменения напряжения на генерированный ток элемента. Эти данные показывают, что более сильное изменение напряжения ведет к большей амплитуде “перелетов” и “недолетов” тока.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана трехмерная двухфазная неизотермическая численная модель для исследования переходного процесса в микрогидроструйном топливном элементе, которая была осуществлена в программе COMSOL Multiphysics. Модель оценивает влияние доминирующего аспекта в работе микрогидроструйного топливного элемента – массопереноса. Результаты моделирования показали, что после ступенчатого изменения напряжения наблюдаются “перелеты” (“недолеты”) плотности тока, вызванные ограниченным массопереносом в диффузионном слое. Этот ограниченный массоперенос вызывает временной лаг между ступенчатым изменением напряжения и изменением распределения реагента у поверхности электрода. Первоначальная более высокая (более низкая) концентрация реагента у поверхности электрода в совокупности с ограниченным массопереносом в диффузионном слое приводят к уменьшению (увеличению) “перелета” (“недолета”) плотности тока после ступенчатого изменения напряжения. Результаты моделирования также показали, что во время такого ступенчатого изменения напряжения переходный ток отстает от напряжения из-за ограниченного массопереноса в диффузионном слое. Можно заключить, что именно свойства диффузионного слоя определяют переходный отклик микрогидроструйного топливного элемента. Проанализировано также влияние величины различных функциональных параметров, таких как различная концентрация кислорода, отношение ширины поперечного сечения канала к его высоте, скорость реакции вещества в элементе и высота ступени напряжения, на переходный отклик и “перелет” (“недолет”) тока элемента. Полученные результаты показывают, что:

1. Амплитуда “перелета” (“недолета”) тока растет с ростом концентрации кислорода.
2. С ростом отношения ширины канала к его высоте амплитуда “перелета” (“недолета”) тока уменьшается.
3. При небольшой скорости реакции плотность тока элемента и масштаб ее изменений при ступенчатом изменении напряжения уменьшаются, а при больших скоростях генерированный ток быстрее достигает своего стационарного значения.
4. Чем больше изменение напряжения, тем больше амплитуда “перелета” (“недолета”) тока.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hahn, R., Wagner, S., Schmitz, A., and Reichl, H., Development of micro fuel cells with organic substrates and electronics manufacturing technologies, *J. Power Sources*, 2004, vol. 131, p. 73.
2. McLean, G.F., Djilali, N., Whale, M., and Niet, T., Application of Micro-Scale Techniques to Fuel Cell Systems Design, *Proceedings of the 10th Canadian Hydrogen Conference*, 2000, p. 349.
3. Chang, M.H., Chen, F., and Fang, N.S., Analysis of membraneless fuel cell using laminar flow in a Y-shaped microchannel, *J. Power Sources*, 2006, vol. 159, p. 810.
4. Chen, F., Chang, M.H., and Lin, M.K., Analysis of membraneless formic acid microfuel cell using a planar microchannel, *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, p. 2506.
5. Ebrahimi Khabbazi, A., Richards, A.J., and Hoorfar, M., Numerical study of the effect of the channel and electrode geometry on the performance of microfluidic fuel cells, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 8141.
6. Feali, M.S. and Fathipour, M., Multi-objective optimization of microfluidic fuel cell. Russian Journal of Electrochemistry, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, p. 561.
7. Herlambang, Y.D., Shyu, J.C., and Lee, S.C., Numerical simulation of the performance of air-breathing direct formic acid microfluidic fuel cells, *Micro Nano Lett.*, 2017, vol. 12, p. 860.
8. Hollinger, A.S., Doleiden, D.G., Willis, M.G., DeLaney, S.C., Burbules, M.B., Miller, K.L., and Argun, N., Model-based analysis of thermal and geometrical effects in a microscale methanol fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, p. 5145.
9. Moein-Jahromi, M., Movahed, S., and Kermani, M.J., Numerical study of the cathode electrode in the Microfluidic Fuel Cell using agglomerate model, *J. Power Sources*, 2015, vol. 277, p. 80.
10. Sundmacher, K., Schultz, T., Zhou, S., Scott, K., Ginkel, M., and Gilles, E., Dynamics of the direct methanol fuel cell (DMFC): experiments and model-based analysis, *Chem. Eng. Sci.*, 2001, vol. 56, p. 333.
11. Ceraolo, M., Miulli, C., and Pozio, A., Modelling static and dynamic behaviour of proton exchange membrane fuel cells on the basis of electro-chemical description, *J. Power Sources*, 2003, vol. 113, p. 131.
12. Li, H.Y., Weng, W.C., Yan, W.M., and Wang, X.D., Transient characteristics of proton exchange membrane fuel cells with different flow field designs, *J. Power Sources*, 2010, vol. 196, p. 235.
13. Yan, W.M., Li, H.Y., and Weng, W.C., Transient mass transport and cell performance of a PEM fuel cell, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2017, vol. 107, p. 646.

14. Amiri, S., Hayes, R.E., and Sarkar, P., Transient simulation of a tubular micro-solid oxide fuel cell, *J. Power Sources*, 2018, vol. 407, p. 63.
15. Meng, H., Numerical investigation of transient responses of a PEM fuel cell using a two-phase non-isothermal mixed-domain model, *J. Power Sources*, 2007, vol. 171, p. 738.
16. Nguyen, N.T. and Wereley, S.T., *Fundamentals and Applications of Microfluidics*, 2nd ed., Boston: Artech House, 2006.
17. Bard, J. and Faulkner, L.R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, N.Y.: Wiley, 2000.
18. Bonnefont, A., Argoul, F., and Bazant, M.Z., Analysis of diffuse-layer effects on time-dependent interfacial kinetics, *J. Electroanal. Chem.*, 2001, vols. 1–2, p. 52.
19. Sprague, I.B. and Dutta, P., Modeling of diffuse charge effects in a microfluidic based laminar flow fuel cell, *Numerical Heat Transfer*, 2011, vol. 59, p. 1.
20. Ong, I.J., Double-layer capacitance in a dual lithium ion insertion cell, *J. Electrochem Soc.*, 1999, vol. 146, p. 4360.
21. Spiegel, C., *Modeling and Simulation using MATLAB*, N.Y.: Academic, 2008.
22. Probstein, R.F., *Physicochemical Hydrodynamics: An Introduction*, 2nd ed., N.Y.: Wiley, 2003.
23. Bird, R.B., Stewart, W.E., and Lightfoot, E.N., *Transport Phenomena*, 2nd ed., N.Y.: Wiley, 2002.
24. Choban, E.R., Markoski, L.J., Wieckowski, A., and Kenis, P.J.A., Microfluidic fuel cell based on laminar flow, *J. Power Sources*, 2004, vol. 128, p. 54.