

Моделирование электрических характеристик и старения электролизеров для разложения воды с протонообменной мембраной для устойчивого производства водорода: анализ поведения, ухудшения характеристик и надежности

Хания Марефа*, Франсуа Оже, Жан-Кристоф Оливье, Мохаммед Рхарда

Нантский университет, IREENA, UR 4642, 37 Университетский бульвар, Сен-Назер, 44600 Франция

Аннотация

Электролизеры для разложения воды с протонно-обменной мембраной (PEMWE) — это эффективные и экологически чистые устройства для производства водорода. В данной статье анализируются их статические и динамические электрические модели, объединённые с механизмами ухудшения характеристик. Статические модели описывают поведение в стационарном режиме, в то время как динамические модели воспроизводят переходные процессы в ответ на изменения входного сигнала. Разработанный подход к моделированию объединяет явления активации и диффузии, в результате чего получается новая модель PEMWE, которая точно отражает реальные условия и позволяет проводить быстрое моделирование. Электрическая модель объединена с моделью старения посредством двух ключевых коэффициентов: коэффициента ухудшения характеристик поверхности и коэффициента ухудшения характеристик мембраны, которые описывают механизмы ухудшения характеристик, влияющие на производительность электрода и мембраны. Линейная модель с использованием приближения Тейлора второго порядка позволяет разработать диагностический подход, который может способствовать оценке оставшегося срока службы PEMWE. Благодаря сопоставлению моделей старения с электрическими моделями посредством предложенных коэффициентов достигается более глубокое понимание того, как развиваются явления ухудшения характеристик и влияют на эффективность и долговечность электролизера. Объединённая структура позволяет разрабатывать стратегии прогнозирующего технического обслуживания, что делает ее ценной для промышленного производства водорода.

Ключевые слова: электролизер для разложения воды с протонно-обменной мембраной (PEM); кривая поляризации; электрическое моделирование; кривая линейной поляризации; моделирование старения; ухудшение характеристик; надежность; производство водорода; точка максимальной производительности

0 Введение

Предполагают, что водород станет жизненно важным энергоносителем в будущих энергетических системах. Однако, поскольку он в природе в элементарной форме встречается нечасто, его необходимо производить. Среди доступных технологий PEMWE представляют собой перспективное решение для производства водорода с использованием возобновляемой электроэнергии. Они обладают высокой эффективностью, компактностью, быстрым динамическим реагированием и работают при относительно низких температурах, что делает их эффективными как для интеграции в сеть, так и для автономных применений [1]. Электролиз представляет собой экологически чистый метод производства, который способствует отходу от угольной энергетики и экономическому росту за счет сокращения выбросов парниковых газов.

Несмотря на свои преимущества, электролизеры для разложения воды с протонно-обменной мембраной (PEMWE) сталкиваются с постоянными задачами, ограничивающими их широкое распространение и срок службы. Высокая стоимость критически важных материалов, включая платиновые и иридиевые катализаторы и перфторированные мембраны, представляет собой значительный экономический барьер. Для решения этих задач, связанных со стоимостью, были предприняты значительные усилия по разработке передовых материалов и инновационных

конструкций ячеек [2,3]. Помимо экономических задач, электролизеры с протонно-обменной мембраной также сталкиваются с вопросами долговечности, которые напрямую влияют на срок их службы. Механическое напряжение, термические циклы и химическое разрушение мембранных материалов приводят к ухудшению характеристик с течением времени [4-6]. Эти механизмы ухудшения характеристик приводят к тому, что срок службы обычно короче, чем желаемый для промышленного применения, что ограничивает коммерческую жизнеспособность технологии и ее долгосрочную экономическую привлекательность.

Для решения задач долговечности и продления срока службы электролизеров необходимы надежные методы диагностики, позволяющие оценивать скорость старения и ухудшения характеристик. Эти диагностические инструменты позволяют разрабатывать стратегии профилактического обслуживания, которые могут значительно повысить долговечность системы и оптимизировать эксплуатационные характеристики. Благодаря точному мониторингу закономерностей ухудшения характеристик операторы могут планировать целенаправленные мероприятия до возникновения критических сбоев, что в конечном итоге повышает долгосрочную надежность и экономическую целесообразность систем электролизеров с протонообменной мембраной (РЕМ). Эффективные подходы к диагностике в основе своей опираются на точное математическое моделирование для понимания и прогнозирования поведения системы. Математическое моделирование стало важнейшим инструментом для понимания поведения PEMWE, оптимизации параметров конструкции, разработки передовых стратегий управления и поддержки обнаружения и диагностики неисправностей в реальном времени [1]. В то время как экспериментальные исследования дают важные сведения о принципах работы электролизеров [7-9], вычислительное моделирование предлагает экономически эффективную и гибкую альтернативу, которая облегчает исследование в широком диапазоне рабочих условий без ограничений и затрат, связанных с физическими испытаниями.

Развитие моделирования PEMWE значительно продвинулось за последние десятилетия. Хотя электролиз был внедрен в промышленность в течение десятилетий, особенно в щелочных системах, целенаправленные усилия по моделированию технологии PEMWE начались в основном в 1990-х годах [8]. Эти ранние усилия первоначально были сосредоточены на применении в топливных элементах, а позже, в начале 2000-х годов, были адаптированы для систем электролизных установок [9]. Сегодня моделирование PEMWE превратилось в устойчивую область исследований, в которой многочисленные исследования используют термодинамические принципы и кинетику Батлера — Фольмера для моделирования электрохимических свойств в различных условиях эксплуатации [10-17].

В рамках этой зрелой области моделирования электрические модели стали особенно ценными для анализа систем благодаря своей вычислительной эффективности и способности описывать ключевые электрохимические явления. Поведение электролизерных систем можно охарактеризовать с помощью двух основных категорий моделей: статических и динамических. Статические модели основаны на алгебраических уравнениях для описания стационарных соотношений, в то время как динамические модели используют дифференциальные уравнения для описания переходных реакций системы на изменения входных параметров, таких как температура, расход, давление и ток. Динамические модели необходимы для приложений, требующих управления в реальном времени и точного прогнозирования производительности.

В [11], например, статическая модель была объединена с тепловой моделью для поддержки алгоритмов обнаружения и идентификации неисправностей. Этот подход к диагностике на основе модели эффективно изолирует неисправности в датчиках, исполнительных механизмах и элементах системы. Однако ему не хватает возможности оценивать критические параметры старения, такие как ухудшение характеристик мембраны и слоя катализатора.

В [12,13] были предложены динамические модели больших сигналов для PEMWE. Модель в [12] включает недиссоциированные электроды, механизмы переноса протонов и двухслойную структуру диффузионного слоя, состоящую из активационного слоя (AL) и газодиффузионного слоя (GDL), а также паразитные явления. В отличие от этого, [13] включает как диссоциированные, так и недиссоциированные модели электродов, хотя и опускает динамику переноса протонов. Из-за сложности моделей больших сигналов модели малых сигналов (или импедансные модели) часто используются в качестве приближения вокруг рабочих точек. Модель малых сигналов, выведенная из динамического поведения системы, представлена в [12].

Эквивалентные схемы, такие как модели, основанные на Рэндлса-Варбурге [13], изображают физические процессы PEMWE с использованием электрических элементов. К ним относятся резисторы для потерь на мембране и переносе заряда, конденсаторы для эффектов двойного слоя, а элементы Варбурга учитывают потери цепи в системе. Другие модели еще больше упростили это, используя RC-ветви для демонстрации активации динамиков на обоих электродах, резистивных мембранах и источника постоянного тока для равновесного электронного потенциала [14].

Хотя эти подходы к электрическому моделированию значительно расширили наше понимание рабочего поведения PEMWE и стратегий управления, остается критический пробел в вопросах прогнозирования долгосрочной производительности и анализа ухудшения характеристик. Большинство существующих моделей сосредоточены на учете электрохимических явлений во время нормальной работы, с ограниченным рассмотрением процессов постепенного ухудшения, которые в конечном итоге определяют срок службы системы. Это ограничение становится особенно важным при рассмотрении практического применения PEMWE в промышленных условиях, где точная оценка срока службы и стратегии прогнозирующего технического обслуживания имеют важное значение для экономической эффективности.

Последние достижения продемонстрировали большой потенциал технологии PEMWE, при этом постоянно предпринимаются усилия, направленные на снижение затрат при одновременном повышении долговечности [1]. Однако точная оценка остаточного срока службы (RUL) PEMWE остается серьезной задачей из-за медленного и сложного характера процессов ухудшения характеристик. Хотя долгосрочные экспериментальные исследования необходимы для понимания срока службы системы, они трудоемки и затратны по ресурсам. В результате моделирование механизмов ухудшения характеристик приобретает все большее значение для обеспечения устойчивого прогнозирования производительности в течение длительных периодов времени [1]. Несмотря на значительный объем исследований стратегий управления и динамического моделирования электролизеров, сравнительно немного исследований посвящено конкретно параметрам ухудшения характеристик PEMWE.

Несмотря на то, что многие исследования были посвящены моделированию ухудшения характеристик топливных элементов с протонно-обменной мембраной (PEM), моделирование ухудшения характеристик и исследования электролизеров с PEM остаются редкими и ограниченными. Моделирование ухудшения характеристик в топливных элементах с PEM широко изучалось, и исследователи разработали комплексные подходы [15-22]. В этих исследованиях были разработаны методологии для моделирования различных механизмов ухудшения характеристик, таких как истончение мембраны, растворение катализатора, коррозия углеродной подложки и воздействие механических напряжений. В отличие от этого, моделирование ухудшения характеристик, специально разработанное для электролизеров с PEM, остается значительно недоработанным. Лишь ограниченное количество исследований посвящено этой важнейшей области [23,24]. Это несоответствие подчеркивает существенный пробел в исследованиях, который необходимо устранить для обеспечения надежного прогнозирования срока службы и оптимизации технического обслуживания систем PEMWE.

Учитывая этот значительный пробел в исследованиях и острую необходимость в комплексных моделях ухудшения характеристик PEMWE, становится крайне важным изучить ограниченные, но ценные работы, которые начали решать эту задачу. Немногие существующие исследования в этой области предоставляют важные фундаментальные сведения о конкретных механизмах ухудшения характеристик и подходах к моделированию, которые могут послужить основой для будущих направлений исследований и практических стратегий внедрения. В следующем разделе рассматривается ряд ключевых работ, посвященных ухудшения характеристик PEMWE.

Механизмы ухудшения характеристик в PEMWE, в частности мембран, широко изучались, при этом высвобождение фторида использовалось в качестве ключевого параметра. В работе [23] представлен заметный вклад, моделирующий старение мембраны путем учета проникновения кислорода, образования перекиси водорода и генерации радикалов посредством реакции Фентона. Модель также отслеживает истончение мембраны с течением времени за счет высвобождения фторида. Она анализирует влияние плотности тока и температуры (40 °C, 60 °C и 80 °C), показывая, что более высокие температуры значительно ускоряют ухудшение характеристик, в то время как влияние плотности тока меньше и носит нелинейный характер — возрастает до определенного момента, а затем снижается.

В [24] авторы представляют подробную физико-химическую модель для воспроизведения электрохимического растворения иридия в слое анодного катализатора электролизеров для разложения воды с твердоэлектролитной мембраной (PEM). Модель включает процессы переноса массы и заряда, протонную проводимость, зависящую от влажности, и распределение перенапряжений для оценки параметров электролитической ячейки (EC). Модель показывает, что высокоэффективная EC, хотя и более эффективна на начальном этапе, претерпевает объемное растворение иридия и, следовательно, более стремительное ухудшение характеристик. Скорость растворения воспроизводится как показательная функция перенапряжения анодной реакции и зависит от свойств слоя катализатора, таких как толщина, содержание иридия и активная площадь поверхности. В исследовании делается вывод о том, что оптимизация удельного расхода иридия имеет важное значение для технико-экономической эффективности производства водорода методом электролиза с использованием протонно-обменной мембраны.

Хотя эти модели представляют собой важный теоретический прогресс в понимании механизмов ухудшения характеристик PEMWE, их практическая реализация в промышленных условиях сталкивается со значительными сложностями, связанными с возможностями мониторинга и диагностики в реальном времени. Важнейшей задачей при внедрении PEMWE является дефицит методов диагностики на основе моделей, которые могут работать в реальном времени, неинвазивно и без необходимости использования специализированного оборудования. Хотя существует несколько методов диагностики для мониторинга производительности и ухудшения характеристик PEMWE, большинство из них ограничены применением в автономном режиме или зависят от специального оборудования, что ограничивает их практическую ценность.

Существующие стратегии диагностики систем PEMWE можно условно разделить на электрические и неэлектрические методы, каждый из которых имеет свои преимущества и ограничения [25,26]. Электрические методы диагностики включают анализ поляризации, электрохимическую импедансную спектроскопию (EIS) и оценку распределения тока [27,28].

Эти методы используют электрохимические характеристики системы для оценки производительности и выявления закономерностей ухудшения характеристик. В дополнение к этим электрическим подходам, неэлектрические методы диагностики включают визуальный осмотр, тепловизионную съемку, ядерно-магнитный резонанс и методы исследования пучка [26,29,30]. Хотя эти методы диагностики могут дать ценную информацию о микроскопических явлениях ухудшения характеристик, они сталкиваются со значительными ограничениями при их

применении. Например, исследования спектроскопии переменного импеданса успешно выявили конкретные участки ухудшения характеристик в системах PEMWE, например, продемонстрировав, что на анодной стороне происходит более сильное ухудшения характеристик, при этом сопротивление поляризации резко возрастает после 1000 часов работы [28]. Однако практическое применение этих методов серьезно ограничено необходимостью использования специализированного оборудования и сложных протоколов. Что наиболее важно, эти методы, как правило, требуют физических модификаций системы, разборки стека или прерывания работы, что делает непрерывную онлайн-диагностику непрактичной для промышленных применений, где необходима бесперебойная работа.

В противоположность этому, некоторые исследователи изучили альтернативные подходы, которые потенциально могут обеспечить возможности мониторинга в реальном времени. К ним относятся микросенсоры, интегрированные с помощью технологии MEMS для мониторинга локальной температуры, потока жидкости, напряжения и плотности тока [31,32], анализ акустической эмиссии для обнаружения образования пузырьков кислорода [25], акустическая времяпролетная визуализация для исследования распределения реагентов [33] и автоматизированная ионная хроматография для отслеживания концентрации ионов фторида в качестве индикатора ухудшения характеристик мембраны [34]. Однако, несмотря на возможность работы в режиме реального времени, эти методы по-прежнему требуют специализированного оборудования и ограничены в своей способности изолировать конкретные неисправности, что подчеркивает сохраняющуюся задачу разработки действительно практических, неинвазивных диагностических решений для промышленного применения PEMWE.

Выявленные ограничения существующих подходов к диагностике в сочетании с отдельным рассмотрением электрического моделирования и моделирования старения в современной литературе указывают на фундаментальный пробел в методологии исследований PEMWE. Всесторонний обзор литературы показывает, что существующие исследования, как правило, рассматривают электрическое моделирование и моделирование старения PEMWE как отдельные области. До настоящего времени ни одна опубликованная работа не продемонстрировала их интеграцию. Более того, исследования, сфокусированные на диагностике на основе моделей, опирающихся на математические соотношения и физические законы системы, остаются относительно ограниченными для управления состоянием PEMWE.

Цель данного исследования — восполнить этот пробел путем объединения электрических моделей и моделей старения для разработки единой структуры, включающей два критически важных параметра ухудшения характеристик: коэффициент ухудшения характеристик поверхности и коэффициент ухудшения характеристик мембраны. Это объединение позволяет применить новый подход к диагностике в режиме реального времени без необходимости использования специализированных инструментов. В качестве второго вклада данное исследование представляет подход к моделированию на основе линейной поляризации, который облегчает извлечение и интерпретацию коэффициентов ухудшения характеристик, предлагая количественную оценку состояния системы. Этот подход позволяет осуществлять мониторинг снижения производительности в режиме реального времени, тем самым повышая точность и оперативность стратегий прогнозирующего технического обслуживания. Разработанная в данном исследовании модель приводит к новому подходу к диагностике, который использует только измерения тока и напряжения системы, исключая необходимость в дополнительном оборудовании.

Данная статья разделена на несколько отдельных частей для обеспечения ясного и всестороннего понимания рассматриваемых тем. В разделе 1 рассматриваются электрические модели и модели старения, вводятся динамические электрические модели и модели старения, включая модели ухудшения характеристик катализатора и ухудшения характеристик мембраны. В этом разделе также представлены электрические модели, учитывающие эффекты старения, модели

стационарного состояния и модели линейной поляризационной кривой. В разделе 2 представлен важный технический анализ чувствительности смещения и наклона линейной модели к коэффициентам старения, а в разделе 3 приведено математическое доказательство обратимости линейной модели. В разделе 4 описывается экспериментальный стенд и представлены как экспериментальные, так и имитационные результаты, интерпретируются выходные данные модели и подчеркиваются последствия полученных результатов. Раздел 5 завершает статью, суммируя ключевые моменты и основные результаты. Кроме того, в приложениях содержится подробная дополнительная информация и перечислены все параметры, использованные в данной работе.

1 Электрические модели и модели старения

Электрическая модель, включающая динамические и нелинейные элементы, разработана на основе электрохимических и физических принципов. Помимо стандартных уравнений, были внесены улучшения для обеспечения точного и быстрого моделирования системы, поскольку динамика модели является высокоточной. Повышенная точность достигается за счет учета проницаемости мембраны для водорода и взаимодействия между активацией и диффузией. В отличие от большинства моделей PEMWE [12], которые часто разделяют эти явления для упрощения системы и используют два отдельных коэффициента для корректировки расхождений, наш подход объединяет эти факторы в единую модель. Экспериментальные наблюдения подтверждают, что поляризационную кривую все еще можно разделить на три различных области, в каждой из которых преобладают явления активации, диффузии или омического взаимодействия. Поскольку предполагается, что рабочая температура будет контролироваться, тепловая модель не требуется.

1.1 Динамическая электрическая модель

С целью моделирования использовалась электрическая схема, показанная на рис. 1.

Параметр V_{cell} описывается ниже:

$$V_{cell}(T, I_{cell}) = V_{rev}(T) + V_e(T, I_e) + R_{elz}(T)I_{cell} \quad (1)$$

где V_{cell} — напряжение ячейки [В], V_e — перенапряжение в электродах [В], R_{elz} — сопротивление ячейки [Ом], I_{cell} — ток ячейки [А], T — температура ячейки [К], а V_{rev} — обратимое напряжение [В], которое является минимальным потенциалом, необходимым для инициирования реакции диссоциации воды между двумя электродами электролитической ячейки [35], определяется следующим образом:

$$V_{rev} = \frac{\Delta G_R^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\left(\frac{p_{H_2}}{p_0} \right) \left(\frac{p_{O_2}}{p_0} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (2)$$

где p_{H_2} — давление водорода [бар], p_{O_2} — давление кислорода [бар], p_0 — эталонное давление

$$G_R^0$$

[бар], а Δd — свободная энергия Гиббса при нормальных условиях [Дж/моль].

Применяя стандартный формат уравнения Батлера-Фольмера, предполагая равные концентрации кислорода и водорода [36] (оба равны 1) и учитывая наличие тока переноса водорода [35], мы получаем

$$I_e = j_0 A \left(\left(1 - \frac{I_e}{I_{lim}} \right) e^{\frac{\alpha n F V_e}{RT}} - e^{-(1-\alpha) \frac{n F V_e}{RT}} \right) - I_{int} \quad (3)$$

where I_e is the current at electrodes [A], j_0 the exchange current density at electrodes [A/m²], A the active surface of electrodes [m²], I_{lim} the limiting current of electrolyzer [A], α the charge transfer coefficient and I_{int} the hydrogen crossover current [A].

By substituting $\alpha = a$, $1 - \alpha = b$, $j = \frac{j_0}{j_{lim}}$, $Z = \frac{nF}{RT}$, $I_{lim} = A j_{lim}$ and hydrogen crossover current $I_{int} = \frac{2F p_{H_2} K_{H_2}}{e_m}$ into (3) results into

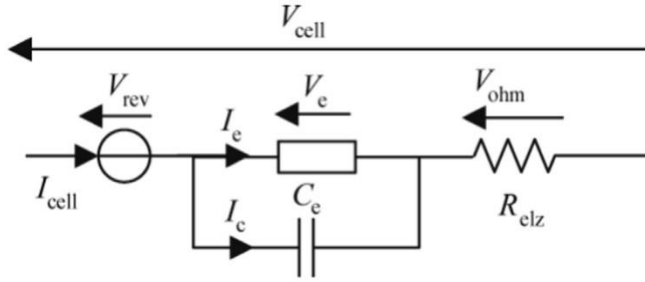


Рис. 1. Динамическая электрическая модель.

$$I_e(T, V_e) = \frac{j_0 A (e^{aZV_e} - e^{-bZV_e}) - \frac{2F p_{H_2} K_{H_2}}{e_m}}{1 + j e^{aZV_e}} \quad (4)$$

где K_{H_2} — проницаемость водорода в нафийон [mol m bar⁻¹s⁻¹], а e_m — толщина мембраны [м].

Чтобы учесть влияние обоих электродов, эквивалентный коэффициент переноса заряда был рассчитан по формуле [36],

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{\alpha_a} + \frac{1}{\alpha_c} \Rightarrow \alpha = \frac{\alpha_a \alpha_c}{\alpha_a + \alpha_c} \quad (5)$$

где α_a — это коэффициент переноса заряда для анода, и α_c — это коэффициент переноса заряда для катода.

Плотность тока обмена для обоих электродов, j_{0k} [A/m²], моделируются с помощью [23],

$$j_{0k} = n F r_{0k} T e^{-\frac{E_{0k}}{RT}} \quad (6)$$

где k — либо а (анод), либо с (катод), E_{0k} — энергия активации [Дж/моль], r_{0k} — параметр скорости [моль/Ксм²]. Плотность тока обмена для модели можно получить с помощью [36]

$$j_0 = j_{0a}^{\frac{\alpha_c}{\alpha_a + \alpha_c}} j_{0c}^{\frac{\alpha_a}{\alpha_a + \alpha_c}} \quad (7)$$

Перенапряжение в электродах можно выразить следующим образом:

$$I_c = C_e \frac{dV_e}{dt} = I_{cell} - I_e \rightarrow \frac{dV_e}{dt} = \frac{1}{C_e} (I_{cell} - I_e) \quad (8)$$

with : $C_e = \frac{l^2}{2DR_e}$, $R_e = \frac{dV_e}{dI_e} = \left(\frac{dI_e}{dV_e} \right)^{-1}$

где C_e — диффузионная емкость [Ф], l — длина диффузии [м], D — коэффициент диффузии [м²/с], а R_e — диффузионное сопротивление [Ом].

Для определения емкости электролизера необходимо учитывать как диффузионную, так и активационную емкости. Однако из-за зависимости активационной емкости от различных рабочих параметров и связанных с этим неопределенностей анализ ограничивается диффузионной емкостью. Модель включает два диффузионных слоя: активационный слой и слой газовой диффузии. Эти слои не соединены последовательно или параллельно, как это описано в динамической электрической модели электролизера [36]. Для учета характеристик обоих слоев выдвигается гипотеза, и среднее значение рассчитывается с использованием следующего подхода:

$$C_e = \frac{1}{4R_e} \left[\frac{l_{gdl}^2}{D_{gdl}} + \frac{l_{al}^2}{D_{al}} \right] \quad (9)$$

где l_{gdl} — длина газодиффузионного слоя (GDL) [м], l_{al} — длина активационного слоя (AL) [м], D_{gdl} — коэффициент диффузии в GDL [м²/с], а D_{al} — коэффициент активации в AL [м²/с].

При рассмотрении сопротивления электролизера учитываются сопротивления катода, анода и мембраны. Однако модель специально фокусируется на сопротивлении мембраны, признавая его наиболее влиятельным фактором. Это сопротивление рассчитывается в соответствии с методом, представленным в [36]:

$$R_{elz}(T) = \frac{e_m}{\sigma_{mem}(T)A} \quad (10)$$

где σ_{mem} — проводимость мембраны [С/м], которую можно определить как

$$\sigma_{mem}(T) = (0.005139\lambda - 0.00326)e^{1268\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)} \quad (11)$$

1.2 Модели старения

Несколько факторов, ответственных за явление ухудшения характеристик в PEMWE, включают в себя ряд воздействий окружающей среды и эксплуатации. Жесткая среда, характеризующаяся высокой кислотностью и окислительными условиями, способствует ухудшению характеристик элементов, включая растворение катализатора, истончение мембраны и пассивацию биполярных пластин [21,22]. Кроме того, значительную роль играют условия эксплуатации, такие как температура, циклы давления, плотность тока и циклы производства электроэнергии. Выбор материала также влияет на скорость ухудшения характеристик. К числу обычно выявляемых показателей ухудшения характеристик относятся ухудшение показателей электрокатализатора и слоя катализатора, мембраны, биполярной пластины и токосъемников. Наше внимание сосредоточено, в частности, на растворении катализатора и ухудшения характеристик мембраны [23,24].

1.2.1 Модель ухудшения характеристик катализатора

Ухудшение характеристик катализатора в PEMWE, особенно анодного катализатора, происходит постепенно из-за жесткой электрохимической среды, что означает, что она обычно не приводит к внезапному сбою [37]. Стабильность анодного электрокатализатора особенно важна, поскольку анод работает при высоких потенциалах (>1,5 В). Иридий, обычно используемый в качестве анодного катализатора, известен своей природной стабильностью и устойчивостью к химическому воздействию. Однако при длительной эксплуатации наблюдалось растворение иридия, особенно при высоких плотностях тока (4 А/см²) [38]. Шон и др. [39] продемонстрировали, что наночастицы иридия подвергаются значительному растворению и передвижению в таких условиях. Долгосрочные испытания показали, что значительная часть частиц иридия рассеивается в мембрану, что приводит к уменьшению электрохимической площади поверхности (ECSA) и

увеличению активации перенапряжения, что свидетельствует об ухудшении характеристик поверхности [40].

Несмотря на свою присущую стабильность, иридий может растворяться в течение тысяч часов работы при воздействии радикалов и высоких потенциалов [24]. Ухудшение параметров растворения иридия, определенная в [24], модифицирована для определения коэффициента

деградации поверхности $\tau_s = A(t)/A(0)$ в качестве решения следующего ODE

$$\frac{d\tau_s}{dt}(t) = - \frac{2\kappa_{\text{Ird}}M_{\text{Ir}}\sqrt{\tau_s}}{r_0\rho_{\text{Ir}}} e^{\frac{z_{\text{Ir}}F}{RT}(V_e - \eta_{\text{OER}} + \eta_{\text{Ird}})} \quad (12)$$

where $d\tau_s/dt$ is the surface degradation speed [1/s], $A(t)$ the active surface area at specific time [m²], $A(0)$ the initial active surface area [m²], r_0 the initial iridium radius [m],

κ_{Ird} the specific dissolution rate per unit surface area of iridium [mol m⁻²s⁻¹], M_{Ir} the molar mass of iridium [kg/mol], ρ_{Ir} the density of iridium [kg/m³], τ_s the surface degradation ratio which refers to active surface area reduction and it shows over time how much the active surface area is getting lost, a_{Ir} the transfer coefficient of iridium oxidation, F the Faraday constant [C/mol], R the universal gas constant [J/mol K], T the operating temperature [K], V_e the overvoltage in electrodes [V], η_{OER} the reversible potential of the Oxygen Evolution Reaction (OER) [V], and η_{Ird} the reversible potential of the iridium dissolution reaction [V].

1.2.2 Модель ухудшения характеристик мембраны

Широко признано, что перекись водорода (H₂O₂) и связанные с ней радикальные частицы, такие как гидропероксиды (HO₂) и гидроксиды (HO), образуются под воздействием газов, проникающих на поверхность катализатора. Эти окисляющие частицы атакуют иономер, вызывая разрыв цепи, расщепление и потерю функциональных групп [37]. Впоследствии перфторсульфоновая кислота, лежащая в основе мембраны, ухудшается, что приводит к выделению фторида и серы, истончению мембраны и ухудшению её характеристик.

В этом разделе представлена модель ухудшения характеристик мембраны. Хотя основные аспекты этой модели основаны на полуэмпирической модели ухудшения параметров мембраны, описанной в [23], специфическое развитие скорости истончения толщины мембраны, обозначаемое как $\tau_m = e_m(t)/e_{m0}$, с $e_{m0} = e_m(0)$, обеспечивает количественную оценку ухудшения мембраны. Такое ухудшение параметров в основном обусловлено переносом кислорода, что приводит к образованию перекиси водорода и выделению фторида. Развитие этого процесса описывается следующим образом:

$$\frac{d\tau_m}{dt}(t) = -\frac{A_1 A_2 x_{O_2} p_{O_2}}{p_0 \omega \rho_{\text{Nafion}} \tau_m e_{m0}} \times \left(\lambda_r \frac{p_{\text{sat}}}{p_{O_2}} - 1 \right) e^{-\frac{a_{\text{eq}} F}{R} \left(\frac{V_{\text{cell}}}{T} + n V_e \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{deg}}} \right) \right)} \quad (13)$$

$$\text{with } \begin{cases} p_{\text{sat}} = p_{\text{sat}_0} \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{sat}}} - \frac{1}{T} \right)\right) \\ \lambda_r = \frac{2}{15} (\lambda - 7) \end{cases} \quad (14)$$

where $d\tau_m/dt$ is the membrane degradation speed [1/s], A_1 the fluoride release rate [$\text{kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$], A_2 is an adjustable constant, x_{O_2} the oxygen molar fraction on dry air, p_{O_2} the partial pressure at anode [bar], p_0 the reference pressure [bar], ω the massic fraction of fluorine in Nafion, ρ_{Nafion} the density of dry Nafion [kg/m^3], e_{m0} the initial membrane thickness [m], τ_m the membrane degradation ratio which refers to membrane thinning and it shows over time how much the membrane is getting lost, λ_r the relative humidity, p_{sat} the saturation pressure of water vapor [bar], a_{eq} the equivalent transfer coefficient, V_{cell} the voltage of cell [V], n the number of moving electrons in the chemical

reaction ($n = 2$), T_{deg} the reference temperature for thickness degradation [K], p_{sat_0} the initial saturation pressure of water vapor [bar], ΔH_{vap} the vaporation enthalpy [J/mol], T_{sat} the saturation temperature [K], λ the membrane hydration rate, which can have a value between 7 and 25 and $e_m(t)$ the membrane thickness at specific time [m].

Eqs. (12) and (13) represent the degradation model of the system, which interfaces with the electrical model through the degradation ratios. It is important to mention that τ_m and τ_s are deduced from two coupled ordinary differential equations.

1.3 Электрические модели, включая модели старения.

To integrate the aging parameters into the electrical model, considering $A(t) = \tau_s A_0$ and $e_m(t) = \tau_m e_{m0}$, $I_{\text{int}} = \frac{K_n}{\tau_m}$, with $K_n = \frac{2Fp_{H_2}K_{H_2}}{e_{m0}}$, $C_e = \frac{1}{4R_e} \left[\frac{l_{\text{gdl}}^2}{D_{\text{gdl}}} + \frac{l_{\text{al}}^2}{D_{\text{al}}} \right]$, $\tau_r = \frac{\tau_m}{\tau_s}$ and using Eqs. (4) and (8), we derive

$$\frac{dV_e}{dt} = \frac{4R_e}{\left(\frac{l_{\text{gdl}}^2}{D_{\text{gdl}}} + \frac{l_{\text{al}}^2}{D_{\text{al}}} \right)} \left(I_{\text{cell}} - \frac{\tau_s A_0 j_0 [e^{aZV_e} - e^{-bZV_e}] - \frac{K_n}{\tau_m}}{1 + je^{aZV_e}} \right) \quad (15)$$

Наконец, сопротивление электролизера можно определить следующим образом:

$$R_{\text{elz}}(T, \tau_s, \tau_m) = \frac{\tau_m e_{m0}}{\tau_s A_0} \times \frac{1}{\sigma_{\text{mem}}(T)} = K_{\Omega}(T) \frac{\tau_m}{\tau_s} \quad (16)$$

$$\Rightarrow R_{\text{elz}}(T, \tau_s, \tau_m) = \tau_r K_{\Omega}(T)$$

$$\text{with } K_{\Omega}(T) = \frac{e_{m0}}{A_0 \sigma_{\text{mem}}(T)} \quad (17)$$

где τ_r - коэффициент снижения сопротивления.

1.4 Стационарная модель

Математические модели, используемые для описания поляризационной кривой электролитической ячейки, основаны на физических законах и эмпирических уравнениях и включают параметры, имеющие физический смысл. Стационарная модель получается путем удаления конденсатора, показанного на рис. 1. Такая электрическая стационарная модель может быть упрощена путем пренебрежения вторым членом уравнения Батлера-Фольмера, который представляет собой обратную окислительно-восстановительную химическую реакцию.

Фактически, динамическая электрическая модель, представленная в предыдущем разделе, упрощается путем удаления динамической части, поэтому (15) упрощается и принимает вид:

$$I_{\text{cell}} = I_e = \frac{\tau_s A_0 j_0 e^{aZV_e} - \frac{K_n}{\tau_m}}{1 + j e^{aZV_e}} \quad (18)$$

Перенапряжение в электролизере (V_e) рассчитывается путем упрощения (18) и подстановки упрощенного выражения в уравнение (1), что дает напряжение ячейки (20).

$$V_e = \frac{RT}{anF} \left(\ln \left(\frac{I_{\text{int}} + I_{\text{cell}}}{I_{\text{lim}} - I_{\text{cell}}} \right) + \ln \left(\frac{I_{\text{lim}}}{\tau_s A_0 j_0} \right) \right) \quad (19)$$

$$V_{\text{cell}}(T, I_{\text{cell}}, \tau_s, \tau_m) = V_{\text{rev}} + \frac{RT}{anF} \left(\ln \left(\frac{I_{\text{int}} + I_{\text{cell}}}{I_{\text{lim}} - I_{\text{cell}}} \right) + \ln \left(\frac{I_{\text{lim}}}{\tau_s A_0 j_0} \right) \right) + \tau_r K_{\Omega} \times I_{\text{cell}} \quad (20)$$

1.5 Модель линейной поляризационной кривой

In steady-state operation, the derivative of V_e is equal to zero ($dV_e/dt = 0$), so the cell current is equal to the electrode current, $I_{\text{cell}} = I_e$ (see (18)). To facilitate a practical monitoring of aging during operation, the analysis is simplified by focusing exclusively on the ohmic region, where voltage and current exhibit a linear relationship (see Fig. 2).

The linear polarization curve model is a fundamental analytical technique for elucidating the voltage-current relationship in PEMWEs. This mathematical approach simplifies the complex electrochemical interactions by precisely identifying and characterizing the system's critical operational points, particularly the inflection point where the electrolyzer's performance characteristics undergo a significant transition. By solving $d^2V_{\text{cell}}/dI_{\text{cell}}^2 = 0$ which leads to $d^2V_e/dI_e^2 = 0$, it can be shown that the inflection point occurs at $I_{\text{inf}} = (I_{\text{lim}} - I_{\text{int}})/2$. Applying a second-order Taylor approximation at the inflection current yields a refined mathematical representation of the cell's voltage-current behavior. This approximation is valuable for both theoretical analysis and practical applications, as it enhances the understanding of the voltage-current characteristics and contributes to the optimization of electrolyzer performance and control strategies.

$$V_{\text{cell}} \approx V_{\text{cell}}^{\text{oc}} + R_{\text{lin}}I_{\text{cell}}$$

$$\text{with} \begin{cases} V_{\text{cell}}^{\text{oc}} \approx V_{\text{rev}} + V_{\text{eappro}} \\ R_{\text{lin}} \approx R_{\text{elz}} + R_{\text{eappro}} \end{cases} \quad (21)$$

c

$$V_e \approx V_{\text{eappro}} + R_{\text{eappro}}I_{\text{cell}}$$

$$\text{with} \begin{cases} V_{\text{eappro}} \approx \frac{RT}{anF} \left[-\ln(j) - 2 \left(\frac{\tau_s A_0 j_{\text{lim}} - \frac{K_n}{\tau_m}}{\tau_s A_0 j_{\text{lim}} + \frac{K_n}{\tau_m}} \right) \right] \\ R_{\text{eappro}} \approx \frac{RT}{anF} \frac{4}{\tau_s A_0 j_{\text{lim}} + \frac{K_n}{\tau_m}} \end{cases} \quad (22)$$

where $V_{\text{cell}}^{\text{oc}}$ is the open circuit cell voltage of the linear model. It is important to note that if $K_n \neq 0$, both $V_{\text{cell}}^{\text{oc}}$ and R_{lin} are dependent on τ_s and τ_m . Consequently, τ_s and τ_m can be estimated from the values of $V_{\text{cell}}^{\text{oc}}$ and R_{lin} . In contrast, if $K_n = 0$, $V_{\text{cell}}^{\text{oc}}$ only depends on T , and R_{lin} alone cannot be used to determine the values of both τ_s and τ_m .

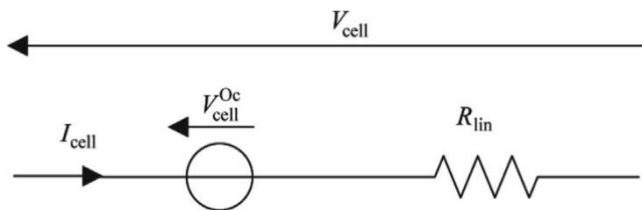


Рис. 2. Линейная модель для PEMWE.

2. Исследование анализа чувствительности

Анализ чувствительности помогает оценить реакцию модели на изменения ключевых параметров, выявляя те, которые оказывают наибольшее влияние. В данном исследовании анализ чувствительности был сосредоточен на параметрах, влияющих на наклон и смещение системы. Путем вычисления частных производных этих переменных по параметрам старения этот подход позволяет количественно оценить, как изменения параметров влияют на реакцию системы. Эти

данные имеют решающее значение для совершенствования метода идентификации и обеспечения надежной работы в различных условиях.

The negative partial derivative $\partial R_{lin}/\partial \tau_s$ indicates that R_{lin} increases as τ_s decreases, as shown by their relationship in Fig. 3 (left). Conversely, the positive partial derivative $\partial R_{lin}/\partial \tau_m$ means R_{lin} increases as τ_m increases, as can be seen in Fig. 3 (right).

The left panel of Fig. 3 demonstrates that when $\tau_s > 0.3$, V_{cell}^{oc} remains constant regardless of τ_s and $R_{lin} \propto 1/\tau_s$. The right panel illustrates that for $\tau_m > 0.3$, both V_{cell}^{oc} and R_{lin} exhibit weak sensitivity to τ_m .

$$S_{R_{lin}}(\tau_s) = \frac{\tau_s}{R_{lin}} \frac{\partial R_{lin}}{\partial \tau_s} = -\frac{\tau_s}{R_{lin}} \left(\frac{4RT}{anF} \frac{A_0 j_{lim}}{(\tau_s A_0 j_{lim} + K_n/\tau_m)^2} + \frac{\tau_m}{\tau_s^2} K_{\Omega} \right) \quad (23)$$

$$S_{R_{lin}}(\tau_m) = \frac{\tau_m}{R_{lin}} \frac{\partial R_{lin}}{\partial \tau_m} = +\frac{\tau_m}{R_{lin}} \left(\frac{4RT}{anF} \frac{K_n/\tau_m^2}{(\tau_s A_0 j_{lim} + K_n/\tau_m)^2} + \frac{K_{\Omega}}{\tau_s} \right) \quad (24)$$

Подобным образом, чувствительность V_{cell}^{oc} по отношению к τ_s и τ_m может быть выражена следующим образом:

$$S_{V_{cell}^{oc}}(\tau_s) = \frac{\tau_s}{V_{cell}^{oc}} \frac{\partial V_{cell}^{oc}}{\partial \tau_s} = -\frac{\tau_s}{V_{cell}^{oc}} \left(\frac{4RT}{anF} \frac{K_n A_0 j_{lim}}{\tau_m (\tau_s A_0 j_{lim} + K_n/\tau_m)^2} \right) \quad (25)$$

$$S_{V_{cell}^{oc}}(\tau_m) = \frac{\tau_m}{V_{cell}^{oc}} \frac{\partial V_{cell}^{oc}}{\partial \tau_m} = -\frac{\tau_m}{V_{cell}^{oc}} \left(\frac{4RT}{anF} \frac{\tau_s}{\tau_m} \frac{K_n A_0 j_{lim}}{\tau_m (\tau_s A_0 j_{lim} + K_n/\tau_m)^2} \right) \quad (26)$$

Исходя из знака частных производных смещения по τ_s и τ_m , смещение увеличивается по мере уменьшения обоих параметров старения, в соответствии с рис. 3.

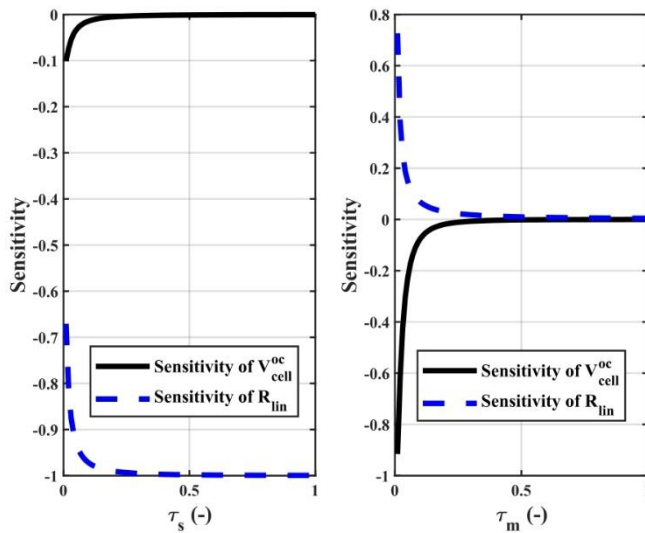


Рис. 3. Зависимость наклона и смещения от параметров старения в диапазоне от нуля до единицы.

На основе исследования чувствительности и представленного рисунка незначительное влияние τ_m и небольшие изменения смещения подтверждают выводы о том, что τ_m можно принять равным 1 для упрощения модели, а смещение V_{cell}^{oc} менее значительно по сравнению с наклоном R_{lin} , на который следует обратить основное внимание для точного анализа и практического применения.

3 Исследование анализа обратимости

This section focuses on demonstrating the invertibility of the linearized model. Specifically, we establish that τ_s and τ_m can be mathematically recovered from R_{lin} and V_{cell}^{oc} . This proof provides a rigorous justification for the ability to infer τ_s and τ_m based on the values of R_{lin} and V_{cell}^{oc} , confirming the model's validity in enabling such recovery.

The expression for $R_{lin}(T, \tau_s, \tau_m)$ is given by $\frac{RT}{anF} \frac{4}{\tau_s A_0 j_{lim} + \frac{K_n}{\tau_m}} + \frac{\tau_m}{\tau_s} K_\Omega$, by considering $B = \frac{RT}{anF}$, so

$$R_{lin} = \left(\frac{4B}{\tau_s A_0 j_{lim} + \frac{K_n}{\tau_m}} + \frac{\tau_m}{\tau_s} K_\Omega \right) \quad (27)$$

Согласно уравнениям 21 и 22, можно вывести следующее выражение:

$$V_{cell}^{oc} = V_{rev} - B \ln(j) - 2B \left(\frac{\tau_s - \frac{K_n}{A_0 j_{lim} \tau_m}}{\tau_s + \frac{K_n}{A_0 j_{lim} \tau_m}} \right) \quad (28)$$

Определяя $C = \frac{K_n}{A_0 j_{lim}}$, выражения становится равным

$$D = \frac{V_{rev} - B \ln(j) - V_{cell}^{oc}}{2B} = \frac{\tau_s - \frac{C}{\tau_m}}{\tau_s + \frac{C}{\tau_m}} \quad (29)$$

Из следующего уравнения можно рассчитать значение τ_s на основе значения τ_m .

$$\tau_s = \frac{1+D}{1-D} \frac{C}{\tau_m} \quad (30)$$

Подставив уравнение 30 в уравнение 27, мы получаем следующее полиномиальное уравнение второго порядка

$$a\tau_m^2 + b\tau_m - c = 0$$

$$\text{with : } \begin{cases} a = \frac{K_\Omega}{C} \left(\frac{1-D}{1+D} \right) \\ b = \frac{4B}{A_0 j_{lim} \left(\frac{1+D}{1-D} C + K_n \right)} \\ c = R_{lin} \end{cases} \quad (31)$$

$$\tau_s = \frac{1+D}{1-D} \frac{C}{\tau_m}.$$

После нахождения значения τ_m , величину τ_s можно рассчитать, используя

4 Обсуждение результатов

4.1 Результаты проведённых экспериментальных исследований

В данном исследовании четыре идентичных электролизера, соединенных последовательно, были протестированы в одинаковых условиях с использованием экспериментального испытательного стенда. На рис. 4 представлена общая схема экспериментального испытательного стенда. В данном исследовании исследовались двухъячеечные электролизеры с протонно-обменной мембраной (PEM) от компании H-Тес Education (Колледж-Стейшн, Техас, США). На аноде использовалась смесь IrOx, а на катоде — 60% Pt/C. В качестве поля потока и токосъемника для обоих электродов использовалась титановая сетка. Для подачи стабильного и регулируемого напряжения на электролизеры использовался генератор постоянного напряжения. Такая последовательная

конфигурация гарантирует, что все четыре электролизера используют один и тот же ток, что упрощает изучение характеристик каждой ячейки в одинаковых электрических условиях. В схему был установлен датчик тока, обозначенный как «А» на рис. 4, для непрерывного контроля тока, протекающего через систему. Для обеспечения точного контроля напряжения и тока на каждом электролизере система сбора и управления данными была сопряжена с программным обеспечением LabVIEW. LabVIEW использовался для сбора данных в реальном времени как о токе, так и о напряжении во время экспериментов. Благодаря использованию этой платформы мы смогли динамически отслеживать, записывать и анализировать данные, обеспечивая точность измерений и управление в реальном времени во время тестирования. На протяжении всего процесса температура поддерживалась постоянной. Представлен ступенчатый профиль тока для получения поляризационной кривой, математически определяемый как $I_{\text{cell}} = \{0.5n | n \in \mathbb{Z}, 0 \leq n \leq 32\}$, где n представляет собой индекс шага, позволяющий осуществлять контролируемое и постепенное увеличение тока. Каждый шаг поддерживается в течение 30 секунд, чтобы обеспечить достижение системой стационарного состояния, минимизировать переходные эффекты и зафиксировать характерные электрохимические свойства.

На рис. 5 наглядно представлена модель поляризационной кривой и экспериментальная поляризационная кривая для одного из электролизеров, что подтверждается их тесным соответствием экспериментальным данным. Модель поляризационной кривой (синяя линия с круговыми маркерами) точно соответствует экспериментальным данным (черная линия с круговыми маркерами), демонстрируя эффективность модели в воспроизведении реальных электрохимических свойств PEMWE. Незначительные отклонения при некоторых плотностях тока могут быть обусловлены экспериментальными неопределенностями или неучтенными явлениями, но в целом наблюдается хорошее соответствие. Точка перегиба (красный кружок) около 8,6 А указывает на изменение вогнутости поляризационной кривой. Определение этой точки имеет решающее значение для оптимизации условий работы электролизера во избежание потерь эффективности из-за ограничений переноса масс.

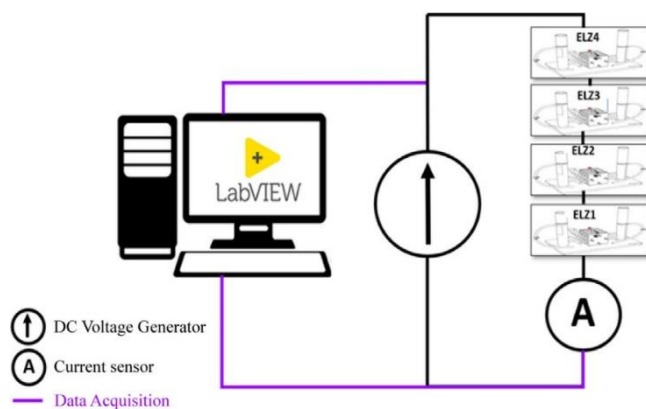


Рис. 4. Схема установки экспериментального испытательного стенда.

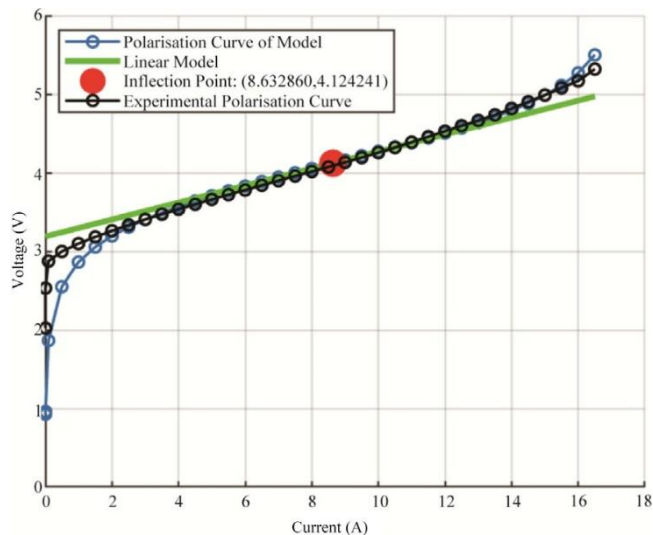


Рис. 5. Поляризационная кривая двух последовательно соединенных ячеек PEMWE. Модели и результаты проведенных экспериментальных исследований.

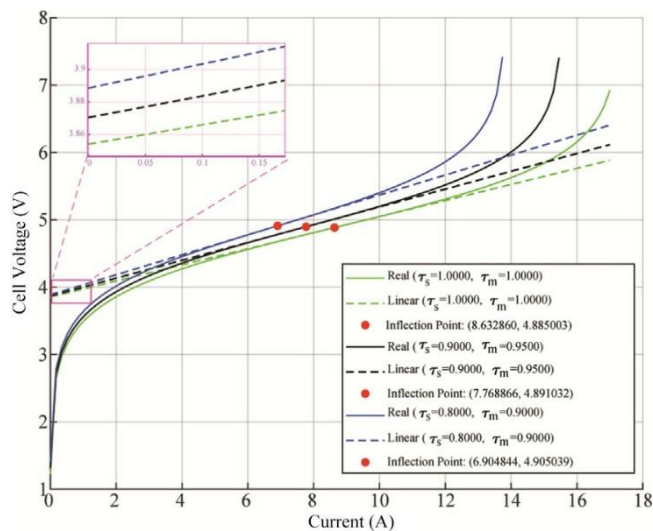


Рис. 6. Поляризационная кривая двух последовательно соединенных ячеек PEMWE, полученная для трех различных коэффициентов ухудшения параметров.

4.2 Результаты моделирования

Поляризационная кривая, показанная на рис. 6, иллюстрирует зависимость напряжения ячейки (V) от тока ячейки (A) для электролизера с протонно-обменной мембраной (PEMWE) при различных степенях ухудшения характеристик поверхности и мембраны. Кривые построены для трех наборов параметров ухудшения характеристик. Каждая пара сплошных и пунктирных линий представляет собой соответственно реальное и линейное приближение характеристик электролизера. По мере увеличения степени ухудшения характеристик напряжение ячейки при заданном токе возрастает, следовательно, увеличивается и мощность. Это указывает на более высокие перенапряжения из-за ухудшения характеристик, проявляющиеся в виде дополнительных резистивных и активационных потерь внутри ячейки. Реальная модель (сплошные линии) отражает истинные характеристики электролизера, включая нелинейности и детальные составляющие перенапряжения. Линейная модель (пунктирные линии) обеспечивает более точное приближение в омической области поляризационной кривой, где зависимость между напряжением и током приблизительно линейна. Этот диапазон обычно наблюдается при средних плотностях тока. При более низких и более высоких плотностях тока отклонения между реальной и линейной моделями становятся более

выраженными. Линейная модель недооценивает потери активации при низких токах и напряжение при высоких токах из-за ограничений переноса масс.

Важной особенностью, подтвержденной этим анализом, является наличие точек перегиба (отмеченных красными точками), указывающих на переход между различными режимами работы. По мере старения электролизера (уменьшения значений τ_s и τ_m) ток, при котором возникают эти точки перегиба, систематически уменьшается с 8,6 А ($\tau_s = 1$, $\tau_m = 1$) до 7,7 А ($\tau_s = 0,9$, $\tau_m = 0,95$) и далее до 6,9 А ($\tau_s = 0,8$, $\tau_m = 0,9$). Примечательно, что, хотя токи в точках перегиба существенно уменьшаются с течением времени, соответствующие напряжения остаются практически постоянными, составляя приблизительно 4,9 В, на всех стадиях ухудшения характеристик. Постоянство напряжения в точке перегиба является ценным диагностическим индикатором. Оно предполагает, что, хотя старение влияет на ток, при котором происходит переход между режимами работы, требуемое напряжение для этого перехода остается стабильным. Это явление потенциально может быть использовано в качестве эталона для мониторинга состояния и оценки работоспособности электролизера в течение всего срока его службы. Это явление можно описать математически с помощью следующего соотношения, которое определяет напряжение в точке перегиба:

$$V_{\text{cell}}(I_{\text{inf}}) = V_{\text{rev}} + \frac{RT}{anF} \ln\left(\frac{j_{\text{lim}}}{j_0}\right) + \frac{K_{\Omega}}{2} \times \left(\tau_m A_0 j_{\text{lim}} - \frac{K_n}{\tau_s}\right) \quad (32)$$

The analysis of (32) reveals that while $V_{\text{cell}}(I_{\text{inf}})$ theoretically depends on both τ_m and τ_s parameters, the mathematical modeling demonstrates that $V_{\text{cell}}(I_{\text{inf}})$ remains nearly constant across a wide range of these parameters' values, as illustrated in Fig. 7.

Визуализация тепловой карты, полученная из математической модели (32), подтверждает, что, несмотря на значительные вариации как τ_s (0,5–1,0), так и τ_m (0,7–1,0), представляющие различные стадии старения электролизера, напряжение ячейки в точке перегиба остается в узком диапазоне приблизительно 2,044–2,053 В. Этот ограниченный диапазон напряжения составляет менее 0,5%.

Это открытие имеет важное значение для практического применения систем диагностики электролизеров, поскольку оно обеспечивает надежный эталон, по которому можно измерять снижение производительности. Отслеживая отклонения от ожидаемой точки перегиба тока, операторы потенциально могут обнаруживать аномальное поведение, указывающее на ускоренное снижение производительности или сбой в элементах, требующий вмешательства. Экспериментальная проверка этого теоретического открытия станет ценным направлением будущих исследований для подтверждения его практической эффективности в реальных электролизерных системах.

Аналогично поляризационной кривой, на рис. 8 показаны кривые мощности для трех состояний ухудшения характеристик. По мере его увеличения максимальная достижимая мощность уменьшается. Это связано с совокупным эффектом увеличения напряжения ячейки и уменьшения токовой емкости (предельного тока). При усилении ухудшения характеристик пиковая точка мощности смещается в сторону меньших токов, и максимальная выходная мощность уменьшается. Это смещение подчеркивает необходимость тщательного мониторинга и смягчения последствий ухудшения характеристик для поддержания оптимальной производительности.

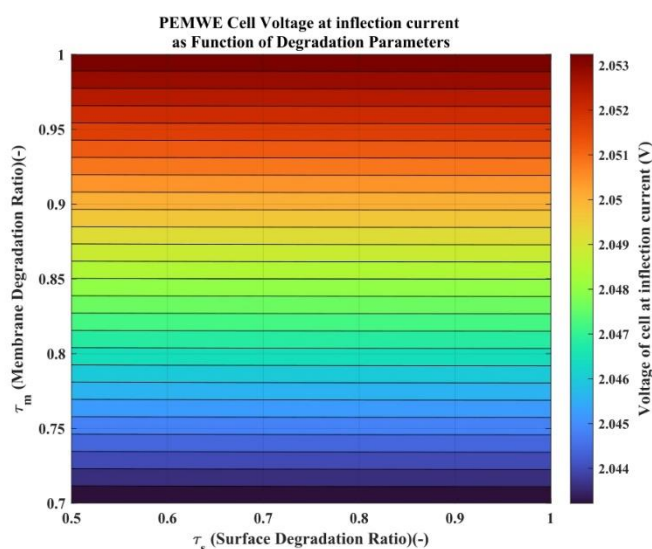


Рис. 7. Напряжение ячейки в точке перегиба тока для различных значений τ_s и τ_m .

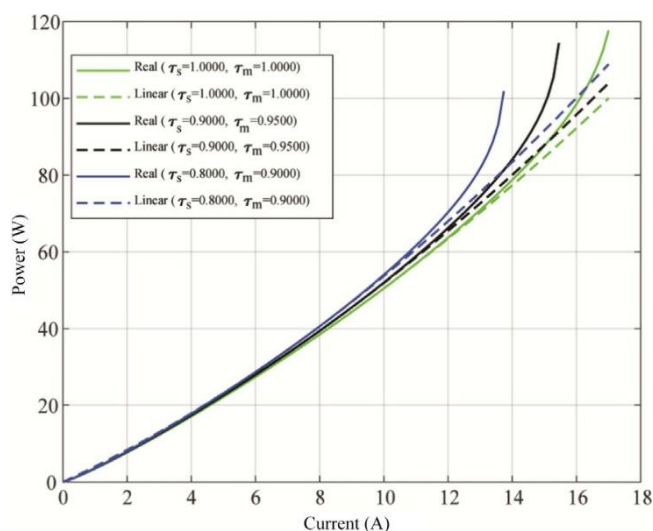


Рис. 8. Кривая мощности двух последовательно соединенных ячеек PEMWE, полученная для нескольких коэффициентов ухудшения характеристик.

Учитывая, что номинальный ток исследуемого электролизера составляет 4,5 А, ожидается, что он будет непрерывно работать при этом токе в течение приблизительно 4,5 лет. Предполагается, что за этот период эксплуатации ухудшение характеристик поверхности снизит производительность примерно до 70% от ее первоначального значения, в то время как ухудшение характеристик мембраны приведет к меньшему снижению, примерно до 95% от ее первоначального состояния. Это предположение основано на относительно небольшом изменении коэффициента ухудшения характеристик мембраны τ_m .

Эта гипотеза подтверждается несколькими исследованиями механизмов электрохимического ухудшения характеристик. Хорошо известно, что ухудшение характеристик поверхности происходит гораздо быстрее, чем у мембраны (т.е., $\tau_s \ll \tau_m$), что указывает на то, что истончение мембраны является более плавным процессом [41]. Процессы ухудшения характеристик поверхности, такие как разрушение слоя катализатора, загрязнение и потеря активных центров, происходят быстрее, поскольку они находятся в непосредственном контакте с электрохимической реакцией. Поскольку эти процессы происходят непосредственно в месте реакции, они быстро уменьшают эффективную площадь поверхности, что приводит к более немедленному влиянию на производительность ячейки. Эти процессы могут привести к значительному и относительно быстрому уменьшению

функциональной площади поверхности, доступной для электрохимической реакции. Однако, если мы рассмотрим обратный вариант моделирования ($\tau_m \ll \tau_s$), когда истончение мембраны становится доминирующим ухудшением характеристик, роль мембраны как разделителя может стать некорректной. Это может привести к опасному смешиванию кислорода и водорода, потенциально вызывая катастрофические последствия, такие как серьезный сбой системы или даже взрывы, делающие электролизер бесполезным [37].

На рисунках 9 и 10 показаны свойства ухудшения характеристик как поверхности, так и мембраны в течение пяти лет для профиля постоянного тока ($I = 4,5 \text{ A}$). Как показано на рисунке 9, ухудшение характеристик поверхности прогрессирует постепенно, при этом коэффициент ухудшения характеристик поверхности (τ_s) неуклонно снижается с течением времени. Примерно через 4,5 года этот коэффициент достигает значения около 0,7, что указывает на то, что около 30% первоначальной активной площади поверхности было потеряно из-за ухудшения характеристик. Отмеченная красная точка подчеркивает этот значительный порог, подчеркивая ключевой момент в процессе ухудшения характеристик. Несмотря на эту потерю, ухудшение характеристик остается относительно медленным и стабильным в течение большей части эксплуатационного периода, ускоряясь только ближе к концу.

Аналогично, на рис. 10 представлен коэффициент ухудшения характеристик мембраны (τ_m), который демонстрирует еще более медленную скорость разрушения. За тот же период мембрана сохраняет приблизительно 95% своей первоначальной структурной целостности, испытывая лишь примерно 5%-ное снижение.

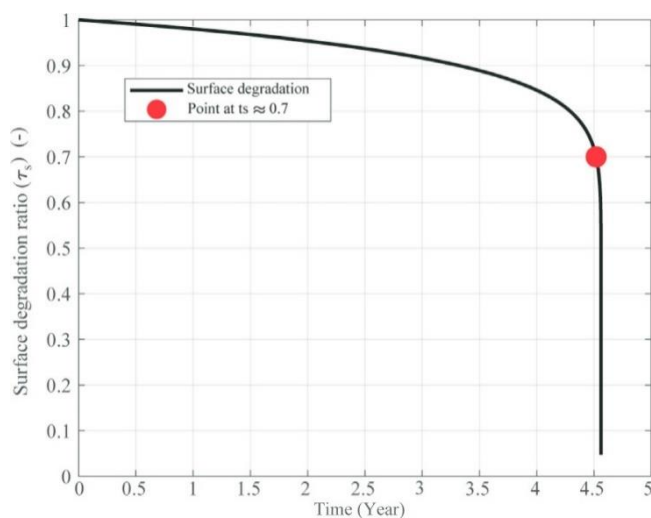


Рис. 9. Изменение коэффициента ухудшения характеристик поверхности во времени при постоянном токе.

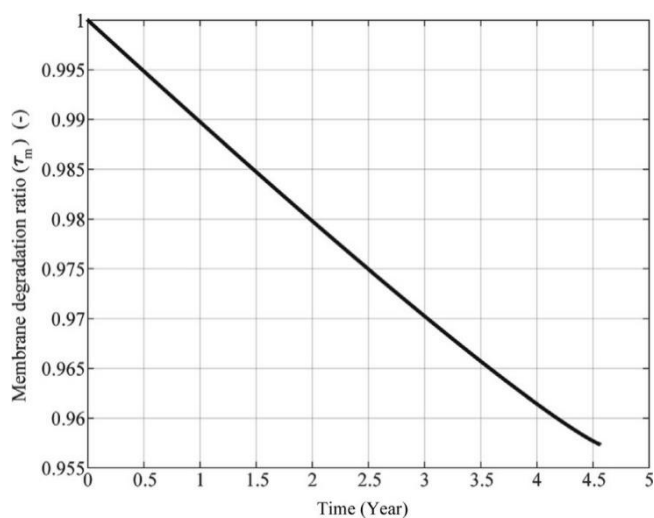


Рис. 10. Изменение коэффициента ухудшения характеристик мембраны во времени при постоянном токе.

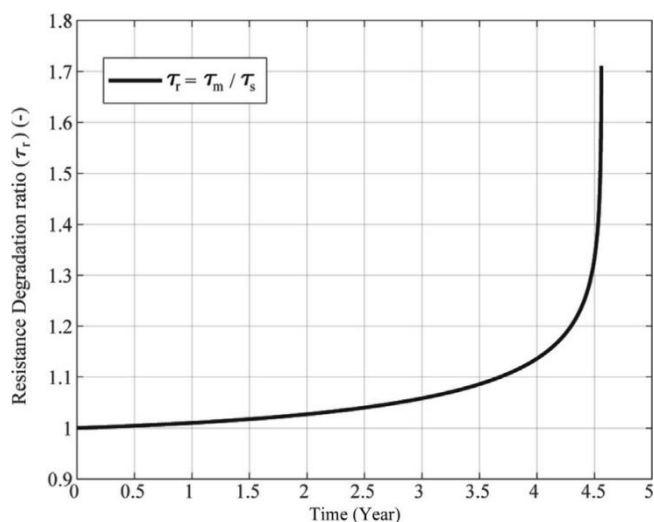


Рис. 11. Изменение коэффициента ухудшения характеристик сопротивления во времени при постоянном токе.

На рис. 11 показано, как изменяется сопротивление электролизера с течением времени. Коэффициент ухудшения характеристик сопротивления постепенно увеличивается со временем и демонстрирует ускоренный рост примерно через 4 года. Это говорит о том, что процесс старения изначально протекает медленно, но становится более интенсивным на более поздних этапах жизненного цикла электролизера. Резкий рост ближе к концу 5-летнего периода может сигнализировать о необходимости технического обслуживания или замены до того, как эффективность резко снизится.

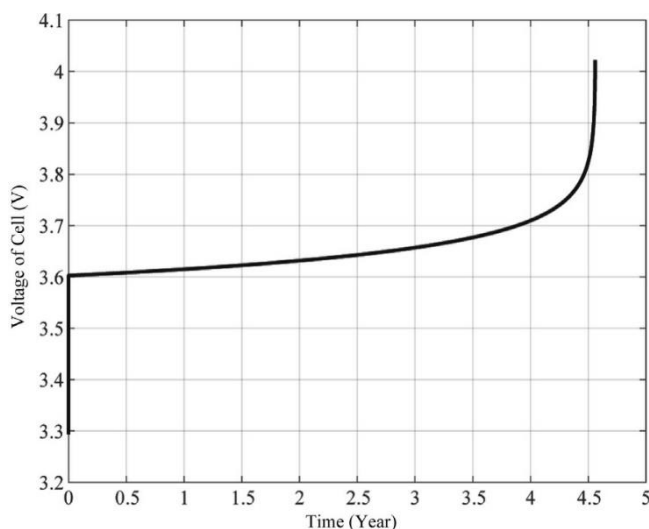


Рис. 12. Напряжение ячейки PEMWE при постоянном токе.

На рисунке 12 показана динамика напряжения электролизера во времени. Профиль демонстрирует многофазную картину ухудшения характеристик, свойственную системам электролиза с протонно-обменной мембраной (PEM) при длительной эксплуатации. Первоначально напряжение ячейки быстро стабилизируется с 3,3 В до приблизительно 3,6 В, что соответствует фазе подготовки, когда формируются электрохимические интерфейсы. Впоследствии в течение первых четырех лет эксплуатации наблюдается постепенное и почти линейное увеличение напряжения, при этом напряжение возрастает с 3,6 В до приблизительно 3,7 В, что соответствует скорости ухудшения характеристик приблизительно 25 мВ/год в течение этой стационарной фазы. Это умеренное увеличение согласуется с типичными механизмами ухудшения характеристик, включая агломерацию частиц катализатора, истончение мембраны и постепенное накопление загрязнений в местах реакции. Наиболее значимым результатом является выраженное экспоненциальное ускорение ухудшения характеристик напряжения, наблюдаемое после 4-летнего периода, когда напряжение ячейки быстро увеличивается с 3,7 В до более чем 4,0 В менее чем за год. Эта заключительная фаза ухудшения характеристик указывает на то, что критические механизмы отказа становятся доминирующими, вероятно, включающие необратимое расслоение слоя катализатора, сильное химическое ухудшение характеристик мембраны или катастрофическую потерю межфазного контакта между элементами. Резкое повышение напряжения служит окончательным индикатором окончания срока службы электролизерного блока, поскольку работа после этого момента приведет к непомерно высокому потреблению энергии и потенциальному повреждению системы. Такой профиль ухудшения характеристик предоставляет ценную информацию для разработки протоколов прогнозирующего технического обслуживания и повышения долговечности электролизерных блоков для промышленного производства водорода.

На рис. 13 показано влияние различных протоколов подачи тока на срок службы электролизера с использованием динамической модели. Были использованы два различных протокола: один с постоянным током 4,5 А, а другой — с прямоугольным импульсным током, в среднем составляющим 4,5 А, с пиковым значением 4,9 А, падением до 4,1 А и периодом 10 с. Как показано на рис. 13, срок службы электролизера сокращается при воздействии прямоугольного импульсного тока. Синяя кривая соответствует прямоугольному импульсному току, а черная кривая — постоянному току.

Коэффициент ухудшения характеристик поверхности τ_s , показанный на вертикальной оси, уменьшается быстрее при использовании протокола с прямоугольным импульсом, что указывает на ускоренное ухудшение состояния материала. Примечательно, что система достигает критического порога ухудшения $\tau_s = 0,7$ значительно раньше в условиях прямоугольного импульса

— примерно через 3,4 года — по сравнению с приблизительно 4,5 годами при постоянном токе. Эти критические точки отмечены зелеными и красными маркерами соответственно. Этот резкий контраст подчеркивает пагубное влияние колебаний тока на долговечность поверхности электролизера, даже когда средний ток остается неизменным. Результаты подчеркивают важность оптимизации профиля тока для продления срока службы электролизера.

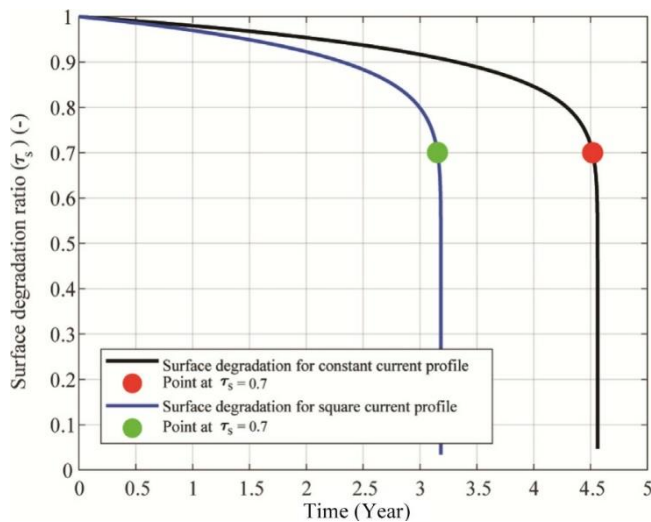


Рис. 13. Изменение степени ухудшения характеристик поверхности для двух различных профилей тока.

Согласно закону Фарадея, скорость производства водорода электролизером со значением n_{cell} (количество ячеек), соединенными последовательно, может быть оценена по приведенному уравнению:

$$\dot{n}_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{cell}}}{2F} I_{\text{Cell}} \quad (33)$$

На рис. 14 показано изменение скорости производства водорода в зависимости от входного тока. На этом рисунке видна линейная зависимость между скоростью производства водорода и входным током ячейки PEMWE. Скорость производства линейно возрастает с увеличением силы тока от 0,0335 см³/мин при низком входном токе 0,0024 А до 229,9817 см³/мин при высоком входном токе 16,5 А. Отношение средней скорости производства водорода к среднему входному току составляет 13,9382 см³/мин/А.

На рис. 15 показана зависимость мощности ячейки от скорости производства водорода при различных степенях ухудшения характеристик. Наблюдается нелинейная положительная зависимость между мощностью и скоростью потока водорода, указывающая на снижение эффективности при более высоких уровнях мощности. По мере увеличения мощности скорость производства водорода также увеличивается при всех степенях ухудшения показателей. Однако более высокая степень ухудшения (представленная более низкими значениями τ_s и τ_m) приводит к снижению скорости производства водорода. Это указывает на то, что ухудшение характеристик негативно влияет на эффективность производства водорода, подчеркивая важность поддержания целостности системы для достижения оптимальной производительности.

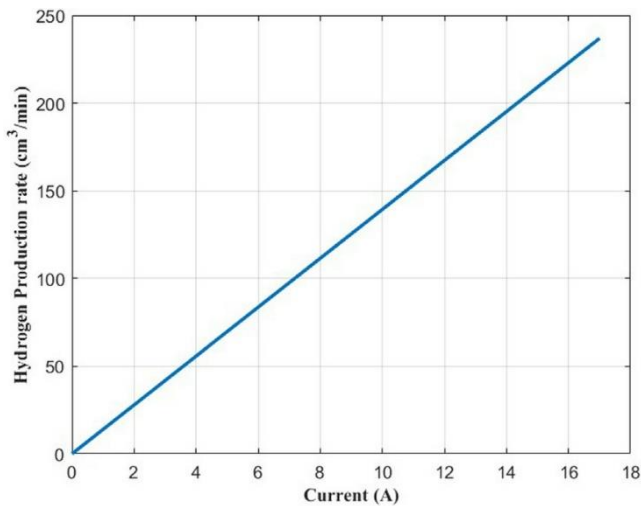


Рис. 14. Скорость производства водорода в зависимости от тока.

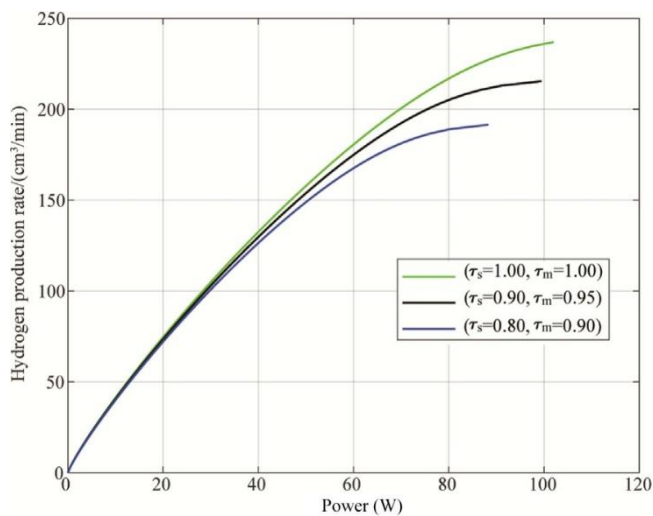


Рис. 15. Скорость производства водорода как функция мощности при различных коэффициентах ухудшения характеристик.

На рис. 16 показана зависимость скорости производства водорода от общего объема вырабатываемого водорода на протяжении всего срока службы электролизера, с учетом влияния ухудшения характеристик. Исследуемый электролизер имеет номинальный рабочий ток 4,5 А и ожидаемый срок службы 4,5 года при постоянном приложенном токе. Однако, систематически тестируя токи в диапазоне от 0 до примерно 16 А (почти в четыре раза превышающие номинальный ток), данное исследование выявляет нетривиальную точку оптимизации, где умеренный режим работы значительно превосходит как номинальный, так и максимальный режимы работы.

Кривая оптимизации была построена с использованием систематической стратегии моделирования, которая имитирует поведение электролизера при различных входных токах, тестируя электролизер далеко за пределами его проектных характеристик. Методология включает в себя четырехэтапный процесс, в котором каждое моделирование использует фактически бесконечный временной интервал, позволяющий электролизеру работать до тех пор, пока естественное ухудшение характеристик не приведет к сбою. Различные значения тока систематически применяются в диапазоне токов = 0,0,1,16, от нуля до примерно четырехкратного номинального тока (4,5 А), что соответствует различной интенсивности производства, от полного отключения до экстремальных условий перегрузки.

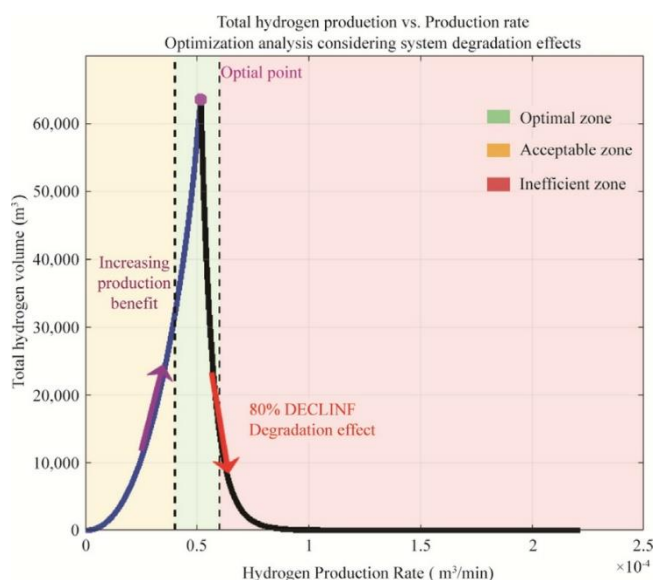


Рис. 16. Объем произведенного водорода в зависимости от скорости производства.

В моделировании учитывается влияние ухудшения характеристик в реальном времени, которые постепенно снижают производительность электролизера с течением времени. Для каждого уровня тока моделирование продолжается до тех пор, пока электролизер не сможет больше поддерживать работу из-за ухудшения параметров, автоматически определяя срок службы. Этот процесс создает точки данных, которые сопоставляют скорость производства с общим объемом производства водорода за весь срок службы, учитывая компромисс между скоростью производства и сроком службы.

На этом рисунке показаны три различных рабочих зоны, характеризующие производительность электролизера в исследованном диапазоне токов. Точки данных образуют выраженный пик вблизи скорости производства $5,15 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{мин}$, что соответствует оптимальному рабочему току 3,7 А, при котором объем производства водорода достигает своего максимума, приблизительно $6,3 \cdot 10^4 \text{ м}^3$. Этот пик представляет собой критическую точку равновесия, в которой электролизер достигает максимально возможного срока службы, поддерживая при этом достаточную скорость производства водорода для увеличения объема общей производительности на протяжении всего жизненного цикла системы.

Оптимальная зона (зеленая область) охватывает условия работы около 3,7 А, при которых электролизер работает на 82% от своей номинальной мощности, но обеспечивает более длительный срок службы по сравнению с номинальной работой при 4,5 А. В этом диапазоне система работает дольше, что компенсирует несколько меньшую скорость производства, что приводит к максимальному общему выходу водорода. Зона допустимых границ работы (желтая область) представляет собой условия работы, обеспечивающие приемлемую производительность с некоторой потерей эффективности по сравнению с оптимальными условиями, в то время как недостаточная зона (красная область) указывает на значительную неэффективность, когда либо скорость производства слишком низка для эффективного использования увеличенного срока службы, либо токи слишком высоки, вызывая стремительное ухудшение характеристик, которое серьезно ограничивает общий выход.

За пределами оптимальной точки кривая демонстрирует резкое снижение производительности: производство водорода падает примерно на 80% при изменении рабочего тока с 3,7 до 4,4 А. Это резкое снижение происходит потому, что более высокие показатели рабочих токов ускоряют механизмы ухудшения внутри электролизерного блока резко, а не линейно, значительно сокращая срок службы, в то время как увеличенная скорость производства не может компенсировать

сокращение периода работы. При рабочих токах ниже оптимальной точки система производит водород слишком медленно, чтобы эффективно использовать увеличенный срок службы, в то время как токи выше оптимальной точки жертвуют сроком службы ради минимального увеличения производства, что приводит к существенному снижению общего выхода водорода за весь рабочий цикл системы.

Этот график подчеркивает важность оптимизации скорости производства для достижения максимальной эффективности в процессах производства водорода. Неожиданный вывод о том, что умеренный режим работы превосходит режим работы на максимальной мощности, имеет важное значение для промышленного применения, предполагая, что электролизерные системы следует намеренно эксплуатировать ниже их максимальной мощности для оптимизации экономической отдачи и общего выхода водорода в течение всего срока службы.

5. Заключение

В данном исследовании мы изучаем сложные электрические свойства PEMWE, которые имеют решающее значение для устойчивого производства водорода. Анализируя как статические, так и динамические электрические модели, мы получаем представление о стационарных и переходных процессах этих электролизеров. Статические модели объясняют вольт-амперные характеристики, явления поляризации и общую эффективность, в то время как динамические модели обеспечивают более глубокое понимание зависящей от времени производительности и реакции системы на различные входные воздействия. Подход к моделированию объединяет проницаемость мембраны для водорода и взаимодействие между активацией и диффузией в единую структуру, а не разделяет эти явления, как это часто наблюдается в традиционных моделях. Такая интеграция позволяет повысить точность, сохраняя при этом представление трех различных областей на кривой поляризации: активационно-доминирующей, омически-доминирующей и диффузионно-доминирующей.

В исследовании также рассматриваются важнейшие факторы, способствующие ухудшению характеристик электролизеров, включая коррозию электродов, истончение мембраны и растворение катализатора. В модели определены два специфических параметра старения: уменьшение активной площади поверхности и уменьшение толщины мембраны. Объединение этих параметров в электрическую модель позволяет получить ценные знания о том, как процессы ухудшения развиваются с течением времени и влияют на эффективность и долговечность электролизера. Эти два параметра служат мощным инструментом для разработки неинвазивных методов диагностики, позволяющих отслеживать состояние электролизеров в режиме реального времени. Интегрированный подход к моделированию позволяет более точно прогнозировать срок службы и способствует разработке стратегий снижения рисков.

Кроме того, в качестве упрощенной модели представлена линейная поляризационная кривая, которая служит практическим инструментом для разработки методов диагностики и оценки параметров старения в дальнейших исследованиях. На основе этого был разработан новый неинвазивный алгоритм диагностики, основанный на анализе наклона, смещения и точек перегиба, который играет важную роль в оценке состояния электролизера. В будущих работах будет представлена и подтверждена экспериментальными данными комплексная методология диагностики, основанная на этой разработанной модели. Упрощенный подход обеспечивает достаточную точность при одновременном снижении вычислительной сложности, что делает его пригодным для приложений мониторинга в реальном времени и систем управления.

Описанный в данном исследовании комплексный подход к моделированию открывает путь к созданию методов повышения надежности электролизеров. Эти достижения представляют собой важные шаги на пути к реализации полного потенциала технологии электролиза для устойчивого

производства водорода в различных областях применения, от крупномасштабного хранения энергии до децентрализованного производства водорода.

С экономической точки зрения, данный анализ выявляет парадоксальный, но крайне важный результат: умеренный режим работы превосходит режим работы на максимальной мощности с точки зрения общего выхода водорода и экономической эффективности. Оптимизация скорости производства для достижения максимальной эффективности подчеркивает, что электролизерные системы следует намеренно эксплуатировать ниже их максимальной мощности для оптимизации экономических показателей в течение всего срока службы. Экономические последствия для промышленного применения существенны, поскольку такая стратегия эксплуатации может значительно снизить общую стоимость владения, одновременно продлевая срок службы системы и максимизируя долгосрочный объем производства водорода.

Более того, результаты экспериментальных измерений поляризационной кривой точно совпадают с теоретической поляризационной кривой, что подтверждает точность и применимость данной модели.

О вкладе авторов в проект CRediT

Хания Марефа: написание текста — рецензирование и редактирование, написание — первоначальный вариант, исследование, формальный анализ, концептуализация. **Франсуа Оже:** проверка достоверности, научное руководство, формальный анализ, концептуализация. **Жан-Кристоф Оливье:** проверка достоверности, научное руководство. **Мохаммед Рхарда:** программное обеспечение.

О конфликте интересов

Авторы заявляют о наличии следующих финансовых интересов/личных отношений, которые могут рассматриваться как потенциальный конфликт интересов: Хания Марефа сообщает, что финансовая поддержка была предоставлена компанией Comesa France. Другие авторы заявляют, что у них нет известных конкурирующих финансовых интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на результаты работы, представленной в данной статье.

Благодарности

Данное исследование было поддержано организацией COMECA France. Мы выражаем им огромную благодарность за финансирование и партнерство. Отдельная благодарность лаборатории IREENA за предоставленные экспериментальные материалы.

Приложение А

В этом приложении представлена методология расчета точки перегиба, критически важного шага при выводе линеаризованной поляризационной кривой. Для применения приближения ряда Тейлора второго порядка вблизи точки перегиба необходимо вычислить первую и вторую производные V_{cell} и V_e по отношению к I_{cell} .

Приближение второго порядка с помощью ряда Тейлора задается следующим образом:

$$V_{\text{cell}} \approx V_{\text{cell}}(I_{\text{inf}}) + \frac{dV_{\text{cell}}(I_{\text{inf}})}{dI_{\text{cell}}}(I_{\text{cell}} - I_{\text{inf}}) + \frac{1}{2} \frac{d^2V_{\text{cell}}(I_{\text{inf}})}{dI_{\text{cell}}^2}(I_{\text{cell}} - I_{\text{inf}})^2 \quad (34)$$

Первая производная V_{cell} и V_e по I_{cell} равна:

$$\frac{dV_e}{dI_{\text{cell}}} = \frac{RT}{anF} \left(\frac{(I_{\text{lim}} + I_{\text{int}})}{(I_{\text{lim}} - I_{\text{cell}})(I_{\text{cell}} + I_{\text{int}})} \right) \quad (35)$$

$$\frac{dV_{\text{cell}}}{dI_{\text{cell}}} = \frac{dV_e}{dI_{\text{cell}}} + R_{\text{elz}} = \frac{RT}{anF} \left(\frac{(I_{\text{lim}} + I_{\text{int}})}{(I_{\text{lim}} - I_{\text{cell}})(I_{\text{cell}} + I_{\text{int}})} \right) + \tau_r K_{\Omega} \quad (36)$$

Производная второго порядка равна:

$$\frac{d^2 V_{\text{cell}}}{dI_{\text{cell}}^2} = \frac{d^2 V_e}{dI_{\text{cell}}^2} = \frac{RT}{anF} \left(\frac{(I_{\text{lim}} - 2I_{\text{cell}} - I_{\text{int}})(I_{\text{lim}} + I_{\text{int}})}{(I_{\text{lim}} - I_{\text{cell}})^2 (I_{\text{cell}} + I_{\text{int}})^2} \right) \quad (37)$$

By solving (37) $\frac{d^2 V_e}{dI_{\text{cell}}^2} = 0$, the inflection point will be $I_{\text{cell}} = \frac{I_{\text{lim}} - I_{\text{int}}}{2}$.

Приложение Б

Для большей ясности все параметры, используемые в данной модели и экспериментах, отображены в следующих таблицах. Эти параметры классифицируются на четыре отдельные категории: (1) общие параметры моделирования (таблица 1); (2) фундаментальные физические постоянные (таблица 2); (3) параметры условий эксплуатации, которые были настроены с помощью аппроксимации кривых и генетических алгоритмов (таблица 3); и (4) параметры, полученные из существующей литературы (таблица 4). Важно отметить, что параметры модели старения были скорректированы на основе предположения, что наш электролизер работает приблизительно 4,5 года. После этого периода ожидается, что коэффициент ухудшения характеристик поверхности достигнет значения 0,7, а коэффициент ухудшения характеристик мембраны — значения 0,95. Другими словами, поверхность теряет 30% своей первоначальной активной площади поверхности, в то время как толщина мембраны уменьшается всего на 5%.

Таблица 1. Использованные параметры в моделировании.

Parameters	Symbol	Unit
Cell Voltage	V_{cell}	[V]
Overvoltage in Electrodes	V_e	[V]
Open Circuit Cell Voltage	$V_{\text{cell}}^{\text{oc}}$	[V]
Cell Current	I_{cell}	[A]
Current at Electrodes	I_e	[A]
Exchange Current Density at Electrodes	j_0	[A/m ²]
Electrolyzer Resistance	R_{elz}	[Ω]
Conductivity of the Membrane	σ_{mem}	[S/cm]
Diffusion Capacitor	C_e	[F]
Diffusion Resistance	R_e	[Ω]
Hydrogen Production Rate	$\dot{n}_{\text{H}_2}$	[mol/s]
Surface Degradation Speed	$d\tau_s/dt$	[1/s]
Membrane Degradation Speed	$d\tau_m/dt$	[1/s]
Active Surface Area at Specific Time	$A(t)$	[m ²]
Membrane Thickness at Specific Time	$e_m(t)$	[m]
Surface Degradation Ratio	τ_s	[-]
Membrane Degradation Ratio	τ_m	[-]
Saturation Pressure of Water Vapor	P_{sat}	[bar]
Length of Diffusion	l	[m]
Diffusion Coefficient	D	[m ² /s]
Active Surface of Electrodes	A	[m ²]
Membrane Thickness	e_m	[m]
Relative Humidity	λ_r	[-]

Таблица 2. Параметры физических постоянных.

Parameters	Symbol	Unit	Value
Faraday Constant	F	[C/mol]	96485.332
Universal Gas Constant	R	[J/mol K]	8.314
Density of Iridium	ρ_{Ir}	[kg/m ³]	22,560
Density of Dry Nafion	ρ_{Nafion}	[kg/m ³]	1980
Molar Mass of Iridium	M_{Ir}	[kg/mol]	0.19222
Number of Moving Electrons in the Chemical Reaction	n	—	2
Gibbs Free Energy at Standard Conditions	ΔG_{R}^0	[J/mol]	236.8448
Vaporation Enthalpy	ΔH_{vap}	[J/mol]	6.82×10^3
Hydrogen Pressure	p_{H_2}	[bar]	1
Oxygen Pressure	p_{O_2}	[bar]	1
Reference Pressure	P_0	[bar]	1
Initial Saturation Pressure of Water Vapor	$p_{\text{sat}0}$	[bar]	50.8
Saturation Temperature	T_{sat}	[K]	154.48
Oxygen Molar Fraction on Dry Air	x_{O_2}	[-]	0.21

Таблица 3. Параметры условий эксплуатации: (настроенные).

Parameters	Symbol	Unit	Value
Cell Temperature	T	[K]	303.15
Limiting Current	I_{lim}	[A]	17.275
Hydrogen Permeability in Nafion	K_{H_2}	[mol m/bar s]	2.5144×10^{-10}
Anode Charge Transfer Coefficient	α_a	[-]	0.5499
Cathode Charge Transfer Coefficient	α_c	[-]	0.0701
Initial Active Surface Area	$A(0)$	[cm ²]	14.48943
Initial Membrane Thickness	$e_m(0)$	[μm]	50.8
Specific Dissolution Rate per unit Surface Area of Iridium	κ_{Ird}	[mol/m ² s]	275.896×10^{-15}
Number of Cells in Series	n_{cell}	[-]	2
Fluoride Release Rate	A_1	[kg m ⁻² s ⁻¹]	2.43×10^{-9}
Adjustable Constant	A_2	[-]	5.519

Таблица 4. Параметры, полученные из литературы.

Parameters	Symbol	Unit	Value	Ref
Membrane Hydration Rate	λ	[-]	16	[35]
Reversible Voltage	V_{rev}	[V]	1.23	[1]
Transfer Coefficient of Iridium Oxidation	α_{Ir}	[-]	0.5	[24]
Reference Temperature for Thickness Degradation	T_{deg}	[K]	368.15	[23,24]
Initial Iridium Radius	r_0	[m]	36×10^{-12}	[24]
Reversible Potential of OER	η_{OER}	[V]	1.23	[24]
Reversible Potential of the Iridium Dissolution Reaction	η_{Ird}	[V]	1.16	[24]
Anode Rate Parameter	r_{0a}	$\left[\frac{mol}{Ksm^2}\right]$	0.0463	[23]
Cathode Rate Parameter	r_{0c}	$\left[\frac{mol}{Ksm^2}\right]$	0.01	[23]
Anodic Activation Energy	E_{0a}	[J/mol]	62,836	[23]
Cathodic Activation Energy	E_{0c}	[J/mol]	24,359	[23]
Gas Diffusion Layer Length	l_{gdl}	[m]	0.0003	[36]
Activation Layer Length	l_{ac}	[m]	10^{-5}	[36]
Diffusion Coefficient in GDL	D_{gdl}	[m ² /s]	9.6×10^{-8}	[36]
Activation Coefficient in AL	D_{ac}	[m ² /s]	1.24×10^{-8}	[36]
Massic Fraction of Fluorine in Nafion	ω	[-]	0.82	[18]

Список используемой литературы

- [1] С. Суд, Многофизическое моделирование для онлайн-диагностики и отслеживания эффективности: применение к экологически чистому производству водорода. Диссертация на соискание степени доктора философии, Университет Лилля, 2021. Доступно по адресу <https://theses.hal.science/tel-03675228> (дата обращения: 17 июня 2023 г.).
- [2] М. Кармо, Д. Л. Фриц, Дж. Мергель, Д. Столтен, Комплексный обзор электролиза воды с использованием протонообменной мембраны, *Int.J.Hydrogen Energy* 38(12)(2013) 4901-4934, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.151>.
- [3] Ф. Дж. Виркерт, Дж. Рот, С. Ягальский, П. Нойхаус, У. Рост, М. Бродманн, Модульный подход к проектированию систем электролизеров PEM с однородными условиями работы и

высокоэффективным управлением теплом, *Int.J.Hydrogen Energy* 45 (2) (2020)1226-1235, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.185>.

[4] З.Су, Дж.Лиу, П.Ли, С.Лианг, Исследование долговечности мембранно-электродных сборок в различных ускоренных стресс-тестах для электролиза воды с протонно-обменной мембраной, *Materials* 17 (6) (2024)1331, <https://doi.org/10.3390/ma17061331>.

[5] Э.Кунерт, М.Хайдингер, Д.Санду, В.Хакер, М.Боднер, Анализ отказа электролизера воды PEM из-за индуцированного переноса водорода в мембранах PFSA с каталитическим покрытием, *Membranes* 13 (3) (2023) 348, <https://doi.org/10.3390/membranes13030348>.

[6] Б. Киммел и др., Исследование явлений деградации электролизной ячейки с протонно-обменной мембраной путем последовательной замены изношенных компонентов в отдельных ячейках, *ACS Sustain.Chem.Eng.*13 (11) (2025) 4330-4340, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.4c07358>.

[7] Дж. Ни, Ю. Чен, С. Коэн, Б. Д. Картер, Р. Ф. Боэм, Численное и экспериментальное исследование трехмерного потока жидкости в биполярной пластине электролизной ячейки с протонно-обменной мембраной, *Int.J.Therm.Sci.*48 (10)(2009) 1914-1922, <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2009.02.017>.

[8] В. Хуг, Х. Буссманн, А. Бриннер, Прерывистый режим работы и моделирование работы щелочного электролизера, *Int.J.Hydrogen Energy* 18 (12) (1993) 973-977, [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(93\)90078-O](https://doi.org/10.1016/0360-3199(93)90078-O).

[9] С.А. Григорьев, М.М. Халиуллин, Н.В. Кулешов, В.Н. Фатеев, Электролиз воды в системе с твердым полимерным электролитом при повышенном давлении, *Russ.J.Electrochem.*37 (8) (2001) 819-822, <https://doi.org/10.1023/A:1016735003101>.

[10] К. Розен, «Разработка новых материалов для электродов для производства водорода с помощью электролиза воды», докторская диссертация, Южный университет Парижа – Париж XI, 2013. Доступно: <https://theses.hal.science/tel-00923169>. (По состоянию на 13 марта). 2023).

[11] М.Е. Леббал, С. Лекуш, Идентификация и мониторинг электролизера PEM на основе динамического моделирования, *Int.J.Hydrogen Energy* 34 (14) (2009) 5992-5999, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.02.003>.

[12] О. Ралли`рес, Моделирование и характеристика горючих свай и электролизеров PEM, Докторская диссертация, Тулуза, INPT, 2011. Доступно по адресу: <https://www.theses.fr/2011INPT0128>. (Дата обращения: 13 марта 2023 г.).

[13] К.А.Мартинсон, Г.ван Шур, К.Р.Урен, Д.Бессарабов, Характеристика электролизера PEM с использованием метода прерывания тока, *Int.J.Hydrogen Energy* 39 (36) (2014) 20865-20878, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.09.153>.

[14] Ф. да Коста Лопес, Э. Х. Ватанабе, Экспериментальная и теоретическая разработка модели электролизера с протонно-обменной мембраной, применяемой в системах хранения энергии, в: Бразильская конференция по силовой электронике 2009 года, Бонито-Мату-Гросу-ду-Сул, Бразилия, IEEE, 2009, стр. 775-782, <https://doi.org/10.1109/COBER.2009.5347619>.

[15] Х. Лю, Дж. Чен, Д. Хиссель, М. Хоу, З. Шао, Многомасштабный гибридный индекс деградации для топливных элементов с протонно-обменной мембраной, *J.Power Sources* 437 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226916>.

[16] М. Чандесрис, Р. Винсент, Л. Гетаз, Ж.-С. Рош, Д. Тоби, М. Кино, Деградация мембраны в топливных элементах PEM: от экспериментальных результатов к полуэмпирическим законам

деградации, Int.J.Hydrogen Energy 42 (12) (2017) 8139-8149, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.116>.

[17] К.Робин, М.Жерар, М.Кино, Ж.д'Арбиньи, Ю.Бултель, Модель топливного элемента с протонно-обменной мембраной для прогнозирования старения: моделирование потери эквивалентной активной площади поверхности и сравнение с испытаниями на долговечность, J.Power Sources 326(2016)417-427, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.07.018>.

[18] А.Жаком, Д.Хиссель, В.Хейриес, М.Жерар, С.Розини, Оценка состояния здоровья PEMFC с использованием байесовского наблюдателя состояния на основе модели при автомобильном профиле нагрузки, в: 2020 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC), Хихон, Испания, IEEE, 2020, стр. 1-4, <https://doi.org/10.1109/VPPC49601.2020.9330963>.

[19] Х. Чжан, П. Пису, Моделирование старения катализатора топливного элемента, ориентированное на прогнозирование, и его применение для мониторинга состояния и прогнозирования PEM-топливного элемента, IJPHM 5 (1) (2020) ноябрь, <https://doi.org/10.36001/ijphm.2014.v5i1.2203>.

[20] М. Роберт, Влияние деградации и старения на свойства мембран PFSA для топливных элементов, докторская диссертация, Лотарингский университет.

[21] М. Жуэн, Р. Гуриво, Д. Хиссель, М. К. Пера, Н. Зерхуни, Моделирование старения PEMFC для прогнозирования и оценки состояния, IFAC-PapersOnLine (2015).

[22] К. Чен, С. Лагруш, А. Джердир, Модель прогнозирования старения топливного элемента с протонно-обменной мембраной в различных условиях эксплуатации, Int.J.Hydrogen Energy 45 (20) (2020) 11761-11772, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.085>.

[23] М.Шандесрис, В.Медо, Н.Гийе, С.Челгум, Д.Тоби, Ф.Фуда-Онана, Деградация мембраны в PEM-электролизере воды: численное моделирование и экспериментальные данные о влиянии температуры и плотности тока, Int.J.Hydrogen Energy 40 (3) (2015) 1353-1366, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.111>.

[24] А.А. Калинин, С.А. Григорьев, Д.Г. Бессарабов, Численный анализ электрохимического растворения иридиевого катализатора и оценка его влияния на производительность электролизеров воды с полимерной электролитной мембраной, Int.J.Hydrogen Energy 48 (59)(2023) 22342-22365, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.136>.

[25] М. Майер и др., Диагностика режима потока в процессе работы с использованием акустической эмиссии в электролизере воды с полимерной электролитной мембраной, J.Power Sources 424 (2019) 138-149, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.03.061>.

[26] И.У. Дедигама, Диагностика и моделирование электролизеров воды с полимерной электролитной мембраной, докторская диссертация, UCL (Университетский колледж Лондона).

[27] С.А. Григорьев, В.И. Порембский, С.В. Коробцев, В.Н. Фатеев, Ф. Опретр, П. Милле, Электролиз воды под высоким давлением с использованием полимерной электролитной мембраны и соответствующие вопросы безопасности, Int.J.Hydrogen Energy 36 (3) (2011)2721-2728, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.03.058>.

[28]С. Сиракузано, С. Трочино, Н. Бригульо, В. Баглио, А. Арико, Электрохимическая импедансная спектроскопия как диагностический инструмент в электролизе полимерных электролитных мембран, Материалы 11 (8) (2018)1368, <https://doi.org/10.3390/ma11081368>.

- [29] З. Кан, С.М. Алия, М. Кармо, Г. Бендер, Анализ потерь напряжения in-situ и inoperando с использованием измерительных проводов для протонно-обменных мембранных электролизеров воды, *J.Power Sources* 481(2021), <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229012>.
- [30] У.Бабич, М.Тарик, Т.Дж.Шмидт, Л.Гублер, Понимание влияния свойств материала и условий эксплуатации на старение компонентов в полимерных электролитных электролизерах воды, *J.Power Sources* 451 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227778>.
- [31] Ч.-Ю.Ли, Ч.-Х.Чен, С.-Ч.Ли, Ю.-С.Ван, Разработка и применение гибкого интегрированного микросенсора в качестве инструмента мониторинга в реальном времени в электролизере воды с протонно-обменной мембраной, *Renew.Energy* 143 (2019) 906-914, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.071>.
- [32] Ч.-Ю.Ли, Ч.-Х.Чен, Г.-Б.Чжун, С.-С.Ли, Ю.-З.Зен, Внутренняя микроскопическая диагностика ускоренного старения электролизной ячейки воды с протонно-обменной мембраной, *Micromachines* 11 (12)(2020) 1078, <https://doi.org/10.3390/mi11121078>.
- [33] М. Майер и др., Акустическая времяпролетная визуализация электролизеров воды с полимерной электролитной мембраной для исследования внутренней структуры и характеристик потока, *Int.J.Hydrogen Energy* 46 (21) (2021) 11523-11535, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.077>.
- [34] П. Марокко и др., Онлайн-измерения ионов фторида в электролизе воды с протонно-обменной мембраной с помощью ионной хроматографии, *J.Power Sources* 483 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229179>.
- [35] Д. Г. Бессарабов, Х. Х. Ван, Х. Ли, Н. Чжао (под ред.), Электролиз с протонно-обменной мембраной для производства водорода: принципы и приложения, CRC Press, Бока-Ратон; Лондон, 2016.
- [36] Дж. Фонтес, Моделирование и характеристика свай PEM для изучения взаимодействий с преобразователями статики, Докторская диссертация, Национальный политехнический институт.
- [37] К.Фэн и др., Обзор электролиза воды с протонообменной мембраной по механизмам деградации и стратегиям смягчения последствий, *J.Power Sources* 366 (2017) 33-55, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.09.006>.
- [38] Х.-С.О и др., Электрохимические эффекты катализатора-носителя и их стабилизирующая роль для катализаторов на основе наночастиц IrOx во время реакции выделения кислорода, *J.Am.Chem.Soc.*138 (38) (2016) 12552-12563, <https://doi.org/10.1021/jacs.6b07199>.
- [39] С.М.Алия и др., Активность и долговечность наночастиц иридия в реакции выделения кислорода, *J.Electrochem.Soc.*163(11)(2016)F3105-F3112, <https://doi.org/10.1149/2.0151611jes>.
- [40] П. Леттенмайер и др., Долговечные мембранно-электродные сборки для электролизных систем с протонно-обменной мембраной, работающих при высоких плотностях тока, *Electrochim.Acta* 210 (2016) 502-511, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.164>.
- [41] С.А. Григорьев, К.А. Джус, Д.Г. Бессарабов, П. Миллет, Отказ электролизных ячеек с протонно-обменной мембраной: пример, связанный с растворением анода и истончением мембраны, *Int.J.Hydrogen Energy* 39 (35) (2014)20440-20446, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.043>.

Получено 19 февраля 2025 г.; отредактировано 11 июня 2025 г.; принято 24 июня 2025 г.

Экспертная оценка проводится под руководством компании Global Energy Interconnection Group Co.Ltd.

* Ответственный автор

Адреса электронных почт: haniyeh.marefatjouikilevae@etu.univ-nantes.fr (Х. Марефа), francois.auger@univ-nantes.fr (Ф.Оже), jean-christophe.olivier@univ-nantes.fr (Ж.-К.Оливье), Mohammed.Rharda@univ-nantes.fr (М.Рхарда).

Эта статья переведена из журнала <Global Energy Interconnection> (ISSN: 2096-5117), выпуск 4, 2025 г. Оригинальное название статьи: <Electrical and aging modeling of PEM water electrolyzers for sustainable hydrogen production: Insights into behavior, degradation, and reliability>. Перевод предоставляется исключительно для справки; преимущественную силу имеет оригинал: <https://doi.org/10.1016/j.gloi.2025.06.004>

2096-5117/© 2025 Global Energy Interconnection Group Co.Ltd. Издательские услуги предоставлены Elsevier B.V. от имени KeAi Communications Co.Ltd.

Эта статья с открытым доступом, распространяемая по лицензии CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).



Хания Марефа получила степень бакалавра электротехники со специализацией в области передачи и распределения электроэнергии в Университете Аббаспура, Тегеран, Иран, в 2010 году, и степень магистра электроэнергетики в Университете Имама Хомейни, Газвин, Иран, в 2012 году. В 2022 году она получила вторую степень магистра в области проектирования передовых электронных систем в Университете Бургундии, Франция. В настоящее время она работает над докторской диссертацией в Нантском Университете, Франция, специализируясь на моделировании электролизеров и разработке систем мониторинга для оценки состояния их работоспособности. Ее научные интересы включают в себя энергетические системы, технологии возобновляемой энергии и системы мониторинга электролизеров.