

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»

На правах рукописи

Толстель Дмитрий Олегович

**ШУНТИРУЮЩИЙ ТОК В БАТАРЕЯХ ХИМИЧЕСКИХ
ИСТОЧНИКОВ ТОКА С ПРОТОЧНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ**

1.4.6 – Электрохимия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

к.х.н.

Конев Дмитрий Владимирович

Москва – 2026

Оглавление

Список сокращений и условных обозначений	4
Введение	6
Глава 1. Шунтирующие токи в батареях с проточным электролитом: современное состояние проблемы (обзор литературы)	15
1.1 Проточные редокс-батареи как объект моделирования.....	15
1.2. Конструктивные подходы к снижению шунтирующих токов	20
1.3. Влияние шунтирующих токов на характеристики ПРБ, методы их измерения, расчёта и минимизации на этапе конструирования	24
1.4. Роль и структура гидравлических потерь в КПД заряд-разрядного цикла ПРБ.....	28
1.5. Поиск компромисса между шунтирующими токами и гидравлическими потерями при конструировании ПРБ	35
1.6. Заключение	39
Глава 2. Объекты исследования, расчётные и экспериментальные методики	42
2.1. Составление и решение системы алгебраических уравнений на основании эквивалентной схемы батареи	42
2.2. Оптимизация течения электролита в каналах и расчёт распределения давления и скоростей	47
2.3 Ячейки и экспериментальные установки	51
2.3.1 Ячейка водородно-ванадиевой батареи как полужайка ВПРБ.....	51
2.3.2 Единичная ячейка ВПРБ с двумя капиллярами Луггина	53
2.3.3 Батарея из десяти единичных ячеек ВПРБ	56
2.4 Приготовление и анализ состава сернокислого ванадиевого электролита....	58
2.4.1 Реактивы и процедуры приготовления электролита	58
2.4.2 Анализ состава и средней степени окисления ванадия.....	59
2.5. Измерение электропроводности электролита и её зависимости от SOC	61
2.6 Сопротивление МЭБ единичной ячейки ВПРБ и его компонентов в ходе заряд-разрядного цикла	64
2.7. Методика измерения циклических характеристик батареи ВПРБ из десяти МЭБ	67
Глава 3. Модификация модели расчёта шунтирующих токов с учётом SOC-зависимых параметров ВПРБ и их измерение в независимых экспериментах	69
3.1. Модификация расчётного алгоритма распределения токов в батарее ПРБ .	70
3.2 Зависимость НРЦ единичного МЭБ от SOC	71

3.3 Зависимость проводимости положительного и отрицательного электролитов от SOC	76
3.4 Зависимость сопротивления МЭБ и его компонентов от SOC	81
3.5 Влияние SOC-зависимых параметров на расчётное распределение шунтирующих токов.....	88
3.6 Заключение	100
Глава 4. Многоэлементный стек ВПРБ: испытания и проверка модели шунтирующих токов	103
4.1 Расчёт и конструкция изготовленного многоэлементного стека.....	103
4.2 Заряд-разрядные испытания многоэлементной батареи.....	106
4.2.1 Заряд-разрядные кривые батареи	107
4.2.2 Напряжения отдельных МЭБ в ходе циклирования.....	109
4.2.3 Фарадеевская, вольтовая и энергетическая эффективность, а также коэффициент использования ёмкости.....	113
4.3 Сопоставление экспериментальной и расчетной фарадеевской эффективности.....	114
4.4 Заключение	120
Глава 5. Гидродинамическая оптимизация проточной части и совместный расчёт электрогидравлических потерь.....	123
5.1 Упрощённый расчёт перепада давления на единичном МЭБ и многоэлементной батарее.....	123
5.1.1 Разбиение проточной области полуэлемента и выбор расчётного подхода	123
5.1.2 Расчёт перепада давления на полуэлементе	125
5.1.3 Расчёт перепада давления и мощности прокачки для многоэлементного стека	133
5.2 Объединение модели распределения токов с расчётом гидравлических потерь	138
5.2.1 Оптимизация длины и сечения подводящих каналов	138
5.2.2 Область минимальных суммарных потерь	141
5.3 Заключение	146
Заключение	150
Список литературы	153

Список сокращений и условных обозначений

- БП – биполярная пластина;
- ВАХ – вольтамперная характеристика;
- ВВПБ – водородно-ванадиевая проточная батарея;
- ВИЭ – возобновляемые источники энергии;
- ВПРБ – ванадиевая проточная редокс-батарея;
- ГП – гидравлические потери;
- КПД – коэффициент полезного действия;
- МЭБ – мембранно-электродный блок;
- НРЦ – напряжение разомкнутой цепи;
- ПО – программное обеспечение;
- ПРБ – проточная редокс-батарея;
- СЗ – степень заряжения;
- СНЭ – система накопления энергии;
- ХИТ – химический источник тока;
- ХСЭ – хлоридсеребряный электрод;
- ХЧ – химически чистый;
- ШТ – шунтирующий ток, шунтирующие токи;
- ЭДС – электродвижущая сила;
- AUX – auxiliary input, вспомогательный контакт потенциометрической цепи потенциостата;
- CE – counter electrode, контакт вспомогательного электрода потенциостата;
- CFD – computational fluid dynamics, вычислительная гидродинамика;
- COMP – compensation input, компенсационный потенциальный вход потенциостата;
- CU – capacity utilization, коэффициент использования ёмкости;
- EE – energy efficiency, энергетическая эффективность;
- FE – Faradaic efficiency, фарадеевская эффективность;
- PET – polyethylene terephthalate, полиэтилентерефталат;
- PVDF - polyvinylidene fluoride, поливинилиденфторид;

REF – reference input, контакт электрода сравнения потенциостата;

RE – reference electrode, электрод сравнения;

RTE – round-trip efficiency, энергетическая эффективность полного заряд-разрядного цикла;

SOC – state of charge, степень заряжения;

VE – voltage efficiency, вольтовая эффективность;

WE – working electrode, контакт рабочего электрода потенциостата.

Введение

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Проточные химические источники тока (ХИТ) рассматриваются как один из наиболее перспективных классов систем стационарного накопления электроэнергии, поскольку допускают независимое масштабирование мощности и энергоёмкости, характеризуются высоким ресурсом циклирования и ориентированы на длительную эксплуатацию в энергетических установках [1–7].

К настоящему времени такие системы вышли за рамки лабораторных и пилотных исследований и нашли применение в сетевом и промышленном накоплении энергии, в том числе установках «мегаваттного» класса [1, 2, 4, 8, 9]. Это обуславливает актуальность исследований не только материалов и процессов в единичных ячейках, но и специфических явлений, возникающих при объединении единичных ячеек в батареи (стеки) для повышения рабочего напряжения.

При использовании химических источников тока с жидкими электроактивными компонентами, к которым относятся ванадиевые проточные редокс-батареи (ВПРБ), а также железо-хромные и цинк-бромные проточные батареи [10–13], возникает характерная проблема. При последовательном электрическом соединении ячеек контуры подачи из общего резервуара к каждому элементу образуют паразитные электрические цепи – шунты. Протекающие по ним токи вызывают саморазряд, могут приводить к локальному разрушению электродных материалов и накоплению продуктов побочных электродных реакций [14]. Для проточных перезаряжаемых источников тока влияние шунтирующих токов необходимо учитывать уже на уровне многоэлементной батареи, поскольку их величина определяется не только характеристиками отдельных МЭБ, но и электрическими параметрами связывающей их жидкостной сети. Поэтому при проектировании батареи требуется расчётное описание, позволяющее оценивать шунтирующие токи при заданной конструкции проточной части и режиме работы стека.

Расчётные модели проточных батарей различаются составом учитываемых процессов и степенью пространственной детализации [15, 16]. Для расчётов на

уровне батареи, в которых требуется многократное варьирование конструктивных и режимных параметров, применяются модели с сосредоточенными параметрами (lumped models). В них пространственно распределённые процессы описываются ограниченным набором интегральных характеристик, что снижает вычислительные затраты при системном расчёте [17–19].

При расчёте шунтирующих токов многоэлементный стек может быть представлен эквивалентной электрической схемой, включающей мембранно-электродные блоки, подводящие каналы и магистрали. Токи в отдельных ветвях такой схемы определяются из уравнений, составленных на основе законов Кирхгофа [14]. Вместе с тем параметры таких моделей нередко задаются по приближённым оценкам либо подбираются по интегральным экспериментальным данным, что ограничивает возможности их прямого использования при проектировании реальных батарей.

Исследования единичных и модельных электрохимических ячеек позволяют определять напряжение разомкнутой цепи, поляризационные характеристики, электропроводность электролита и внутреннее сопротивление мембранно-электродного блока. Однако связь между этими характеристиками и параметрами многоэлементного стека разработана недостаточно [20]. Кроме того, совместный учёт электрических и гидравлических потерь при проектировании батареи требует расчётных подходов, пригодных для многовариантного анализа конструктивных параметров.

Таким образом, актуальной остается задача построения модели, объединяющей эквивалентно-схемное описание батареи, независимую экспериментальную параметризацию, учёт гидравлических потерь при оптимизации проточной части и прямую проверку расчётных предсказаний на многоэлементном стеке.

Цель работы состояла в разработке и экспериментальной верификации модели распределения тока в батарее химического источника тока с проточным электролитом, предназначенной для количественной оценки влияния конструктивных

и режимных параметров на паразитные потери и для выбора рациональных параметров проточной части батареи с учётом гидравлических потерь.

В соответствии с поставленной целью решались следующие **задачи**:

1) Разработать модель распределения тока в батарее мембранно-электродных блоков с проточным электролитом на основе эквивалентной электрической схемы, включающей мембранно-электродные блоки, подводящие каналы и магистрали и учитывающей зависимость их сопротивления от состава электролита.

2) В отдельных экспериментах с единичной ячейкой ВПРБ получить зависимости проводимости электролитов и компонентов МЭБ от степени заряжения, необходимые для расчёта распределения токов в батарее ячеек.

3) Разработать, изготовить и испытать многоэлементный стек, обеспечивающий прямое сопоставление расчётных и экспериментальных характеристик заряд-разрядного цикла, а также распределения напряжения по отдельным мембранно-электродным блокам батареи.

4) Выполнить гидродинамическую оптимизацию проточной части батареи и разработать расчётный инструмент для выбора рациональной геометрии распределяющих электролит каналов по совокупности электрических и гидравлических потерь.

Научная новизна результатов работы:

1. Разработана модель шунтирующих токов в батарее проточного химического источника тока, основанная на представлении стека в виде эквивалентной электрической схемы, учитывающей токи в ячейках, подводящих каналах и магистралях. В отличие от известных ранее подходов, модель ориентирована на использование параметров, определяемых по экспериментально измеряемым характеристикам элементов батареи и их зависимости от степени заряжения.

2. Выделены вклады сопротивлений полуэлементов и мембраны в ячейке ВПРБ при помощи оригинальной методики, основанной на использовании двух капилляров Луггина.

3. Предложено разделять фарадеевские потери на шунтирующую и остаточную составляющие путём сопоставления экспериментальной фарадеевской эффективности батареи с расчётной величиной, учитывающей только шунтирующие токи. Разность этих величин характеризует остаточные потери, преимущественно связанные с кроссовером электроактивных компонентов через мембрану, что позволяет отдельно оценивать вклад шунтирующих токов и других паразитных процессов.

4. Для совместного расчёта шунтирующих токов и гидравлических потерь проточная часть батареи представлена совокупностью гидравлически связанных участков. Для них аналитически рассчитываются линейные и локальные потери давления, а также перепад давления в пористом электроде. Разложение полного перепада давления на отдельные составляющие позволяет определить участки, вносящие основной вклад в гидравлические потери, и варьировать их геометрию при совместном расчёте шунтирующих токов и энергозатрат на прокачку без повторного пространственного гидродинамического моделирования каждого варианта.

Теоретическая значимость работы

Теоретическая значимость работы связана с описанием проточного химического источника тока как многоэлементной электрохимической системы, для которой характеристики отдельного МЭБ рассматриваются совместно с распределением токов в стеке. В разработанной модели параметры мембранно-электродных блоков и электролитов связаны с электрическими сопротивлениями проточной части и режимом работы батареи.

Проведённый параметрический анализ показывает, какие характеристики батареи определяют изменение шунтирующих потерь при увеличении числа МЭБ. Полученные зависимости могут быть использованы при расчёте стеков с иным числом элементов и для оценки изменения паразитных потерь при масштабировании батареи.

Практическая значимость работы

Разработанный расчётный инструмент может применяться при выборе конструктивных параметров батареи проточного ХИТ: числа и площади МЭБ, длины и сечения каналов и режима работы батареи. При переборе вариантов одновременно рассчитываются потери, обусловленные шунтирующими токами, и энергозатраты на циркуляцию электролита. Использование упрощённого гидравлического описания позволяет сравнивать различные варианты геометрии проточной части без проведения отдельного пространственного гидродинамического расчёта для каждого из них.

Для экспериментальной проверки модели разработан многоэлементный стек, конструкция которого позволяет независимо регистрировать напряжение каждого МЭБ. Эти измерения использованы для непосредственного сопоставления расчётных и экспериментальных характеристик отдельных элементов батареи.

Полученные экспериментальные данные по зависимости напряжения разомкнутой цепи, поляризационных характеристик, вкладов полуэлементов в общее сопротивление и удельной электропроводности электролита от состава и SOC, могут быть использованы для описания работы ванадиевых проточных батарей в рамках других модельных подходов.

Методология и методы, использованные в диссертационной работе

Методологическую основу работы составляет сочетание математического моделирования электрической и гидродинамической составляющих батареи единичных ячеек проточного ХИТ, и электрохимического эксперимента, направленного как на определение модельных параметров, так и на испытание сконструированной батареи в целом.

Теоретическая часть включает построение эквивалентной электрической схемы батареи мембранно-электродных блоков, составление системы уравнений для токов в ячейках, подводящих каналах и магистралях на основе законов Кирхгофа, а также численные методы решения этих уравнений. Расчётную модель

также использовали для варьирования длины и сечения каналов и выбора геометрии проточной части по совокупности шунтирующих и гидравлических потерь.

Течение электролита в распределительных каналах и пористом электроде рассчитывали методами вычислительной гидродинамики. Полученные распределения скорости и давления использовали при подборе геометрии каналов в рамках ограничителях электродных пространств; при этом добивались равномерной подачи электролита в рабочую область электрода.

Экспериментальные исследования единичных ячеек проводили методами стационарной вольтамперометрии, хронопотенциометрии и спектроскопии электрохимического импеданса. Изменение состава электролита и заряд-разрядные характеристики исследовали в гальваностатическом и гальванодинамическом режимах.

Водородно-ванадиевую ячейку использовали для исследования положительного ванадиевого полуэлемента ВПРБ. Плёночный капилляр Луггина, введённый в состав МЭБ, обеспечивал ионный контакт примембранной области проточного ванадиевого электрода с внешним электродом сравнения. Благодаря этому наряду с напряжением полной ячейки регистрировали потенциал ванадиевого полуэлемента и определяли его поляризационные характеристики.

Зависимости параметров электролита от степени заряжения определяли в ходе последовательного изменения его состава при заряде и разряде водородно-ванадиевой ячейки. После каждого этапа регистрировали равновесное напряжение ячейки и потенциал ванадиевого полуэлемента. Электропроводность электролита измеряли отдельно в проточной кондуктометрической ячейке, включённой в жидкостный контур. Полученные зависимости от SOC использовали при параметризации модели шунтирующих токов.

Соппротивление МЭБ и его отдельных составляющих определяли методом спектроскопии электрохимического импеданса. Использование двух внешних электродов сравнения позволяло отдельно регистрировать отклик положительного и отрицательного полуэлементов, а вклад мембраны и примембранных областей определять из разности между импедансом полной ячейки и импедансами

полуэлементов. Полученные значения использовали при задании сопротивления МЭБ в расчётной модели.

В части работы, посвященной многоэлементной батарее, проводили ее испытания в режимах заряда и разряда с регистрацией суммарного напряжения, токовых характеристик и падений напряжения на каждом отдельном мембранно-электродном блоке. Для этого испытательный стенд был оснащён системой многоканальной регистрации напряжений, что позволило перейти от интегральной оценки характеристик стека к прямому сравнению расчётных и экспериментальных напряжений на его элементах.

Положения, выносимые на защиту:

1. Модель распределения токов в многоэлементном стеке ПРБ, основанная на его простой эквивалентной схеме, описывающей мембранно-электродные блоки, подводящие каналы и магистрали положительного и отрицательного электролитов, а также зависимость параметров всех элементов от степени заряда батареи (SOC).

2. Полное сопротивление симметричного МЭБ ВПРБ на электролите (1,6 М соединений ванадия, 4 М сернокислотных остатков) при $SOC = 0,5$ распределяется в соотношении 4:3:2 между мембраной, отрицательным и положительным полуэлементами.

3. Для 1,6М ванадиевого электролита, содержащего 4М сернокислотных остатков, удельная электропроводность положительного электролита во всём рабочем диапазоне SOC превышает таковую отрицательного электролита. С ростом SOC в интервале 0,1 – 0,9 обе величины возрастают в среднем на 24%, а различие между ними снижается от 40% до 30%.

4. Расчётный алгоритм, объединяющий модель шунтирующих токов и расчёт гидравлических потерь и использующий в качестве параметров электропроводность, вязкость и плотность электролита, сопротивление и рабочую площадь МЭБ, число ячеек в батарее, расход электролита и габаритные ограничения проточной части, позволяет выбирать рациональную геометрию распределительных каналов многоэлементной проточной батареи.

5. В исследованном стеке ВПРБ из десяти последовательно соединённых МЭБ шунтирующие токи не являются основной составляющей фарадеевских потерь: при плотностях тока 50–225 мА/см² их вклад составляет 9,7–18,3 %, а преобладающая часть обусловлена процессами саморазряда, преимущественно связанными с кроссовером компонентов электролита через мембрану, и может быть количественно описана средней за цикл эффективной плотностью тока саморазряда, линейно возрастающей от 2,01 до 4,08 мА/см² в интервале заряд-разрядных токов от 50 до 225 мА/см².

Степень достоверности и апробация результатов

Основные результаты работы опубликованы в российских и зарубежных рецензируемых научных изданиях, а также представлены на научных конференциях. Достоверность и обоснованность выводов работы подтверждены экспериментальными данными, которые согласуются между собой и с результатами исследований других научных групп.

По результатам работы в соавторстве опубликованы 3 статьи в рецензируемых научных изданиях, входящих в Перечень ВАК либо приравненных к изданиям Перечня в соответствии с рекомендациями ВАК при Минобрнауки России: одна статья – в журнале категории К1 и две статьи – в журнале категории К2. Все статьи индексируются в базах данных Web of Science и Scopus.

Результаты работы были представлены автором на конференциях: «Электрохимия-2023: Всероссийская конференция по электрохимии с международным участием» (2023 г.); 18-я конференция с международным участием «Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твёрдого тела» (ФПИТТ-2026, Черноголовка, Московская обл., 2026 г.).

Плановый характер работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках темы Государственных заданий (рег. номер 124013000692-4, №

125012000470-0). Часть работы выполнена в рамках проектов РФФИ (проекты № 21-73-30029, № 23-13-00428, № 23-23-00555).

Личный вклад соискателя

Личный вклад соискателя состоит в разработке расчётного подхода к описанию шунтирующих токов в батареях химических источников тока с проточным электролитом, изготовлении экспериментальных объектов исследования, проведении электрохимических измерений и обработке полученных результатов. Все расчётные результаты, представленные в диссертации, получены лично автором. Соискателем изготовлены единичные ячейки и многоэлементный стек, а также выполнены экспериментальные исследования на нем. Результаты экспериментальных работ, выполненных и опубликованных в соавторстве, использованы в диссертации, в той части, которая необходима для параметризации построенной автором модели и сопоставления расчётных и экспериментальных данных. Анализ и интерпретация результатов выполнялись совместно с научным руководителем. Все работы, выполненные в соавторстве, процитированы в тексте диссертации.

Структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 168 страницах, состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы, включающего 152 библиографических наименования. Работа содержит 48 рисунков и 2 таблицы.

Глава 1. Шунтирующие токи в батареях с проточным электролитом: современное состояние проблемы (обзор литературы)

1.1 Проточные редокс-батареи как объект моделирования

Проточные редокс-батареи относятся к электрохимическим системам, в которых электроактивные вещества находятся преимущественно в растворе и циркулируют между внешними резервуарами и электрохимическим реактором. Такое разделение резервуаров с электролитами и реактора (как правило – батареи мембранно-электродных блоков) является главным конструктивным отличием ПРБ от аккумуляторов с твердофазными электроактивными материалами. В результате запасаемая энергия в первом приближении определяется количеством и концентрацией растворов, а мощность – площадью и числом ячеек, характеристиками электродов и допустимыми токовыми нагрузками [21–25].

Переход к расширению доли альтернативных источников энергии периодического действия привел к необходимости решения задачи эффективного стационарного накопления электроэнергии и усилил интерес к ПРБ, поскольку для этого класса приложений критичны не столько удельные показатели хранимой энергии и мощности разряда, но и ресурс, безопасность, масштабируемость, ремонтпригодность и возможность длительной работы в широком диапазоне режимов [21, 23, 26, 27]. Для ПРБ с водными растворами электролитов характерны умеренные напряжения единичных ячеек, однако использование негорючих электролитов, вынесение большей части электроактивного материала за пределы реактора и возможность замены или регенерации растворов создают технологические преимущества, особенно в системах длительного хранения энергии [22, 26, 28].

Дополнительное преимущество водных ПРБ связано с теплообменом. Поскольку активная среда циркулирует через внешний контур, управление температурным режимом может быть вынесено на уровень резервуаров, теплообменников и регулирования расхода электролита. В термогидравлических моделях ВПРБ расход, перепад давления и температура рассматриваются как связанные параметры, влияющие на эффективность и тепловое состояние батареи [29–31]. Поэтому

циркулирующая жидкая среда не устраняет тепловые ограничения полностью, но облегчает организацию термостатирования по сравнению с батареями, где тепловыделение локализовано внутри плотного пакета элементов.

Важное отличие ПРБ состоит в том, что значительная часть стоимости системы сосредоточена в электролите, который не является необратимо расходуемым твердым электроактивным материалом. Для ванадиевых ПРБ это особенно существенно: зарядовый и концентрационный дисбаланс электролитов может быть скорректирован методами ребалансировки, а возможность повторного использования электролита определяется сохранностью его состава и уровнем загрязнения [32–36]. Для большинства аккумуляторов с твердыми активными материалами экономически эффективное разделение и возврат всех компонентов в исходный технологический цикл остается самостоятельной задачей [32–35]. Поэтому экологическое и экономическое сравнение ПРБ и традиционных аккумуляторов должно учитывать не только начальную стоимость, но и стоимость владения на жизненном цикле, а также остаточную стоимость компонентов и материалов по его истечении.

В контексте постлитиевой энергетики ПРБ целесообразно рассматривать не как прямую замену литий-ионным и натрий-ионным аккумуляторам во всех областях применения, а как отдельный класс систем для длительного стационарного хранения энергии. Литий-ионные аккумуляторы за последние годы существенно снизили стоимость и стали доминирующей технологией для многих кратко- и среднесрочных применений, а натрий-ионные системы рассматриваются как развивающееся постлитиевое направление. Тем не менее для накопителей большой емкости остаются значимыми вопросы ресурса, безопасности, стоимости владения, доступности сырья и обращения с отработанными материалами [33–35, 37], совместное рассмотрение которых оставляет ПРБ в числе актуальных технологий накопления/воспроизводства электроэнергии сетевого масштаба.

Ванадиевая проточная редокс-батарея стала наиболее изученным объектом среди ПРБ. Ее концепция основана на применении соединений ванадия в различных степенях окисления в обоих полуэлементах, что снижает риск необратимого загрязнения электролитов при переносе частиц через мембрану [22, 38–40]. Вместе

с тем химическая симметрия не устраняет всех проблем: при длительном циклировании сохраняются потери емкости, изменение состава растворов, деградация материалов и необходимость контроля рабочих параметров [41–47].

В контексте данной работы важно, что ПРБ одновременно является электрохимическим, гидродинамическим и электротехническим объектом. В единичной ячейке протекают электродные реакции, ионный перенос в растворе и мембране, диффузионно-конвективный перенос реагентов в пористом электроде и течение электролита по каналам. В батарее из множества ячеек к этим явлениям добавляются распределение расходов между параллельными трактами, неодинаковость локальных состояний заряжения, паразитные токи через жидкостные соединения и потери энергии на прокачку [48–55].

Условная схема ПРБ приведена на рисунке 1.1. Она показывает принципиальное разделение между резервуарами с положительным и отрицательным электролитами (посолит и неголит), насосами, проточной ячейкой, электродами и мембраной. Именно наличие непрерывной жидкостной сети, соединяющей отдельные ячейки, является предпосылкой как для полезного массопереноса, так и для возникновения паразитных электрических связей в батарее элементов [56].

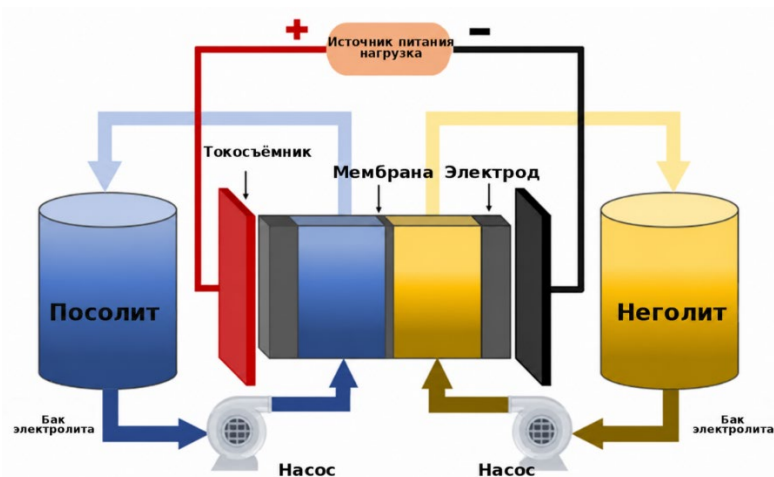


Рисунок 1.1 – Принципиальная схема проточной редокс-батареи [56]

При моделировании ПРБ используют несколько уровней детализации. Нульмерные и одномерные модели применяют для оценки напряжения, степени заряжения и баланса вещества в резервуарах и ячейках; двумерные и трехмерные модели

позволяют описывать распределение концентраций, потенциалов, скоростей и давлений в пористых электродах и проточных каналах [48–53, 57]. Наряду с ними используются модели с сосредоточенными параметрами (*lumped models*), в которых пространственно распределённые процессы описываются ограниченным набором интегральных параметров. Снижение вычислительной сложности таких моделей определяет их востребованность при системном моделировании, многовариантных расчётах и решении задач управления [17–19]. Отдельную группу образуют эквивалентные электрические схемы, предназначенные для системного анализа напряжения, емкости, омических сопротивлений и паразитных токов в батареях ячеек [52, 58–67].

Двумерные и трёхмерные модели дают возможность рассчитывать локальные поля концентраций, потенциалов, скорости и давления, однако для этого требуется существенно больше исходных параметров и вычислительных ресурсов. При переходе к многоэлементной батарее дополнительным ограничением становится проверка такой модели экспериментально, поскольку не все кинетические и транспортные параметры могут быть независимо измерены, а их определение из интегральных характеристик стека не всегда однозначно [17, 18, 55, 68, 69]. Поэтому пространственно детализированный расчёт в первую очередь используется там, где необходимо описать процессы внутри отдельной ячейки или конкретного элемента проточной части. Для расчёта батареи в целом и перебора большого числа вариантов её конструкции такая детализация, напротив, существенно увеличивает объём расчётов без необходимости определения локальных полей во всём стеке. Таким образом, уровень детализации модели должен определяться не стремлением к максимально полному пространственному описанию, а составом величин, которые требуется рассчитывать и экспериментально проверять.

Степень детализации модели определяется целью расчёта. Если требуется определить поляризацию единичной ячейки, существенными становятся кинетика электродных реакций, массоперенос в электроде и сопротивление мембраны [48–51, 53, 70, 71]. Если объектом является батарея из последовательно соединённых ячеек, то кроме характеристик МЭБ необходимо учитывать сопротивления каналов

подвода и отвода электролита, магистралей и внешней жидкостной обвязки [58–67]. Поэтому модель батареи ПРБ принципиально не может быть сведена только к сумме моделей единичных ячеек.

Ограниченное напряжение единичной ячейки с водным электролитом определяет необходимость стековой архитектуры: для получения практически значимого рабочего напряжения МЭБ соединяют электрически последовательно. Дальнейшее рассмотрение ШТ связано именно с этой архитектурной особенностью, поскольку жидкостная сеть в батарее связывает элементы, находящиеся под различными потенциалами [60–67].

Проблема шунтирующего тока (ШТ) проявляется не в изолированной единичной ячейке, а на уровне батареи или системы из нескольких батарей. Поэтому при переходе от лабораторного МЭБ к устройствам «киловаттного» и «мегаваттного» класса к задачам оптимизации электродов, мембраны и состава электролита добавляется выбор геометрии и схемы соединения жидкостных каналов и магистралей [60–67].

Еще одна особенность ПРБ как объекта моделирования состоит в специфической зависимости параметров от режима работы. Проводимость и вязкость электролита, равновесное напряжение ячейки, концентрационная поляризация и перепад давления могут изменяться с температурой, составом и степенью заряжения [29, 52, 72–74]. Поэтому расчёт ШТ и ГП в строгой постановке должен быть связан с текущим состоянием электролитов, а не выполняться только для одного фиксированного набора параметров.

Таким образом, для дальнейшего анализа принципиально важно рассматривать батарею ПРБ как связанную электрохимическую, электрическую и гидравлическую систему. В такой системе шунтирующие токи и гидравлические потери возникают по разным причинам, но зависят от одной и той же проточной части батареи.

1.2. Конструктивные подходы к снижению шунтирующих токов

Шунтирующие токи возникают в тех случаях, когда электролит, являющийся ионным проводником, образует непрерывный путь между участками батареи, находящимися под различными электрическими потенциалами. В ПРБ такими путями являются каналы подвода и отвода электролита к ячейкам, общие магистрали и соединительные трубопроводы. В отличие от полезного тока, проходящего через внешнюю цепь и обусловленного электродными реакциями в МЭБ, ШТ замыкаются внутри жидкостной сети и приводят к расходованию реагентов в обход внешней нагрузки [58–63, 66, 67].

В классическом эквивалентно-схемном подходе элементы жидкостной сети представляют сопротивлениями электролита, а отдельные ячейки - источниками ЭДС с внутренним сопротивлением. Такая постановка восходит к работам по расчёту паразитных токов в электролизерах и биполярных электрохимических системах [58, 75]. Для ПРБ этот подход был развит в работах [59–63, 66]. Он позволяет непосредственно связать геометрию каналов с величиной паразитных токов.

На рисунке 1.2 приведена эквивалентная схема, использованная в [66] при моделировании влияния ШТ на эффективность переноса заряда в ВПРБ. Схема показывает, что заполненные электролитом каналы и магистрали могут быть представлены резистивными связями между узлами, а отдельные ячейки - источниками ЭДС с внутренним сопротивлением. Такой способ записи делает возможным расчёт распределения токов по законам Кирхгофа и позволяет анализировать влияние числа ячеек, степени заряжения, рабочего тока и сопротивлений жидкостных участков на распределение тока в батарее последовательно соединённых единичных ячеек.

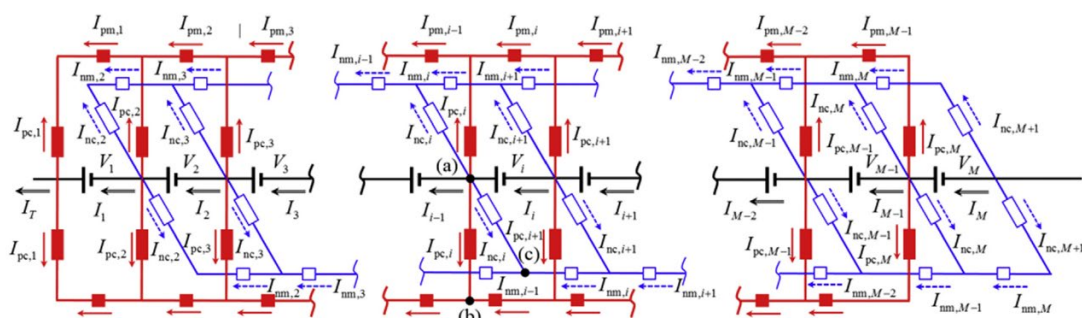


Рисунок 1.2 – Эквивалентная схема расчёта шунтирующих токов в батарее ВПРБ [66]

Главная конструктивная идея снижения ШТ состоит в увеличении электрического сопротивления жидкостных путей между соседними ячейками и между группами ячеек. В простейшем приближении сопротивление участка электролита пропорционально его длине и обратно пропорционально произведению проводимости раствора на площадь поперечного сечения канала. Поэтому уменьшение сечения и увеличение длины каналов подвода электролита к МЭБ снижают паразитную проводимость жидкостной сети [59–64, 66].

Такой подход, однако, не может применяться без ограничений. Канал, оптимальный с точки зрения снижения ШТ, может быть гидравлически невыгодным: уменьшение его сечения и увеличение длины повышают перепад давления и энергетические затраты на прокачку. По этой причине конструктивное снижение ШТ всегда является задачей компромисса между электрическим сопротивлением жидкостного пути и его гидравлическим сопротивлением [63, 72, 76].

К основным конструктивным приемам, обсуждаемым в литературе, относятся увеличение длины индивидуальных каналов питания, оптимизация сечения каналов, разделение крупной батареи на несколько малых групп, изменение схемы подключения магистралей, использование внешних трубопроводов с повышенным электрическим сопротивлением, а также выбор топологии соединения батарей в многостековой системе [62, 64–67, 76–78]. На уровне инженерного проекта эти решения должны оцениваться совместно, поскольку изменение одного параметра часто изменяет сразу несколько видов потерь.

В работах, посвящённых распределению потока в батареях ПРБ, схема подвода и отвода электролита рассматривается прежде всего как фактор, определяющий распределение расходов между параллельно питаемыми ячейками и перепад давления в магистралях [61, 64, 65, 76, 78–80]. Под такой схемой следует понимать U-образную, Z-образную и двустороннюю разводку электролита. Эти варианты различаются взаимным расположением входов и выходов электролита из батареи, а также направлением потоков в подводящих и отводящих магистралях; при двустороннем подводе и отводе каждая магистраль работает как система из двух гидравлических плеч. Поэтому выбор схемы подвода и отвода следует рассматривать прежде всего как элемент гидравлической организации батареи, влияющий на равномерность распределения потока электроактивных соединений и величину перепада давления, а не как самостоятельный способ изменения величины и распределения шунтирующих токов.

Отдельный путь снижения вредного действия ШТ связан не только с уменьшением их абсолютной величины, но и с изменением распределения потенциалов и токов так, чтобы локальные электрохимические процессы в устьях каналов не приводили к ускоренной деградации материалов. В литературе для проточных батарей и родственных электрохимических стеков обсуждается связь паразитных токов с локальной коррозией, деградацией биполярных пластин и неравномерным расходом реагентов [62, 66, 81–83]. Поэтому проектирование жидкостной сети должно учитывать не только интегральный вклад ШТ в КПД, но и локальные последствия для ресурса компонентов.

Расширение эквивалентно-схемного подхода на «многостековые» системы показывает, что при переходе от одной батареи к нескольким батареям возникают дополнительные паразитные контуры через общие магистрали и межстековые соединения [61, 64, 65, 76, 78, 79]. Поэтому схема соединения стеков, длина и диаметр трубопроводов, а также число ячеек в каждом стеке становятся самостоятельными параметрами оптимизации, а не второстепенными элементами компоновки. Пример эквивалентной схемы, используемой для такого уровня описания, приведен на рисунке 1.3 [76].

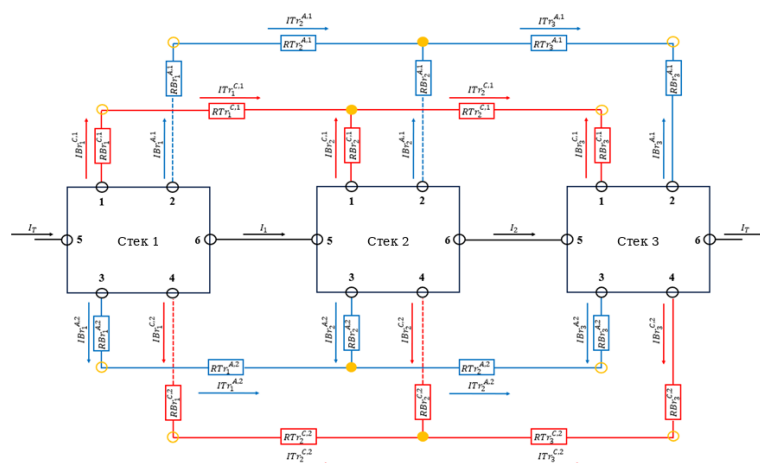


Рисунок 1.3 – Эквивалентная схема «многостековой» ВПРБ с учетом жидкостных межстековых соединений [76]

Важным параметром является число ячеек, объединяемых в одну батарею. Увеличение числа последовательно соединенных МЭБ повышает рабочее напряжение и снижает требования к генерируемым/потребляемым токам при заданной мощности, но одновременно увеличивает разность потенциалов вдоль жидкостной сети. В результате возрастает движущая сила для ШТ. С этой точки зрения слишком крупная (многоячеечная) батарея может оказаться менее выгодной, чем несколько меньших батарей, соединенных с более рациональной жидкостной и электрической схемой [61, 64–66, 78].

В работах [63] и [67] при выборе параметров жидкостной сети учитываются не только потери, обусловленные ШТ, но и энергозатраты на прокачку, а также ограничения, связанные с компоновкой системы. Поэтому увеличение длины каналов или трубопроводов нельзя оценивать только по снижению паразитных токов. Для промышленной батареи такое изменение одновременно отражается на габаритах, числе соединений, гидравлическом сопротивлении и удобстве обслуживания.

По этой причине геометрию жидкостной сети рассматривают совместно с гидравлической схемой и компоновкой батареи. В расчётных работах такого типа электрическое описание шунтирующих токов объединяют с гидродинамическим

расчётом, а параметры каналов и магистралей выбирают уже по совокупности нескольких ограничений [63, 76–79].

1.3. Влияние шунтирующих токов на характеристики ПРБ, методы их измерения, расчёта и минимизации на этапе конструирования

Влияние ШТ на работу ПРБ проявляется в прямой и косвенной формах. Прямое влияние состоит в снижении фарадеевской и, как следствие, энергетической эффективности, поскольку часть заряда расходуется во внутренних жидкостных контурах и не проходит через внешнюю цепь. Косвенное влияние связано с локальными паразитными фарадеевскими реакциями в местах входа и выхода каналов, с неравномерным изменением степени заряжения отдельных ячеек и с возможным ускорением деградации материалов [59–63, 66, 81].

Количественно вклад ШТ в потери зависит от напряжения отдельных ячеек, проводимости электролита, числа ячеек, геометрии каналов и магистралей, а также от схемы соединения батарей. В одной из эквивалентно-схемных работ показано, что шунтирующие потери возрастают при условиях, когда напряжение ячеек выше, а максимум паразитного тока в рассмотренной модели располагается в центральной части магистрали батареи [66]. Эта особенность согласуется с более общей картиной распределения ШТ, полученной в более ранних и последующих расчётах [59–66, 76–79]. Такие данные важны потому, что средняя величина ШТ не отражает их локализацию: максимальные токи могут быть сосредоточены в отдельных участках магистралей и каналов, что определяет не только потери эффективности, но и возможные зоны ускоренной деградации материалов.

Экспериментальное определение ШТ представляет собой нетривиальную задачу, поскольку эти токи протекают внутри жидкостной сети и не могут быть непосредственно измерены во внешней цепи при стандартном двухполюсном подключением батареи. В работе [62] использовалась специальная внешняя гидравлическая схема, позволявшая исследовать ШТ в пятиэлементной батарее ВПРБ и сопоставить измерения с эквивалентной моделью. Подобные эксперименты важны,

поскольку они дают возможность верифицировать расчётные схемы и оценить применимость допущений об омическом характере падения напряжения вдоль жидкостных путей.

Экспериментальные подходы к оценке ШТ можно условно разделить на прямые и косвенные. В прямых схемах часть жидкостного контура выносится наружу по отношению к стеку, что позволяет регистрировать токи, протекающие через отдельные участки электролитной сети. Преимущество такого подхода состоит в непосредственной фиксации паразитного тока; недостаток - в том, что внешняя обвязка может отличаться от реальной внутренней геометрии батареи [62].

Косвенные методы основаны на анализе саморазряда, изменения НРЦ после прекращения внешнего тока, сопоставлении экспериментальной фарадеевской эффективности заряд-разрядного цикла с расчётным ее значением при учете только кроссовера [84, 85] и сравнении экспериментальных заряд-разрядных кривых напряжение-пропущенный заряд с предсказаниями той или иной «кроссоверной» модели. Такие методы менее точны по сравнению с локальными измерениями, но позволяют оценивать суммарный вклад ШТ в условиях, близких к реальной эксплуатации батареи [60–63, 66].

Другой экспериментально-расчётный подход заключается в сопоставлении измеренных заряд-разрядных характеристик с моделью, включающей ШТ, кроссовер и прочие потери. В таком случае величина паразитных токов также оценивается косвенно, через влияние на фарадеевскую эффективность, распределение потенциалов и тепловой режим батареи [61, 62, 66, 86]. Недостатком такого подхода является зависимость результата от полноты модели: если одновременно присутствуют кроссовер, побочные реакции и изменение баланса электролитов, вклад ШТ может быть отделен только при дополнительных упрощающих допущениях.

Расчётные модели ШТ обычно строятся на основании эквивалентной электрической схемы. Жидкостные участки заменяются сопротивлениями, величина которых определяется геометрией канала и проводимостью электролита. Ячейка представляется источником ЭДС и внутренним сопротивлением, а распределение токов находится из уравнений Кирхгофа [58–60, 66, 81]. Такой подход удобен тем,

что позволяет анализировать параметрическое влияние длины, сечения и числа каналов без необходимости выполнять полный трехмерный расчёт распределения потенциала в электролите.

В более детальных постановках модель ШТ связывают с динамикой состояния заряжения и концентраций. Это важно, потому что проводимость ванадиевого электролита и напряжение ячейки зависят от состава раствора, а следовательно, сопротивления жидкостной сети, т.е. движущие силы паразитных токов меняются в ходе заряда и разряда [52, 62, 66, 81, 87–90]. Такой учет особенно важен при моделировании длительного цикла в широком интервале степеней заряжения, когда параметры, измеренные при одном состоянии заряжения, не могут считаться неизменными для всего процесса.

Существенный вопрос состоит в том, какие процессы включать в модель помимо ШТ. Некоторые модели направлены на изолированное описание паразитных токов и поэтому используют упрощенные представления о ячейке. Другие одновременно учитывают напряжение, концентрационные изменения, гидродинамику, давление, насосные потери и алгоритм управления расходом [52, 63, 76–79]. Расширение модели повышает физическую полноту, но требует большего числа параметров, часть которых трудно или невозможно измерить независимо.

Величина ШТ определяется электрическим сопротивлением жидкостных путей, которое, в свою очередь, зависит от проводимости электролита и геометрии каналов и магистралей. На распределение паразитных токов также влияют число последовательно соединённых ячеек, напряжение МЭБ и схема жидкостного соединения элементов батареи [60–67]. Поэтому при расчёте многоэлементной ПРБ геометрия проточной части является таким же параметром модели, как характеристики отдельных МЭБ.

Увеличение электрического сопротивления подводящих каналов уменьшает токи через жидкостную сеть, однако достигается оно прежде всего увеличением длины канала или уменьшением его сечения. Оба изменения одновременно повышают гидравлическое сопротивление. Кроме того, чрезмерное удлинение каналов усложняет компоновку батареи, а малое сечение может отрицательно сказаться на

распределении расхода между отдельными МЭБ. Поэтому геометрию подводящих каналов нельзя выбирать исходя только из минимизации ШТ. В связи с этим современные работы переходят от однопараметрических оценок к расчёту суммарного влияния на RTE и к поиску компромиссных решений [63, 76, 77].

В одной из современных оптимизационных работ предложена обобщенная расчётная постановка для многостековой ВПРБ, в которой электрохимическая, электрическая и гидродинамическая модели используются совместно. Авторы явно связывают задачу оптимизации с потерями эффективности полного цикла, обусловленными одновременно ШТ и давлением в гидравлической системе [76]. Такой подход показывает современное направление развития темы: от объяснения механизма ШТ к алгоритмическому проектированию батарей с учетом нескольких типов потерь.

При этом многие модели сохраняют ряд ограничений. Часто не учитываются кроссовер через мембрану [91, 92], побочные реакции, деградация материалов, неравномерность расхода между ячейками, изменение вязкости и проводимости с температурой или составом. Эти допущения применимы для выявления основных закономерностей, но ограничивают прямой перенос расчётных результатов на конкретную промышленную установку без экспериментальной проверки [52, 53, 76].

В расчётах [66, 76] величину ШТ рассматривают в течение заряд-разрядного цикла одновременно с расходом электролита и напряжением ячейки. Поэтому распределение паразитных токов определяется для различных состояний батареи, характеризующихся текущим значением SOC, а не только для одного заранее заданного режима.

Влияние ШТ не ограничивается потерями заряда. Протекание паразитного тока в области входа и выхода электролитных каналов приводит к появлению локальных анодных и катодных участков. В литературе такие участки связывают с коррозией, изменением поверхности электродов и повреждением биполярных пластин [62, 66, 81]. Поэтому сравнительно небольшой интегральный вклад ШТ в энергетические потери не исключает значительной локальной плотности паразитного тока на отдельных участках батареи.

Следовательно, ШТ следует рассматривать не только как источник потерь фарадеевской эффективности, но и как системный фактор, связанный с распределением токов, локальными условиями в жидкостных каналах и ресурсом материалов.

1.4. Роль и структура гидравлических потерь в КПД заряд-разрядного цикла ПРБ

Циркуляция электролита в ПРБ необходима для доставки реагентов к электродам и отвода продуктов реакции. В отличие от аккумуляторов с неподвижными активными массами, проточная батарея имеет вспомогательную гидравлическую систему, включающую резервуары, насосы, трубопроводы, магистрали, каналы распределения и пористые электроды. Работа насосов требует энергии, поэтому гидравлические потери входят в системный энергетический баланс и уменьшают полезную эффективность заряд-разрядного цикла [29, 72, 80, 93].

Связь расхода электролита с электрохимической эффективностью имеет многоуровневый характер. На микроскопическом уровне увеличение скорости потока уменьшает толщину диффузионного слоя у поверхности электрода и облегчает подвод реагентов. На уровне пористого электрода расход влияет на распределение концентраций по толщине и длине электрода, а также на степень использования его внутренней поверхности. На уровне ячейки и батареи расход определяет распределение плотности тока по МЭБ, перепад давления и энергозатраты на прокачку [29, 53, 72, 93–99].

Следующий уровень описания связан с истощением потока реагентом и накоплением продукта реакции вдоль электрода. В этом случае требуется рассматривать конвективно-диффузионный перенос вещества в пористой среде с источником или стоком на поверхности углеродных волокон. Электрохимическая кинетика может задаваться с разной степенью детализации: от упрощенного омического сопротивления до уравнений Батлера-Фольмера с учетом локальной концентрации, потенциала электролита и потенциала твердой фазы [48–53].

Еще более высокий уровень рассмотрения включает перепад давления на входе и выходе единичной ячейки или батареи. В этом случае расход электролита входит в энергетический баланс не только через концентрационную поляризацию (т.е. локальную скорость движения среды вдоль электродной поверхности, определяющую уровень концентрационных градиентов), но и через мощность насосов. Поэтому оптимальный расход определяется совместно массопереносом, гидравлическим сопротивлением и КПД насосного оборудования [29, 72, 73, 93, 96, 100].

Если расход слишком мал, в электроде усиливается концентрационная поляризация и возможно преждевременное достижение предельного напряжения (при котором единственной протекающей электродной реакцией является токогенерирующая). Если расход завышен, концентрационные потери уменьшаются, но возрастает потребляемая насосами мощность. Поэтому оптимальный расход в ПРБ не является максимально возможным; он должен обеспечивать достаточный массоперенос при приемлемых гидравлических затратах [72, 73, 96, 100].

В литературе используются разные уровни описания этого баланса. В работах, ориентированных на эксплуатационный режим, расход рассматривают как управляемый параметр, который должен изменяться с учетом тока и степени заряжения; такой подход позволяет уменьшать концентрационные потери без постоянного завышения насосной мощности [72, 96, 100, 101]. В других работах гидравлическая часть включается в теплогидравлический или системный расчёт, где перепад давления, нагрев, эффективность насоса и напряжение ячейки рассматриваются совместно [29, 73].

Гидравлические потери в ПРБ складываются из нескольких частей, и способ их разложения зависит от масштаба модели. На уровне батареи целесообразно выделять потери в магистралях, потери в подводящих и отводящих каналах отдельных МЭБ, а также потери в активной проточной области, включая пористый электрод. Такое разделение важно потому, что для этих участков применимы разные приближения: для магистралей и свободных каналов используют соотношения для трения и местных сопротивлений, а для пористой среды - закон Дарси или его модификации.

Насосную мощность удобно оценивать через объемный расход и суммарный перепад давления в гидравлическом контуре. В простейшем виде эта связь записывается как

$$P_{\text{нас}} = \Delta p \cdot \frac{Q}{\eta_{\text{нас}}}, \quad (1.1)$$

где $P_{\text{нас}}$ – мощность, затрачиваемая на прокачку электролита, Δp – перепад давления, Q – объемный расход, $\eta_{\text{нас}}$ – КПД насоса. Из выражения (1.1) следует, что рост расхода и рост гидравлического сопротивления одинаково неблагоприятны для энергетического баланса системы.

Для свободных каналов и магистралей перепад давления часто представляют как сумму потерь на трение и местных сопротивлений:

$$\Delta p = \left(f \cdot \frac{L}{D_h} + \sum_i \zeta_i \right) \cdot \frac{\rho u^2}{2}, \quad (1.2)$$

где f – коэффициент трения, L – длина канала, D_h – гидравлический диаметр, ρ – плотность электролита, u – средняя скорость потока, ζ_i – коэффициенты местных сопротивлений. Для пористого электрода в первом приближении применяют закон Дарси:

$$\Delta p = \frac{\mu \cdot L \cdot u}{K}, \quad (1.3)$$

где μ – динамическая вязкость электролита, K – проницаемость пористой среды. Эти соотношения не заменяют детальный CFD-расчёт, но позволяют качественно показать, почему увеличение длины и уменьшение сечения каналов одновременно повышают электрическое сопротивление жидкостного пути и гидравлические потери.

Из соотношений (1.1)–(1.3) следует гидравлическая сторона конструкционного компромисса: уменьшение сечения и увеличение длины жидкостного участка повышают его электрическое сопротивление, но одновременно увеличивают перепад давления. Поэтому геометрия каналов и магистралей должна оцениваться одновременно по электрическому и гидравлическому критериям [63, 72, 76].

Значительную роль в гидравлических и электрохимических характеристиках ячейки играет способ организации потока электролита в активной области. В общем случае можно выделить конфигурации типа flow-through, в которых

электролит проходит непосредственно через объём пористого электрода, и flow-by, предусматривающие применение развитого проточного поля вблизи поверхности контакта электрода с токосъемной пластиной. К последним относятся параллельные, серпантинные, переплетённые и иерархические поля течения [93–95, 102–106].

В конфигурации flow-through распределение электролита перед его поступлением в электрод может осуществляться системой подводящих и распределительных каналов, вынесенных за пределы активной области. При такой организации проточной части распределительные каналы размещаются в рамках-ограничителях электродного пространства и не требуют формирования развитого проточного поля на биполярной пластине. Распределение электролита в этом случае задаётся геометрией рамки, тогда как биполярная пластина выполняет функцию электронного токосъёма. Такая конструкция удобна при формировании повторяющихся элементов многоэлементного стека.

В конфигурациях flow-by характер движения электролита определяется рисунком проточного поля, расположенного у поверхности пористого электрода. Серпантинные и переплетённые каналы улучшают подвод реагента к электроду и тем самым могут уменьшать концентрационные ограничения, но одновременно повышают перепад давления и усложняют проточную часть ячейки [93–95, 102–106]. Поэтому результаты, полученные для лабораторных ячеек небольшой площади, требуют отдельной проверки при переходе к ячейкам большей площади и многоэлементным стекам [107, 108]. При этом наряду с электрохимическим выигрышем возрастающее значение приобретают гидравлические потери, технологичность изготовления и требования к сборке батареи. Поэтому выбор проточной архитектуры должен проводиться по совокупности электрохимических, гидравлических и конструктивных критериев.

Сходная взаимосвязь между геометрией проточной части и характеристиками электрохимической системы характерна и для электролизеров воды с протонообменной мембраной: размеры и конфигурация каналов биполярной пластины определяют режим течения и интенсивность тепло- и массопереноса, а выбор

геометрических параметров проточного поля определяется балансом процессов переноса массы и заряда [109].

Пористость электродов играет двойственную роль. С одной стороны, большая толщина и развитая поверхность повышают доступную площадь электрохимической реакции и уменьшают активационные потери. С другой стороны, увеличение толщины, уменьшение пористости и сжатие электрода повышают сопротивление потоку. Поэтому часть работ рассматривает электрод не только как электрохимическую поверхность, но и как гидродинамически анизотропную пористую среду; для ее описания применяют экспериментальные проницаемости, CFD-расчёты и корреляции массопереноса [52, 53, 102, 110].

Выбор уровня гидродинамической модели зависит от задачи. Для первичного сравнения вариантов батареи достаточно суммарных гидравлических сопротивлений отдельных участков. Для анализа распределения потока в активной зоне необходима двух- или трехмерная модель. Для оценки влияния расхода на электрохимическую поляризацию используют полуэмпирические корреляции массопереноса, связывающие коэффициент массопереноса с безразмерными числами Рейнольдса, Шмидта и Шервуда. В простейшей форме предельная плотность тока может быть записана как

$$j_{\text{lim}} = nF \cdot k_m \cdot c_R, \quad (1.4)$$

$$k_m = \frac{Sh \cdot D}{d}, \quad (1.5)$$

где j_{lim} – предельная плотность тока по реагенту, n – число электронов в электродной реакции, F – постоянная Фарадея, k_m – коэффициент массопереноса, c_R – концентрация реагента в объеме потока, Sh – число Шервуда, d – характерный размер пористой структуры или канала, D – коэффициент диффузии реагента электродной реакции. Такие выражения не заменяют полноценное описание пористой среды, но показывают, почему гидродинамический режим влияет не только на насосные потери, но и на концентрационную поляризацию.

Для учета ГП в моделях используют несколько альтернативных подходов. Первый состоит в задании гидравлической сети через суммарные сопротивления участков и экспериментальные зависимости давления от расхода; он удобен для

системной оптимизации, но не раскрывает локального распределения потока. Второй подход основан на аналитических соотношениях для потерь трения, местных сопротивлений и течения в пористой среде; он позволяет быстро сравнивать варианты геометрии каналов и магистралей. Третий подход использует CFD-расчёты, которые дают поля скорости и давления в активной зоне, но требуют большего числа параметров и существенно увеличивают вычислительные затраты [29, 93, 96, 102, 103].

В качестве примера того, что гидравлические потери имеют внутреннюю структуру, на рисунке 1.4 приведено распределение средних потерь давления между элементами гидравлической системы, рассчитанное в одной из современных оптимизационных работ [76]. Этот рисунок целесообразно рассматривать не как универсальную картину для всех ПРБ, а как иллюстрацию того, что вклад магистралей, каналов, местных сопротивлений и пористой электродной зоны зависит от принятой компоновки, расхода и масштаба батареи.

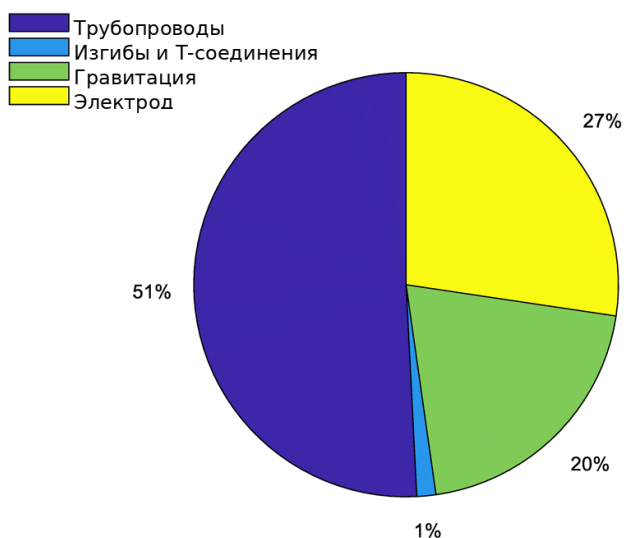


Рисунок 1.4 – Пример распределения средних гидравлических потерь по элементам системы ВПРБ [76] при фарадеевской эффективности, зависящей только от шунтирующих токов 98% (60 мА/см^2)

На системном уровне гидравлические потери необходимо сопоставлять не только с потерями в отдельных каналах, но и с другими составляющими энергетического баланса: перенапряжениями ячеек, потерями из-за кроссовера и ШТ, а

также затратами на циркуляцию электролита. В работе [73] для ВПРБ киловаттного класса проведено сопоставление энергетических потерь, связанных с кроссовером, ШТ, перепадами давления и работой насосного оборудования, а также с перенапряжениями ячеек. Чтобы не перегружать обзор деталями исходной диаграммы, на рисунке 1.5 эти результаты представлены в агрегированном виде по четырем основным группам потерь.

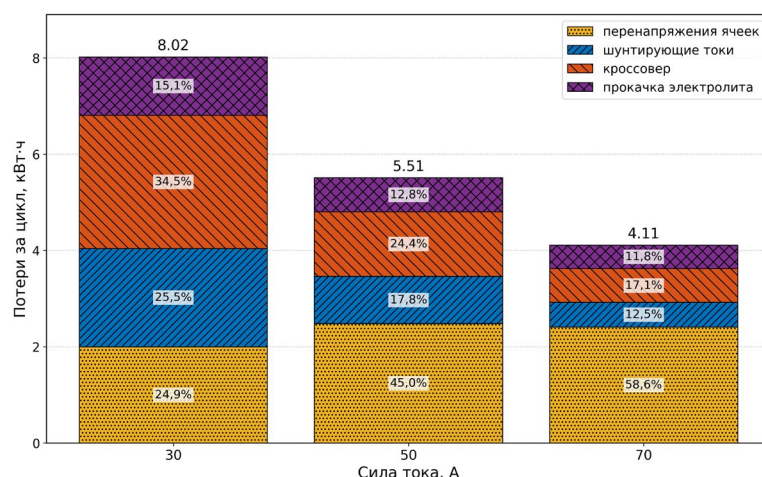


Рисунок 1.5 – Суммарные вклады основных энергетических потерь за заряд-разрядный цикл ВПРБ 9 кВт/27 кВт·ч при различных токах; построено по данным [73]

На рисунке 1.5 показаны суммарные за полный заряд-разрядный цикл потери, рассчитанные по данным [73]: для каждого значения тока стека сложены потери от перенапряжений ячеек, ШТ, кроссовера и суммарных затрат на прокачку электролита. В отличие от исходного представления, где дополнительно разделены стадии заряда и разряда и расшифрованы отдельные компоненты гидравлических потерь, здесь оставлены только те группы, которые важны для сопоставления электрических и гидравлических потерь при проектировании батареи. Из рисунка видно, что при меньшем токе возрастает вклад процессов, имеющих кумулятивный (накапливающийся во времени) характер, прежде всего кроссовера, ШТ и затрат на циркуляцию, тогда как при повышении тока основной вклад в потери дают перенапряжения ячеек. Следовательно, выбор геометрии проточной части и режима циркуляции нельзя выполнять только по величине мгновенной мощности насосов:

необходимо учитывать длительность цикла, рабочий ток и состояние заряжения электролитов.

Наконец, необходимо учитывать, что вязкость и проводимость электролитов могут зависеть от состава, температуры и степени заряжения. Для ванадиевых электролитов эти зависимости особенно важны, поскольку концентрация кислоты и распределение степеней окисления ванадия влияют как на проводимость, определяющую ШТ, так и на вязкость, определяющую давление прокачки. Поэтому использование постоянных значений проводимости и вязкости допустимо только как первое приближение; для конструкционной оптимизации предпочтительнее использовать зависимости, измеренные в отдельных экспериментах [45, 46, 90].

Таким образом, ГП являются не вспомогательной технической поправкой, а самостоятельным компонентом энергетического баланса ПРБ. Они связаны с выбором расхода, конструкцией каналов, свойствами пористого электрода, схемой магистралей и режимом эксплуатации. Поэтому анализ ШТ без одновременного учета ГП может привести к конструктивным решениям, которые формально уменьшают паразитные токи, но ухудшают общий КПД системы.

1.5. Поиск компромисса между шунтирующими токами и гидравлическими потерями при конструировании ПРБ

Рассмотренные выше закономерности приводят к одной из центральных инженерных задач при проектировании батарей ПРБ: необходимо выбрать такую геометрию жидкостной сети, при которой снижение ШТ не сопровождается недопустимым ростом ГП. Иными словами, задача состоит не в максимальном увеличении электрического сопротивления каналов, а в поиске минимума суммарных потерь [63, 72, 76].

В работе [63] прямо сформулировали эту проблему как компромисс между шунтирующими токами, насосными потерями и компактностью системы трубопроводов многостековой ВПРБ. В этой работе подчеркнуто, что более длинные и тонкие проточные пути полезны для ограничения ШТ, но ухудшают

гидравлические характеристики. Следовательно, оптимальная компоновка должна минимизировать не один вид потерь, а суммарные потери с учетом габаритов и сложности системы.

Системный характер компромисса усиливается при увеличении мощности установки. Для лабораторного стека увеличение длины индивидуальных каналов или использование внешней обвязки обычно не приводит к существенному увеличению размеров установки. При масштабировании те же решения требуют более протяжённых трубопроводов и большего числа соединений, а разделение системы на несколько стеков дополнительно усложняет гидравлическую обвязку. В результате при выборе компоновки наряду с энергетическими потерями приходится учитывать стоимость, удобство обслуживания, надёжность и технологичность конструкции [63, 76, 77].

Количественно влияние конструкции оценивают, варьируя параметры жидкостной и электрической схем батареи. В работах [60–67] отдельно исследовалось влияние числа ячеек, сопротивления каналов, диаметра труб, схемы подключения и степени заряжения. В последующих расчётах несколько таких параметров варьируют одновременно, а варианты конструкции сопоставляют по суммарным потерям эффективности или стоимости системы [76–79].

В моделях ШТ различаются несколько исследовательских акцентов. Одни работы направлены на расчёт распределения паразитных токов внутри одного стека и анализ влияния числа ячеек, состояния заряжения, рабочего тока и сопротивления каналов [59, 60, 65, 66]. Другие рассматривают многостековые системы и показывают, что существенный вклад в потери могут вносить не только внутренние каналы батареи, но и внешние жидкостные соединения между батареями [61, 63, 64, 78, 79].

Отдельное направление связано с изменением топологии стека и гидравлической обвязки. Так, в литературе обсуждаются альтернативные высокоэффективные топологии, схемы соединения батарей, подбор диаметров труб, ограничение числа ячеек в одном стеке и параметрическая оптимизация сопротивлений жидкостных участков [63, 64, 67, 77–79]. Эти подходы исходят из общей идеи: уменьшение ШТ

не обязательно достигается только за счет увеличения длины каналов; иногда более эффективным оказывается изменение всей схемы распределения электролита.

Современные оптимизационные работы используют разные целевые функции. В одних случаях минимизируют потери заряда или снижение фарадеевской эффективности, в других - сумму потерь на ШТ и прокачку, в третьих - системные показатели, включающие компактность, стоимость, допустимые диаметры труб и ограничения по перепаду давления [63, 76, 77, 102, 103]. Поэтому универсального критерия оптимальности для всех ПРБ нет: он должен выбираться в соответствии с масштабом установки и тем, какие ограничения являются определяющими для конкретной конструкции.

При формировании целевой функции возможны разные подходы. Для задачи, связанной с выбором геометрии каналов и магистралей, наиболее прозрачным является критерий минимизации суммы энергетических потерь на ШТ и прокачку. Более расширенные постановки могут дополнительно учитывать компактность, число батарей, допустимые диаметры труб, скорость электролита, максимальный перепад давления, неравномерность расхода между ячейками и допустимые локальные плотности паразитных токов [63, 67, 77–79].

Важная методическая проблема состоит в том, что некоторые параметры моделей получают в результате подгонки под экспериментальные кривые. Это допустимо при валидации, но снижает предсказательную способность модели при переносе на новую геометрию, другой состав электролита, или даже режим работы ПРБ (профиль нагрузок). Поэтому для конструкционного расчёта предпочтительно использовать параметры, измеренные независимыми экспериментами: проводимость и вязкость электролитов, проницаемость электродов, сопротивление мембраны, геометрию каналов и характеристики насоса [52, 53, 72, 73, 111–113].

Особенно важно различать оптимальный расход для единичной ячейки и оптимальный расход для системы. Если учитывать только напряжение ячейки, повышение расхода обычно выглядит благоприятным, поскольку уменьшает концентрационную поляризацию. Если учитывать насосную мощность, существует максимум системной эффективности при конечном расходе. Поэтому в ряде работ

оптимизацию расхода связывают с состоянием заряжения и токовой нагрузкой, а не фиксируют расход постоянным во всем цикле [72, 73, 100].

Компромисс между ШТ и ГП зависит и от химии электролита. Более высокая проводимость снижает омические потери в ячейке, но одновременно уменьшает сопротивление жидкостных путей и может усиливать ШТ. Более высокая вязкость повышает перепад давления и насосные потери. Поэтому электролит с точки зрения единичной ячейки и электролит с точки зрения батареи могут оцениваться по-разному: состав, благоприятный для МЭБ, не всегда оптимален для всей системы [43, 52, 73, 93].

Состояние заряжения также влияет на компромисс. При изменении SOC изменяются равновесное напряжение ячеек, концентрации активных частиц, проводимость и вязкость электролитов [52, 66, 72, 73, 76]. Меняется и расход электролита, необходимый для ограничения концентрационной поляризации. Поэтому геометрию проточной части, выбранную при одном SOC, необходимо проверять и для других состояний батареи. В течение заряд-разрядного цикла изменяются сопротивления жидкостных путей и гидравлические потери.

При расчёте конструкции батареи модель ШТ может быть объединена с расчётом гидравлической части и учитывать текущее состояние электролита. В этом случае можно оценивать влияние геометрии каналов и магистралей, числа ячеек, способа объединения стеков и режима циркуляции электролита. При этом количество вводимых в модель параметров должно определяться возможностью их независимого измерения и экспериментальной проверки [52, 53, 63, 76].

Анализ литературы показывает, что многие работы рассматривают ШТ и ГП как взаимосвязанные, но не всегда используют одинаковую глубину описания обоих процессов. В одних работах подробно описана электрическая схема ШТ, но гидродинамика учтена через простые сопротивления; в других - детально рассчитано поле скорости и давления, но ШТ представлены укрупненно. Для дальнейшего развития моделей ПРБ принципиально важно согласовать эти уровни детализации, чтобы ни один из типов потерь не определялся заведомо грубее другого.

В прикладном отношении задача проектирования состоит в выборе геометрии жидкостной сети, которая одновременно ограничивает ШТ, не создает чрезмерной насосной мощности и обеспечивает равномерность распределения расхода между ячейками. Дополнительными ограничениями выступают допустимые скорости потока, технологичность изготовления и устойчивость материалов к локальным электрохимическим условиям [63, 72, 76, 77].

Таким образом, поиск компромисса между ШТ и ГП является не частной задачей подбора длины канала, а комплексной задачей системного проектирования ПРБ. Ее решение требует совместного применения электрохимических моделей, эквивалентных схем, гидродинамических расчётов и экспериментально измеренных параметров материалов и электролитов.

1.6. Заключение

Обзор литературы показывает, что при переходе от единичного МЭБ к батарее проточной редокс-системы появляются потери системного уровня. Их нельзя корректно определить только по характеристикам отдельной ячейки, поскольку существенную роль начинают играть жидкостная сеть, схема магистралей и режим циркуляции электролита.

ШТ описывают преимущественно с помощью эквивалентных электрических схем, где ячейки, каналы и магистрали представлены источниками ЭДС и сопротивлениями. Такой подход позволяет связать паразитные токи с геометрией проточной части, числом ячеек, проводимостью электролита и напряжением батареи.

ГП, в свою очередь, определяются расходом электролита, геометрией каналов, сопротивлением магистралей и проницаемостью пористых электродов. Поэтому режим циркуляции должен выбираться по системному КПД, а не только по снижению концентрационной поляризации в единичной ячейке.

При выборе способа организации потока необходимо учитывать различие между требованиями к единичной лабораторной ячейке и многоэлементному стеку. Развитые проточные поля позволяют интенсифицировать массоперенос,

однако их применение сопровождается усложнением геометрии проточной части и дополнительными требованиями к изготовлению и сборке. Для многоэлементных батарей поэтому представляет интерес конфигурация flow-through, в которой распределение электролита может быть вынесено в отдельные элементы проточной части, а биполярная пластина сохраняет сравнительно простую геометрию.

Требования к геометрии жидкостных участков со стороны ШТ и ГП различаются. Увеличение электрического сопротивления каналов уменьшает паразитные токи, однако изменение их длины и сечения в этом направлении приводит к росту гидравлического сопротивления. Поэтому длину и сечение каналов необходимо выбирать с учетом обоих видов потерь.

Выбор модели зависит от того, какие характеристики батареи требуется определить. Для расчета локальных распределений концентрации, потенциала, скорости и давления необходимы пространственные модели. При расчете многоэлементной батареи их применение требует большого числа исходных параметров и заметно увеличивает объем вычислений. В задачах многовариантного расчета удобнее использовать более простое описание, если входящие в него параметры можно определить независимо и проверить экспериментально.

В данной работе детальный гидродинамический расчет использовали для отдельных элементов проточной части. При расчете многоэлементной батареи электрическую и гидравлическую сети описывали в упрощенном виде. Параметры модели задавали по результатам отдельных измерений, а не определяли подгонкой заряд-разрядных кривых. Шунтирующие токи находили из эквивалентной электрической схемы, включающей МЭБ, каналы и магистрали. Для основных участков проточной части отдельно рассчитывали перепад давления, после чего определяли затраты энергии на прокачку электролита.

Параметры электрической части модели задавали в зависимости от SOC. Для каждого состояния заряжения использовали соответствующие значения НРЦ, сопротивления МЭБ и проводимости положительного и отрицательного электролитов. В гидравлическом расчете учитывали свойства электролита, определяющие

перепад давления при заданном расходе. В результате расчет можно проводить для различных состояний батареи в пределах рабочего диапазона SOC.

Целевая функция при таком подходе строится как сумма потерь, связанных с ШТ и прокачкой электролита. Тем самым задача сводится не к изолированной минимизации шунтирующих токов и не к отдельному снижению перепада давления, а к поиску рациональной геометрии проточной части, обеспечивающей минимальные суммарные потери при заданных ограничениях по конструкции, расходу и режиму работы батареи.

Глава 2. Объекты исследования, расчётные и экспериментальные методики

Согласно поставленной цели, в работе построена модель распределения токов в батарее единичных ячеек, учитывающее в качестве параметров:

- количество ячеек;
- геометрию электродного пространства каждой ячейки и пористость электродов в них;
- проводимость положительного и отрицательного электролитов, а также зависимость обоих параметров от SOC;
- сопротивление МЭБ каждой из входящих в батарею ячеек и его зависимость от SOC.

а также построение модели течения среды (электролита) известной вязкости через единичный повторяющийся полуэлемент батареи.

В ходе моделирования использовали **расчётные методики**, описанные в подразделах 2.1 и 2.2.

Экспериментальные исследования в работе были предприняты на **следующих объектах: полуячейке (ВВПБ), единичной ячейке ВПРБ и батарее единичных ячеек ВПРБ**. Их конструктивные особенности, материалы и установки для изучения приведены в разделе 2.3.

Приготовление сернокислого ванадиевого электролита и методика определения его состава приведены в разделе 2.4. Измерение электропроводности электролита в ходе заряд-разрядного цикла описано в разделе 2.5. Полное сопротивление МЭБ ВПРБ и его зависимость от SOC определяли по методике раздела 2.6. Испытания батареи ячеек ВПРБ в режимах заряда и разряда приведены в разделе 2.7.

2.1. Составление и решение системы алгебраических уравнений на основании эквивалентной схемы батареи

Распределение токов рассчитывали по эквивалентной электрической схеме батареи. Каждый МЭБ в этой схеме задавали источником ЭДС и внутренним сопротивлением. Подводящие каналы и магистрали положительного и

отрицательного электролитов представляли омическими сопротивлениями, величина которых определялась их геометрией и проводимостью электролита. Схема соединения элементов батареи приведена на рисунке 2.1. Такое представление применимо к стационарным режимам работы, когда состояние электролита в каждом расчётном шаге задаётся одной величиной SOC [14, 59, 60, 62, 65, 66, 114].

В отличие от модели, использованной в ранних расчётах батареи ВПРБ, в настоящей работе учитывали различие проводимостей положительного и отрицательного электролитов, а также зависимость проводимости электролитов и сопротивления МЭБ от SOC. Это позволило перейти от расчёта с постоянными сопротивлениями проточной части к расчёту, параметризованному экспериментально измеренными зависимостями.

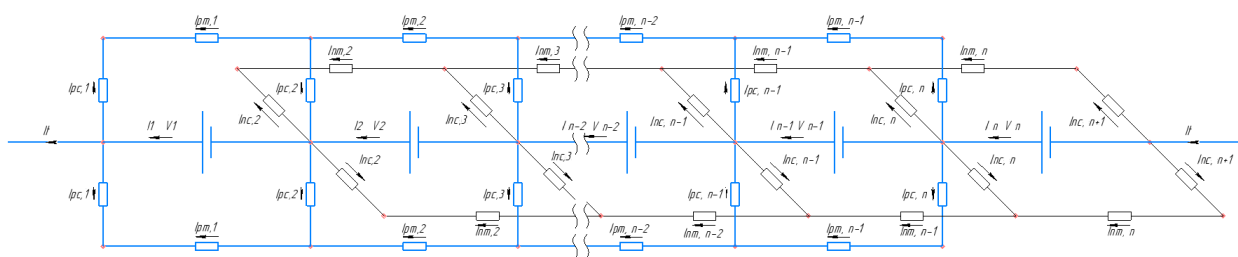


Рисунок 2.1 – Эквивалентная схема батареи МЭБ ВПРБ с последовательным электрическим и параллельным гидравлическим соединением ячеек.

В расчёте использовали следующие обозначения: I_t – ток на внешних клеммах батареи; I_i – ток через i -й МЭБ; $I_{pc,i}$, $I_{nc,i}$, $I_{pm,i}$, $I_{nm,i}$ – токи в каналах и участках магистралей положительного и отрицательного электролитов; R_{pc} , R_{nc} , R_{pm} , R_{nm} – соответствующие сопротивления каналов и участков магистралей; $R_{MEA,i}$ – сопротивление i -го мембранно-электродного блока.

При заданном SOC равновесное напряжение единичной ячейки рассчитывали по зависимости, полученной из уравнений Нернста для положительного и отрицательного полуэлементов ВПРБ:

$$U_0(\text{SOC}) = U_0^{\text{cell}} + \frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{\text{SOC}}{1-\text{SOC}} \right), \quad (2.1)$$

где U_0^{cell} – напряжение ячейки при $\text{SOC} = 0,5$, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, F – постоянная Фарадея. При расчете по выражению

(2.1) принимали одинаковую степень заряжения положительного и отрицательного электролитов, а активность кислоты считали неизменной. В расчетах с экспериментальной параметризацией величину U_0 задавали зависимостью $U_0(\text{SOC})$, полученной по данным потенциометрических измерений.

Напряжение i -го МЭБ рассчитывали по выражению:

$$U_i = U_0(\text{SOC}) - I_i \cdot R_{\text{МЕА}}, \quad (2.2)$$

Направление тока I_i в матричной записи выбрано противоположным направлению тока I_t на внешних клеммах батареи. При заряде $I_t > 0$ и $I_i < 0$, при разряде $I_t < 0$ и $I_i > 0$. При таком выборе знаков напряжение МЭБ по выражению (2.2) становится выше U_0 на заряде и ниже U_0 на разряде. В расчетах сопротивление $R_{\text{МЕА}}$ либо принимали одинаковым для всех МЭБ, либо задавали отдельно для каждой ячейки.

Систему уравнений для токов составляли по законам Кирхгофа. Для батареи из N ячеек в нее входили уравнения баланса токов в узлах и уравнения для замкнутых контуров, включающих МЭБ, каналы и магистрали. Для крайних узлов использовали граничные условия, задающие ток на клеммах батареи и отсутствие продолжения соответствующих магистралей за пределами стека. В полной записи система содержит $5N - 2$ уравнений относительно $5N - 2$ неизвестных токов [14, 59, 60, 62, 66, 115].

$$\left\{ \begin{array}{l}
 I_1 - I_t - 2I_{pc,1} = 0 \\
 I_{pc,1} + I_{pm,1} = 0 \\
 V_1 - R_{pc}I_{pc,1} + R_{pm}I_{pm,1} + R_{pc}I_{pc,2} = 0 \\
 I_2 - I_1 - 2I_{pc,2} - 2I_{nc,2} = 0 \\
 I_{pc,2} + I_{pm,2} - I_{pm,1} = 0 \\
 I_{nc,2} + I_{nm,2} = 0 \\
 V_2 - R_{pc}I_{pc,2} + R_{pm}I_{pm,2} + R_{pc}I_{pc,3} = 0 \\
 V_2 - R_{nc}I_{nc,2} + R_{nm}I_{nm,2} + R_{nc}I_{nc,3} = 0 \\
 I_3 - I_2 - 2I_{pc,3} - 2I_{nc,3} = 0 \\
 I_{pc,3} + I_{pm,3} - I_{pm,2} = 0 \\
 I_{nc,3} + I_{nm,3} - I_{nm,2} = 0 \\
 V_3 - R_{pc}I_{pc,3} + R_{pm}I_{pm,3} + R_{pc}I_{pc,4} = 0 \\
 V_3 - R_{nc}I_{nc,3} + R_{nm}I_{nm,3} + R_{nc}I_{nc,4} = 0 \\
 \dots \\
 \dots \\
 \dots \\
 I_N - I_{N-1} - 2I_{pc,N} - 2I_{nc,N} = 0 \\
 I_{pc,N} - I_{pm,N-1} = 0 \\
 I_{nc,N} + I_{nm,N} - I_{nm,N+1} = 0 \\
 V_N - R_{nc}I_{nc,N} + R_{nm}I_{nm,N} + R_{nc}I_{nc,N+1} = 0 \\
 I_{nc,N+1} - I_{nm,N} = 0
 \end{array} \right. \quad (2.3)$$

Систему уравнений решали итерационно, поскольку напряжения U_i зависят от токов I_i через сопротивления МЭБ. На первом шаге задавали начальное приближение $I_i = -I_t$ и рассчитывали U_i по выражению (2.2). Затем решали систему (2.3), получая первое приближение для токов в МЭБ, каналах и магистралях. Найденные значения I_i использовали для пересчёта U_i , после чего систему решали повторно. Число итераций выбирали до достижения сходимости распределения токов, то есть до тех пор, пока дальнейшее изменение токов становилось пренебрежимо малым по сравнению с величинами, определяющими шунтирующие потери.

Полученное стационарное распределение токов использовали для оценки потерь заряда, обусловленных шунтирующими токами. Фарадеевскую эффективность заряд-разрядного цикла с учётом только шунтирующих токов рассчитывали по выражению:

$$FE = \frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N I_i^{ch} t^{ch}}{I_t^{ch} t^{ch}} \cdot \frac{I_t^{dis} t^{dis}}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N I_i^{dis} t^{dis}} \quad (2.4)$$

где величины с индексом ch относятся к зарядному полуциклу, а с индексом dis – к разрядному; I_i – средний за соответствующий полуцикл ток через i -й МЭБ; I_t – ток на внешних клеммах батареи; t_{ch} и t_{dis} – длительности зарядного и разрядного полуциклов. При использовании знакопеременной записи токов в выражение (2.4) подставляли их абсолютные значения. Первый множитель в (2.4) характеризует долю заряда, фактически запасённого в электролите при заряде, второй – долю заряда, попадающего во внешнюю цепь при разряде.

Сопротивления каналов и магистралей рассчитывали по геометрии проточной части и электропроводности соответствующего электролита:

$$R = \frac{l}{\kappa S}, \quad (2.5)$$

где l – длина участка канала или магистрали, S – площадь его поперечного сечения, κ – электропроводность положительного или отрицательного электролита при заданном SOC.

Для участков проточного поля сложной формы сопротивление определяли методом узловых потенциалов, широко применяемым при матричном анализе резистивных электрических цепей [116]. Геометрию соответствующего участка представляли в виде эквивалентной резистивной сети, в которой отдельному фрагменту канала соответствовала ветвь с геометрическим коэффициентом проводимости.

$$G_j = \frac{S_j}{L_j}, \quad (2.6)$$

где L_j и S_j – длина и площадь поперечного сечения j -го фрагмента канала. Электрическое сопротивление этой ветви с учётом электропроводности электролита равно

$$R_j = \frac{1}{\kappa(SOC) \cdot G_j} = \frac{L_j}{\kappa(SOC) \cdot S_j}. \quad (2.7)$$

Для внутренних узлов сети записывали уравнения баланса токов:

$$\sum_j \left(\frac{\varphi_k - \varphi_j}{R_{kj}(SOC)} \right) = 0. \quad (2.8)$$

где φ_k – потенциал k -го узла, φ_j – потенциалы узлов, соединённых с ним ветвями, $R_{kj}(SOC)$ – электрические сопротивления соответствующих ветвей при заданном SOC. После задания потенциалов входного и выходного узлов, например $\varphi_{in} =$

1 и $\varphi_{out} = 0$, решали систему узловых уравнений и рассчитывали суммарный ток, входящий в сеть:

$$I_{\Sigma} = \sum_j \left(\frac{\varphi_{in} - \varphi_j}{R_{in,j}(SOC)} \right). \quad (2.9)$$

Эквивалентное сопротивление участка определяли как отношение заданной разности потенциалов к рассчитанному суммарному току:

$$R_{eq}(SOC) = \frac{\varphi_{in} - \varphi_{out}}{I_{\Sigma}}. \quad (2.10)$$

Полученное значение $R_{eq}(SOC)$ использовали как сопротивление участка проточного поля сложной формы при заданной степени заряжения электролита.

Модель реализовали на языке Python. Перед расчетом задавали N , I_t , SOC , $R_{MEA}(SOC)$, $\kappa_{pos}(SOC)$, $\kappa_{neg}(SOC)$, а также размеры каналов и магистралей. В результате решения определяли токи через МЭБ и жидкостные ветви, напряжения отдельных ячеек и фарадеевские потери, обусловленные ШТ. При последовательном расчете по SOC также вычисляли суммарное напряжение стека. Расчет останавливали при достижении нижней или верхней границы заданного рабочего диапазона напряжений.

Топология расчетной схемы соответствует ранее опубликованным моделям ШТ для батарей ВПРБ [58–60, 62–67]. В данной работе сопротивления ветвей положительного и отрицательного электролитов рассчитывали отдельно с использованием $\kappa_{pos}(SOC)$ и $\kappa_{neg}(SOC)$. Сопротивление МЭБ также задавали в зависимости от SOC . Методики экспериментального определения $\kappa_{pos}(SOC)$, $\kappa_{neg}(SOC)$ и $R_{MEA}(SOC)$ приведены в разделах 2.5 и 2.6.

2.2. Оптимизация течения электролита в каналах и расчёт распределения давления и скоростей

Геометрию распределительных каналов подбирали при проектировании рамок-ограничителей потока. Для рассматриваемых вариантов рассчитывали распределение скорости и давления электролита в каналах и электродном пространстве. При выборе размеров каналов учитывали равномерность подачи электролита в

пористый электрод и перепад давления между входом и выходом ячейки [93–95, 102, 103, 117].

Сначала выполняли гидродинамический расчет для заданной геометрии каналов. По полученным полям скорости и давления определяли участки с наиболее выраженной неравномерностью течения. Для этих участков изменяли форму или размеры канала, после чего расчет выполняли повторно.

Исходные размеры каналов выбирали с учетом материала рамки и доступного пространства для размещения проточного поля. Дополнительно учитывали минимальные размеры, воспроизводимые при механической обработке, необходимость сохранения герметичности рамки и возможность совмещения каналов с отверстиями внешней жидкостной обвязки.

В качестве основного критерия окончания итераций использовали равномерность поступления электролита из выходов распределительных каналов в электродное пространство. Практически это выражалось в близости скоростей потока на границе выхода из отдельных распределительных ветвей в пористый электрод, отсутствии выраженных застойных зон и отсутствии локальных участков повышенной скорости. Для количественного сопоставления близких вариантов геометрии использовали коэффициент неравномерности скорости на выходных участках распределительных каналов [93–95, 102, 103, 118]:

$$\varepsilon_v = \max_i \left| \frac{\bar{v}_i - \bar{v}}{\bar{v}} \right|, \quad (2.11)$$

где $\bar{v}_i$ – средняя линейная скорость электролита на i -м выходном участке распределительного канала, $\bar{v}$ – средняя скорость по всем выходным участкам.

Конфигурацию распределительных каналов считали приемлемой, если коэффициент неравномерности скорости на выходных участках не превышал $\varepsilon_v = 0,20$, что соответствует отклонению средней скорости на отдельном выходе не более чем на 20 % от среднего значения по всем выходным участкам.

Расчёт выполняли в программном комплексе SolidWorks 2020 Flow Simulation. Течение электролита рассматривали как стационарное ламинарное. Расчётная область включала каналы прямоугольного сечения и электродное пространство, представленное пористой средой. Для первого приближения плотность и

вязкость принимали равными средним значениям для положительного и отрицательного электролитов при $SOC = 0,5$ и температуре $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ [119]. Для пористой среды задавали пористость, проницаемость и толщину электрода с учётом проектной степени сжатия [52, 53, 97, 98, 102, 103, 120, 121]. Динамическую вязкость электролита принимали равной $4,28\text{ мПа}\cdot\text{с}$, плотность – 1350 кг/м^3 согласно [119].

Расчёт проводили для диапазона объёмных расходов, соответствующего выбранному интервалу рабочих плотностей тока. В качестве базовой величины использовали стехиометрический расход электролита, т. е. минимальный расход, при котором поток лимитирующей формы ванадия (реагента электродной реакции) через полуэлемент соответствует скорости её электрохимического превращения при заданном токе:

$$Q_{st}(j, SOC) = \frac{j \cdot A}{F \cdot c_{lim}(SOC)}, \quad (2.12)$$

где j – плотность тока, A – геометрическая площадь электрода, F – постоянная Фарадея, $c_{lim}(SOC)$ – концентрация лимитирующей формы ванадия в соответствующем полуэлементе. При $SOC = 0,5$ величину c_{lim} принимали равной половине суммарной концентрации соединений ванадия. Фактический расчётный расход задавали через коэффициент стехиометрического избытка λ :

$$Q = \lambda Q_{st}. \quad (2.13)$$

В литературе по ВПРБ такой подход обычно используют в форме flow factor или stoichiometric flow factor, поскольку увеличение расхода уменьшает концентрационную поляризацию и риск локального истощения реагента в пористом электроде, но одновременно повышает гидравлические потери на прокачку электролита [96, 122]. Поэтому рабочий расход выбирают как компромисс между электрохимическими и насосными потерями. В настоящей работе при проектировании геометрии каналов рассматривали режимы, соответствующие приблизительно десятикратному стехиометрическому избытку электролита для выбранного диапазона плотностей тока. Такой выбор обеспечивал запас по массопереносу при сохранении возможности оценить рост перепада давления в более интенсивных режимах циркуляции [123–125]. Диапазон расходов составлял 30–70 мл/мин.

В результате расчёта для каждой геометрии получали карты распределения давления и линейной скорости электролита в распределительных каналах и электродном пространстве (рисунок 2.2). В соответствии с подходами к регулированию и масштабированию проточного поля, реализованными в работах [107, 126], по рассчитанным картам оценивали равномерность подачи электролита в рабочую зону электрода. По рассчитанным распределениям была выбрана схема каналов для ячейки с рабочей зоной 2×2 см. При проектировании рамок единичной ВПРБ и повторяющегося элемента батареи площадью 40 см^2 использовали тот же принцип распределения электролита.

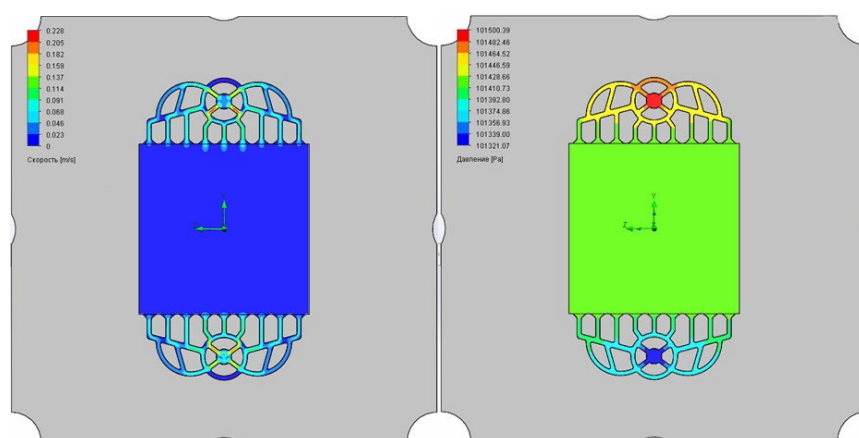


Рисунок 2.2 – Пример расчётного распределения линейной скорости и давления электролита в распределительных каналах и электродном пространстве при расходе 10 мл/мин. Цветовая шкала красный-синий отвечает интервалу $0,228 - 0 \text{ м/с}$ и $101500-101321 \text{ Па}$

Для выбранной геометрии скорости электролита на выходах отдельных распределительных ветвей различались незначительно. В электродном пространстве выраженных застойных областей не наблюдалось. Рассчитанный перепад давления не превышал допустимого для используемой насосной системы.

Рассчитанные поля скорости и давления учитывали при выборе размеров рамок и распределительных каналов ячеек, описанных в разделе 2.3. Значения перепада давления, полученные для повторяющегося полуэлемента, также использовали для проверки аналитического расчета гидравлических потерь.

2.3 Ячейки и экспериментальные установки

Эксперименты проводили на водородно-ванадиевой ячейке, единичной ячейке ВПРБ и стеке из десяти МЭБ. Водородно-ванадиевая ячейка использовалась для исследования положительного ванадиевого полуэлемента и измерения его потенциала относительно внешнего электрода сравнения. В ячейке ВПРБ с двумя капиллярами Луггина отдельно определяли вклады положительного и отрицательного полуэлементов и мембраны в полное сопротивление МЭБ. Стек из десяти ячеек предназначался для проверки расчета ШТ и измерения заряд-разрядных характеристик батареи.

2.3.1 Ячейка водородно-ванадиевой батареи как полуячейка ВПРБ

В мембранно-электродном блоке водородно-ванадиевой ячейки с одной стороны мембраны располагался газодиффузионный водородный электрод, с другой стороны проточный ванадиевый электрод. При разряде на водородном электроде протекало окисление водорода:



В ванадиевом полуэлементе одновременно происходило восстановление ванадия(V):



При заряде обе реакции протекали в обратном направлении. Поскольку в такой конфигурации жидкостный ванадиевый электрод соответствует положительному полуэлементу ВПРБ, ячейку использовали для определения зависимости его равновесного потенциала и поляризации от SOC и состава электролита.

Единичная водородно-ванадиевая ячейка представляла собой мембранно-электродный блок, состоящий из водородного газодиффузионного анода, перфторированной сульфокатионообменной мембраны Nafion NR211 и жидкостного проточного ванадиевого катода [127–129]. Рабочая площадь МЭБ составляла 4 см².

В конструкцию ячейки был введён плёночный капилляр Луггина, представляющий собой ламинированную с обеих сторон и по периферии полосу

катионообменной мембраны в H^+ -форме. Один незащищенный участок капилляра имел ионный контакт с примембранной областью ванадиевого полуэлемента, второй помещали во внешнюю ёмкость с раствором серной кислоты, в которую погружали хлоридсеребряный электрод сравнения (ХСЭ). Такая конструкция позволяла регистрировать потенциал ванадиевого полуэлемента относительно ХСЭ в ходе работы ячейки.

Газодиффузионный анод изготавливали нанесением каталитического слоя Pt/C на углеродную бумагу Freudenberg с микропористым слоем. Каталитический слой наносили из водно-ацетоновой суспензии катализатора РМ-40 (Прометей РД, Россия) и иономера Nafion DE-1021 (DuPont, США); массовое отношение иономера к саже составляло 0,7. После нанесения каталитического слоя из заготовки вырезали электрод размером 2×2 см. Электрод припрессовывали каталитическим слоем к мембране Nafion NR211 в течение 3 мин при температуре $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 70 кг/см^2 [128, 129].

В ванадиевом электродном пространстве размещали углеродный войлок Sigracell GFD 4.6 EA-TA (SGL GmbH, Германия). Размер электрода составлял 2×2 см и соответствовал площади рабочей зоны ячейки. Подвод электролита к электроду осуществлялся через каналы рамки-ограничителя, геометрия которых была выбрана по результатам расчета, приведенного в разделе 2.2. Расход сернокислого ванадиевого электролита изменяли от 22 до 65 мл/мин. В газодиффузионное электродное пространство подавали увлажненный водород с расходом 300 мл/мин. Водород получали с помощью генератора ГВЧ-36А (Химэлектроника, Россия). Перед подачей в ячейку газ проходил через увлажнитель с тридистиллированной водой [127–129]. Конструкция ячейки и поперечное сечение её МЭБ представлены на рисунке 2.3.

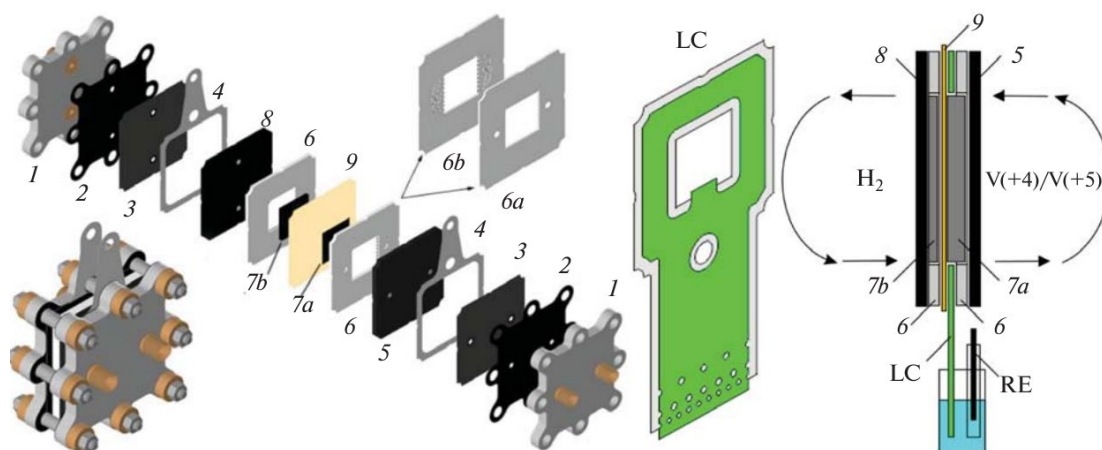


Рисунок 2.3 – Конструкция единичной водородно-ванадиевой ячейки с капилляром Луггина и поперечное сечение её МЭБ: 1 – концевые пластины; 2 – изолирующие прокладки; 3 – прокладка из углеродной фольги; 4 – металлический токоподвод; 5, 8 – графитовые токосъёмные пластины; 6 – рамки-ограничители электродных пространств; 7а – жидкостный проточный ванадиевый электрод; 7b – водородный газодиффузионный электрод; 9 – мембрана; LC – капилляр Луггина; RE – электрод сравнения.

Ячейку использовали в режимах потенциометрии, регистрации вольтамперных характеристик и заряд-разрядного изменения состава ванадиевого электролита. Для электрохимических измерений использовался потенциостат-гальваностат PS-50 (Electrochemical Instruments) под управлением ПО Smartsoft.

2.3.2 Единичная ячейка ВПРБ с двумя капиллярами Луггина

Единичная ячейка ВПРБ была разработана для одновременного измерения напряжения полной ячейки, потенциала положительного полуэлемента и потенциала отрицательного полуэлемента в ходе поляризации. Для этого в состав МЭБ вводили два плёночных капилляра Луггина (раздел 2.3.1), обеспечивающих отдельный ионный контакт внешних электродов сравнения с примембранными областями положительного и отрицательного электродных пространств.

Ячейка включала концевые пластины, электропроводящие прокладки из графитовой фольги Graflex (АО "НПО "Унихимтек", Россия), металлические токосъёмники, графитовые электродные пластины, рамки-ограничители с внутренними проточными каналами из фторопласта, пористые проточные электроды, два плёночных капилляра Луггина и катионообменную мембрану. В качестве электродов использовали углеродный войлок Sigracell GFD 4.6 EA-TA (SGL GmbH, Германия), разделённый катионообменной мембраной GP-IEM 103 (Zhongding New Energy Co., Ltd, Китай). Перед сборкой ячейки мембрана проходила предподготовку посредством обработки горячими растворами перекиси водорода и серной кислоты аналогично работе [110, 111, 130]. Рабочая площадь МЭБ составляла 4 см².

Конструкция единичной ячейки ВПРБ с двумя внешними электродами сравнения и плёночными капиллярами Луггина представлена на рисунке 2.4.

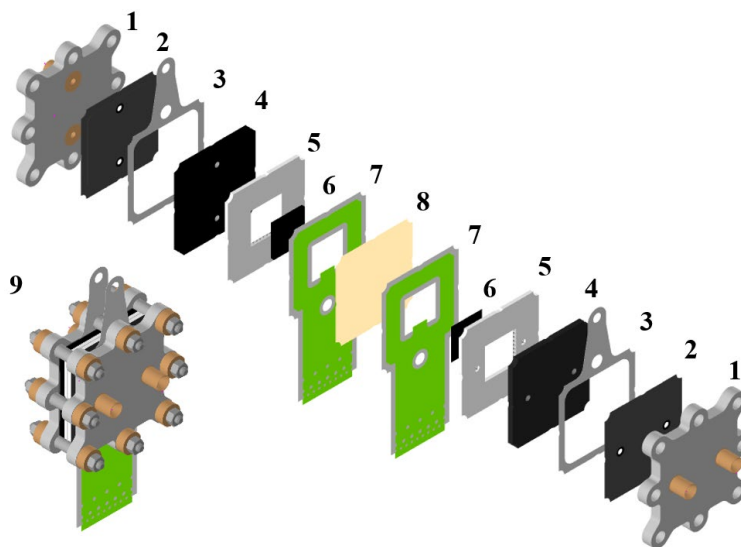


Рисунок 2.4 – Конструкция единичной ячейки ВПРБ с двумя внешними электродами сравнения и плёночными капиллярами Луггина: 1 – концевые пластины с присоединениями для подачи электролита; 2 – электропроводящие прокладки из углеродной фольги; 3 – никелевый токосъёмник; 4 – электродные графитовые пластины; 5 – рамки-ограничители с проточными каналами; 6 – пористые проточные электроды; 7 – капилляры Луггина; 8 – протонообменная мембрана-сепаратор; 9 – ячейка в сборе; [127].

Измерения выполняли по шеститочечной схеме подключения потенциостата (рисунок 2.5). Амперометрическая цепь задавала ток через МЭБ, первая потенциометрическая цепь регистрировала напряжение полной ячейки, а две дополнительные потенциометрические цепи регистрировали потенциалы положительного и отрицательного полуэлементов относительно собственных внешних электродов сравнения. В качестве электродов сравнения использовали Ag/AgCl-электроды с насыщенным раствором KCl, помещённые в ёмкости с раствором серной кислоты концентрацией 4 М. Для электрохимических измерений использовался потенциостат-гальваностат PS-50 (Electrochemical Instruments) под управлением ПО Smartsoft.

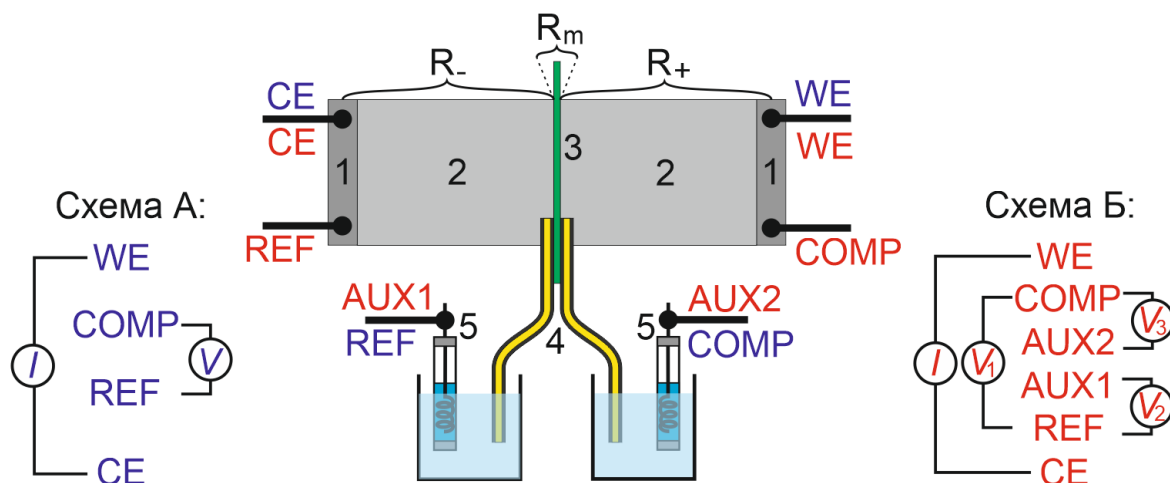


Рисунок 2.5 – Схемы подключения ячейки ВПРБ к потенциостату: А – четырёхточечная; Б – шеститочечная. Ячейка: 1 – токоподводы; 2 – электродные пространства; 3 – мембрана; 4 – капилляры Лuggина; 5 – внешние электроды сравнения. Подключения: WE, CE - контакты амперометрической цепи; COMP, REF, AUX1, AUX2 - контакты потенциометрических цепей.

Такая схема позволяла разделить полное падение напряжения на МЭБ на вклады отрицательного полуэлемента, положительного полуэлемента и мембраны. Полное напряжение ячейки записывали как:

$$U = E_+ - E_- + E_m. \quad (2.16)$$

где E_+ и E_- – потенциалы положительного и отрицательного полуэлементов относительно соответствующих внешних электродов сравнения, E_m – вклад

падения потенциала на мембране и межфазных областях мембрана/электролит. При пропускании тока из зависимости $U(j)$, $E_+(j)$ и $E_-(j)$ рассчитывали сопротивление полной ячейки и её компонентов.

2.3.3 Батарея из десяти единичных ячеек ВПРБ

Для проверки расчётной модели шунтирующих токов был изготовлен много-элементный стек ВПРБ. Стек состоял из 10 последовательно соединённых мембранно-электродных блоков рабочей площадью 40 см^2 каждый с параллельной гидравлической подачей электролитов через общие магистральные каналы и индивидуальные подводящие каналы к электродным пространствам.

Один МЭБ стека включал два электрода из углеродного войлока Sigracell GFD 4.6 EA-TA (SGL GmbH, Германия), разделённые катионообменной мембраной GP-IEM 102 (Zhongding New Energy Co., Ltd, Китай). Биполярные пластины изготавливали из листового графита толщиной 3 мм; никелевые токосъёмники зажимали между биполярной пластиной и электропроводящей прокладкой из углеродной фольги. Концевые пластины изготавливали из листового титана BT1-0 толщиной 6 мм. Рамки проточных полей (рисунок 2.6) выполняли из фторопластовых листов, трубы и фитинги – из PVDF-пластика.

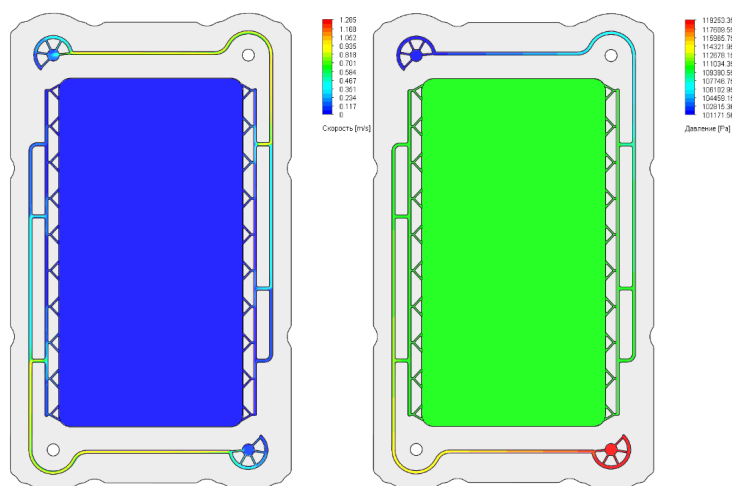


Рисунок 2.6 – расчётное распределение линейной скорости и давления электролита в распределительных каналах и электродном пространстве при расходе 50 мл/мин для одной полуячейки. Цветовая шкала красный-синий отвечает интервалу 1,285 – 0 м/с и 119253-101171 Па

Изометрический вид и разрез батареи ВПРБ показан на рисунке 2.7

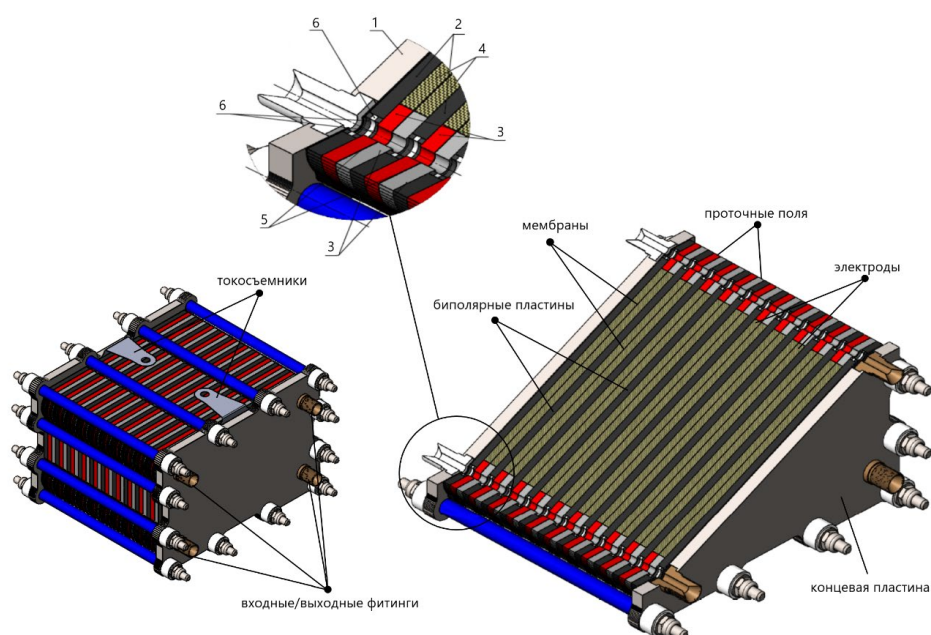


Рисунок 2.7 – Батарея ВПРБ из десяти единичных ячеек. 1- концевая пластина, 2 – биполярные пластины, 3 – рамки проточных полей, 4 – электроды, 5 – мембраны, 6 – уплотнительные кольца.

Экспериментальная установка (рисунок 2.8) включала батарею ВПРБ, два резервуара с электролитами, насосы, соединительные трубки и измерительные приборы. Резервуары с положительным и отрицательным электролитами находились в инертной атмосфере; для их пассивного термостатирования использовали ёмкости с водой. Суммарное напряжение батареи регистрировали анализатором-тестером аккумуляторов АСК50.48.650.1 (ЯРОСТАНМАШ, Москва, Россия), напряжения отдельных МЭБ – многоканальным высокоомным вольтметром (ООО «СенсорДевайс», Черноголовка, Россия).

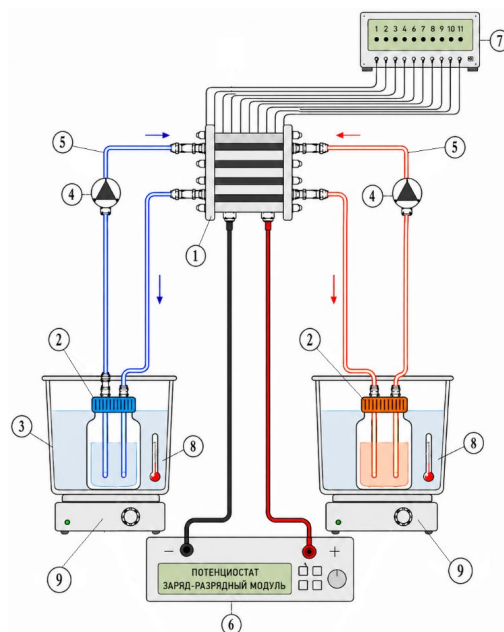


Рисунок 2.8 – Схема экспериментальной установки для заряд-разрядных испытаний. 1 – батарея ВПРБ, 2 – резервуары с электролитом, 3 – термостатирующие емкости, 4 – перистальтические насосы, 5 – трубки подвода/отвода электролита, 6 – потенциостат, 7 – многоканальный вольтметр, 8 – термометры, 9 – магнитные мешалки.

Электролиты подавали в батарею при помощи перистальтических насосов со скоростью 200-700 мл/мин. В ходе испытаний регистрировали напряжение батареи в целом, напряжения отдельных МЭБ и падения напряжения на отдельных конструктивных элементах. Полученные данные использовали для сопоставления экспериментальных заряд-разрядных характеристик с расчётом по модели шунтирующих токов.

2.4 Приготовление и анализ состава сернокислого ванадиевого электролита

2.4.1 Реактивы и процедуры приготовления электролита

В работе использовали следующие реактивы и материалы: трёхводный сульфат ванадила $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (>97 %, Реахим, Россия), серную кислоту H_2SO_4 (ХЧ, Сигма Тек, Россия), перекись водорода H_2O_2 (30 %, х. ч.), хлорид калия KCl (ХЧ), тридистиллированную воду, аргон высокой чистоты и водород, сгенерированный

генератором водорода ГВЧ-36А (Химэлектроника, Россия). Перекись водорода и растворы серной кислоты применяли для предварительной обработки ионообменных мембран перед сборкой мембранно-электродных блоков, а растворы KCl - для заполнения хлоридсеребряных электродов сравнения.

Серноокислые ванадиевые электролиты готовили растворением навески $\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в растворе серной кислоты с последующим доведением тридистиллированной водой до заданного объёма. Часть полученных таким образом растворов, разделенная на две порции, далее пропускалась через электролизер, в качестве которого выступала ячейка ВПРБ. В результате электролиза получали два раствора с соединениями ванадия со степенями окисления (+3) и (+5) соответственно. Растворы с соединениями ванадия в степени окисления (+5) затем смешивались с изначально приготовленными растворами сульфата ванадила в соотношении 1:1, таким образом давая электролит, в котором средняя степень окисления ванадия близка к (+4,5) [129, 131]. Среднюю степень окисления и суммарную концентрацию соединений ванадия уточняли кулонометрическим методом; при необходимости состав корректировали добавлением расчётного количества раствора с соединениями ванадия в соответствующей степени окисления [131]. Перед началом измерений электролит в резервуарах продували аргоном или другим инертным газом для удаления кислорода.

2.4.2 Анализ состава и средней степени окисления ванадия

Суммарную концентрацию соединений ванадия и среднюю степень его окисления в электролитах определяли кулонометрическим методом с использованием водородно-ванадиевой ячейки по методике, описанной в [132]. Метод основан на последовательном электрохимическом превращении соединений ванадия в анализируемой пробе и расчёте количества вещества по заряду, затраченному на соответствующие одноэлектронные переходы.

Кулонометрический анализ проводили на экспериментальной установке, описанной в разделе 2.3.1. Пробу электролита объёмом V_a заливали в резервуар

жидкостного контура и пропускали через ванадиевый полуэлемент. Водородный полуэлемент служил обратимым электродом. Перед измерением электролит циркулировал до установления постоянного напряжения ячейки.

При анализе исходную пробу сначала окисляли до ванадия(V). Затем полученный раствор восстанавливали до ванадия(IV). Завершение каждой стадии фиксировали по достижению заданного предельного напряжения ячейки. Заряд для соответствующей стадии определяли интегрированием тока по времени:

$$Q = \int |I(t)| dt. \quad (2.17)$$

При проведении анализа в гальваностатическом режиме при постоянном токе использовали выражение:

$$Q = |I| t. \quad (2.18)$$

Суммарную концентрацию соединений ванадия рассчитывали по заряду восстановления ванадия(V) до ванадия(IV):

$$C_V = \frac{Q_{\text{red}}}{F \cdot V_a}, \quad (2.19)$$

где C_V – суммарная концентрация соединений ванадия, моль/л; Q_{red} – заряд, затраченный на восстановление ванадия (V) до ванадия (IV), Кл; F – постоянная Фарадея, Кл/моль; V_a – объём анализируемой пробы, л.

Среднюю степень окисления ванадия в исходной пробе определяли по заряду, затраченному на её предварительное окисление до ванадия(V):

$$n_V = 5 - \frac{Q_{\text{ox}}}{Q_{\text{red}}}, \quad (2.20)$$

где n_V – средняя степень окисления ванадия; Q_{ox} – заряд, затраченный на окисление исходной пробы до ванадия(V), Кл. В расчётах использовали абсолютные величины зарядов Q_{ox} и Q_{red} .

Полученные значения C_V и n_V использовали для проверки соответствия состава приготовленного электролита заданным значениям. При отклонении средней степени окисления от требуемой состав электролита корректировали добавлением рассчитанного количества раствора с известной концентрацией ванадия и известной средней степенью окисления. После корректировки анализ повторяли до

получения состава, соответствующего заданным значениям в пределах экспериментальной погрешности.

2.5. Измерение электропроводности электролита и её зависимости от SOC

Удельную электропроводность положительного и отрицательного электролитов измеряли непосредственно в процессе их циркуляции через единичную ячейку ВПРБ. Для этого в разрыв циркуляционной линии между выходом насоса и входом соответствующего полуэлемента включали проточную кондуктометрическую ячейку оригинальной конструкции. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 2.9.

На рисунке 2.9 показан вариант включения кондуктометрической ячейки в контур отрицательного электролита. При измерении электропроводности положительного электролита её устанавливали аналогичным образом между выходом насоса и входом положительного полуэлемента. Таким образом, измерения в контурах положительного и отрицательного электролитов проводили последовательно с использованием одной и той же проточной кондуктометрической ячейки. Потенциостат использовали для поэтапного изменения SOC электролитов посредством заряда или разряда единичной ячейки ВПРБ.

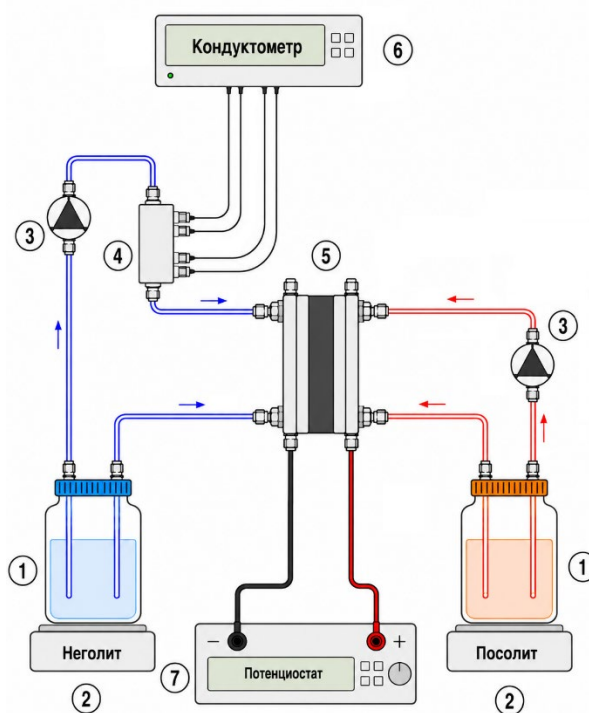


Рисунок 2.9 – Схема экспериментальной установки для измерения электропроводности циркулирующего электролита в единичной ячейке ВПРБ: 1 – резервуары с электролитами, 2 – магнитные мешалки, 3 – циркуляционные насосы, 4 – проточная кондуктометрическая ячейка, 5 – единичный МЭБ ВПРБ, 6 – кондуктометр, 7 – потенциостат.

Конструкция проточной кондуктометрической ячейки представлена на рисунке 2.10. В ячейке были предусмотрены отдельные пары токовых и потенциальных электродов, что обеспечивало проведение измерений по четырёхэлектродной схеме. Переменный измерительный ток амплитудой 10 мА в диапазоне частот 50 кГц – 100 Гц пропускали между токовыми электродами, а напряжение регистрировали отдельной парой потенциальных электродов. Такое разделение токовой и потенциальной цепей позволяло уменьшить влияние контактных сопротивлений и поляризации токовых электродов на определяемое сопротивление электролита.

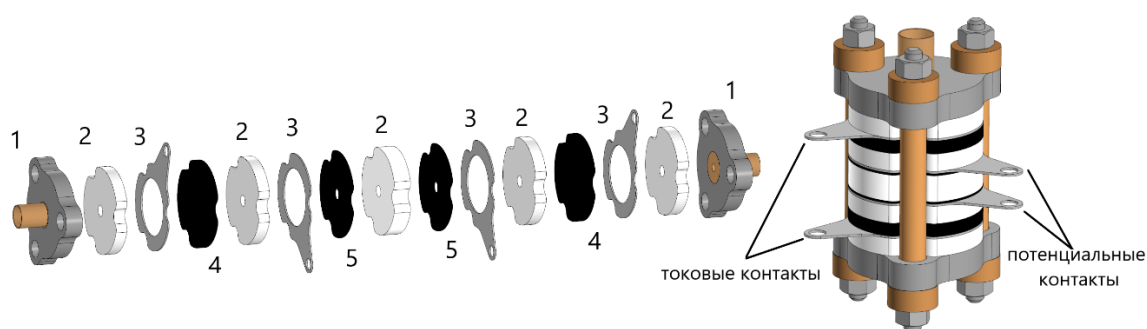


Рисунок 2.10 – Проточная кондуктометрическая ячейка. 1 – концевые пластины, 2 – детали-проставки, 3 – контакты подключения, 4 – токовые электроды, 5 – потенциальные электроды.

В ходе измерений регистрировали комплексный импеданс электролита. В качестве сопротивления электролита принимали действительную составляющую импеданса на частоте 5 кГц. Выбранная частота обеспечивала определение преимущественно омической составляющей отклика проточной кондуктометрической ячейки.

Перед началом экспериментов определяли постоянную кондуктометрической ячейки. Калибровку проводили с использованием раствора серной кислоты концентрацией 4 М с известной удельной электропроводностью. Постоянную ячейки K_{cell} рассчитывали по выражению:

$$K_{\text{cell}} = \kappa_{\text{ref}} \cdot R_{\text{ref}}, \quad (2.21)$$

где κ_{ref} – известная электропроводность калибровочного раствора, R_{ref} – измеренное сопротивление этого раствора. Электропроводность исследуемого электролита рассчитывали по формуле:

$$\kappa = \frac{K_{\text{cell}}}{R_{\text{el}}}, \quad (2.22)$$

где R_{el} – сопротивление электролита, измеренное в кондуктометрической ячейке.

Для получения зависимостей электропроводности от SOC проводили поэтапный заряд или разряд электролитов, приготовленных согласно разделу 2.4. После каждого этапа изменения состава регистрировали импеданс кондуктометрической

ячейки с циркулирующим электролитом, величину пропущенного заряда и соответствующее значение SOC. На основании измеренного импеданса рассчитывали удельную электропроводность положительного или отрицательного электролита.

В результате были получены зависимости $\kappa_{\text{pos}}(\text{SOC})$ и $\kappa_{\text{neg}}(\text{SOC})$, которые использовали при расчёте SOC-зависимых сопротивлений подводящих каналов и магистралей по выражению (2.5). Результаты измерений и их обсуждение приведены в разделе 3.3.

2.6 Сопротивление МЭБ единичной ячейки ВПРБ и его компонентов в ходе заряд-разрядного цикла

Сопротивление МЭБ единичной ячейки ВПРБ и его компонентов определяли на установке, описанной в разделе 2.3.2. Измерения проводили на сернокислом ванадиевом электролите с суммарной концентрацией ванадия 1,6 М и концентрацией сернокислотных остатков 4 М, полученном по методике из раздела 2.4. Исходный электролит имел среднюю степень окисления ванадия +3,5. Общий объём электролита составлял 30 мл; его разделяли на две равные порции по 15 мл для положительного и отрицательного контуров. Скорость циркуляции электролита варьировали в диапазоне 40–80 мл/мин.

Перед началом измерений электролиты приводили к заданному состоянию заряжения электрохимически. Сначала через ячейку пропускали 1,5 эквивалента заряда электролита в одном резервуаре:

$$Q_{\text{tot}} = C_V \cdot F \cdot V_{\text{el}}, \quad (2.23)$$

где Q_{tot} – эквивалентный заряд электролита, Кл; C_V – суммарная концентрация ванадия, моль/л; F – постоянная Фарадея, Кл/моль; V_{el} – объём электролита в одном резервуаре, л. После этого пропусканием $0,5Q_{\text{tot}}$ в разрядном направлении ячейку переводили в состояние $\text{SOC} = 0,5$. В этом состоянии положительный электролит представлял собой эквимольную смесь соединений ванадия (IV) и ванадия (V), а отрицательный электролит – эквимольную смесь соединений ванадия (II) и ванадия (III).

Измерения включали три группы процедур:

А) регистрацию вольтамперных характеристик ячейки и её полуэлементов при $SOC = 0,5$,

Б) регистрацию спектров электрохимического импеданса полной ячейки и полуэлементов при $SOC = 0,5$,

В) проведение гальваностатических заряд-разрядных циклов при заданных плотностях тока.

Такая комбинация методик позволяла определить как полное сопротивление МЭБ, так и вклады положительного полуэлемента, отрицательного полуэлемента и мембраны [133, 134].

Вольтамперные характеристики регистрировали при $SOC = 0,5$ путём последовательного задания постоянных токов разного направления. Для каждого значения тока после установления стационарного напряжения регистрировали напряжение полной ячейки $U(j)$, потенциал положительного полуэлемента $E_+(j)$ по ХСЭ и потенциал отрицательного полуэлемента $E_-(j)$ по ХСЭ. Напряжение, соответствующее каждому значению тока, регистрировали в течение 2 с после установления и затем усредняли. Плотность тока изменяли в диапазоне 10–600 мА/см². ВАХ для ячейки измеряли при трёх скоростях циркуляции электролита: 40, 60 и 80 мл/мин.

Поляризационные сопротивления рассчитывали из наклонов зависимостей напряжения или потенциала от плотности тока:

$$R_{\text{cell}} = \frac{U(j) - U_0}{j}, \quad (2.24)$$

$$R_i = \frac{E_i(j) - E_i^0}{j}, \quad (2.25)$$

где U^0 , E_+^0 и E_-^0 – значения напряжения ячейки и потенциалов полуэлементов при разомкнутой цепи; R_{cell} – полное сопротивление МЭБ; R_+ и R_- – сопротивления положительного и отрицательного полуэлементов соответственно. Вклад мембраны и примембранных областей определяли как разность между полным сопротивлением ячейки и суммой вкладов полуэлементов:

$$R_m = R_{\text{cell}} - R_+ - R_-. \quad (2.26)$$

Спектры электрохимического импеданса измеряли в режиме разомкнутой цепи при SOC = 0,5 в диапазоне частот 50 кГц–0,03 Гц. Для каждой частоты одновременно регистрировали импеданс полной ячейки и импедансы цепей, соответствующих положительному и отрицательному полуэлементам. Импеданс мембраны рассчитывали вычитанием вкладов полуэлементов из импеданса полной ячейки: [133–135]

$$Z_m(f) = Z_{\text{cell}}(f) - Z_+(f) - Z_-(f), \quad (2.27)$$

где $Z_{\text{cell}}(f)$ – импеданс полной ячейки; $Z_+(f)$ и $Z_-(f)$ – импедансы положительного и отрицательного полуэлементов; $Z_m(f)$ – импеданс мембраны и примембранных областей; f – частота переменного возмущения.

Гальваностатическое заряд-разрядное циклирование проводили при плотностях тока 200, 250 и 300 мА/см². Направление тока переключали при достижении пороговых значений напряжения ячейки 1 и 1,6 В. Для каждой плотности тока регистрировали по 8 циклов при скорости циркуляции электролитов 60 мл/мин. Для определения сопротивления ячейки и её компонентов в ходе заряд-разрядного цикла из зависимости потенциала при заряде вычитали соответствующую зависимость при разряде при одинаковом значении SOC; полученную разность делили на удвоенную плотность тока:

$$R_{\text{cell}}(\text{SOC}) = \frac{U_{\text{ch}}(\text{SOC}) - U_{\text{dis}}(\text{SOC})}{2j}. \quad (2.28)$$

Аналогично рассчитывали сопротивления положительного и отрицательного полуэлементов:

$$R_i(\text{SOC}) = \frac{E_{i,\text{ch}}(\text{SOC}) - E_{i,\text{dis}}(\text{SOC})}{2j}, \quad i = +, -. \quad (2.29)$$

Вклад мембраны определяли по выражению:

$$R_m(\text{SOC}) = R_{\text{cell}}(\text{SOC}) - R_+(\text{SOC}) - R_-(\text{SOC}). \quad (2.30)$$

Результаты измерений обсуждаются в главе 3 и использованы для расчёта в разделе 3.4.

2.7. Методика измерения циклических характеристик батареи ВПРБ из десяти МЭБ

Заряд-разрядные испытания батареи из десяти МЭБ проводили в гальваностатическом режиме по методике, описанной в разделе 2.7.

Циклические характеристики измеряли в гальваностатическом режиме. Заряд и разряд проводили токами от 2 до 9 А, что соответствовало плотностям тока 50–225 мА/см². Переключение направления тока выполняли при достижении заданных предельных напряжений батареи 10 и 16 В. Регистрацию заряд-разрядных кривых проводили при помощи анализатора-тестера аккумуляторов АСК50.48.650.1 (ЯРОСТАНМАШ, Москва, Россия)

Одновременно с напряжением всей батареи регистрировали напряжения отдельных МЭБ многоканальным высокоомным вольтметром. Это позволяло оценить разброс напряжений ячеек в составе батареи, выявить возможные отклонения отдельных элементов и сопоставить экспериментальное распределение напряжений с расчётным распределением токов через МЭБ.

Полное сопротивление каждой ячейки батареи определяли методом спектроскопии электрохимического импеданса при SOC = 0,5 и включённой циркуляции электролита. Измерения выполняли по четырёхточечной схеме подключения потенциостата-импедансметра Р-45Х (Элинс, Черноголовка, Россия) в диапазоне частот 50 000 – 1 Гц, т.е. каждый измеряемый МЭБ поляризовали, пропуская переменный ток через два соседних и регистрируя напряжение на измеряемом. В качестве сопротивления МЭБ постоянному току использовали низкочастотное сопротивление, определённое по годографу импеданса. Пример регистрируемого годографа импеданса показан на рисунке 2.11.

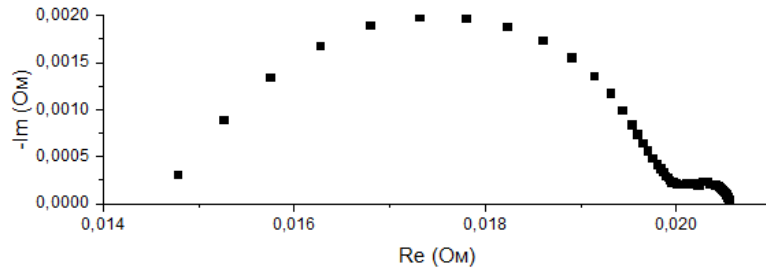


Рисунок 2.11 – Пример регистрируемого годографа импеданса единичного МЭБ в составе батареи (стека).

По результатам заряд-разрядных испытаний рассчитывали фарадеевскую, энергетическую и вольтовую эффективности, а также коэффициент использования ёмкости электролита:

$$FE = \eta_C = \frac{Q_{dis}}{Q_{ch}}, \quad (2.31)$$

$$VE = \eta_U = \frac{\overline{U}_{dis}}{\overline{U}_{ch}}, \quad (2.32)$$

$$EE = \eta_E = \eta_C \cdot \eta_U = FE \cdot VE, \quad (2.33)$$

$$CU = \frac{Q_{dis}}{Q_{tot}}. \quad (2.34)$$

где Q_{ch} и Q_{dis} – заряды, прошедшие через батарею при заряде и разряде; $\overline{U}_{ch}$ и $\overline{U}_{dis}$ – средние напряжения зарядного и разрядного полуциклов; Q_{tot} – теоретическая ёмкость электролита в одном резервуаре. Экспериментальные значения FE сопоставляли с расчётной величиной FE_{sh} , полученной по модели раздела 2.1. Разницу между экспериментальной фарадеевской эффективностью и расчётной эффективностью, учитывающей только шунтирующие токи, использовали для оценки вклада процессов кроссовера и других механизмов саморазряда.

Глава 3. Модификация модели расчёта шунтирующих токов с учётом SOC-зависимых параметров ВПРБ и их измерение в независимых экспериментах

В главе 2 была приведена базовая расчётная методика, в которой батарея мембранно-электродных блоков рассматривается как эквивалентная электрическая схема: МЭБ представлены источниками ЭДС с внутренним сопротивлением, а заполненные электролитом каналы и магистрали – омическими сопротивлениями. Такая постановка позволяет рассчитывать распределение токов в отдельных электрохимических ветвях, распределительных каналах и магистралях на основании законов Кирхгофа. Однако для корректного применения этой схемы к ВПРБ необходимо учитывать, что её параметры не являются постоянными в ходе заряд-разрядного цикла.

Причина этого связана с природой электродных процессов ВПРБ и с переносом заряда в жидкой фазе. При изменении SOC меняется соотношение восстановленной и окисленной форм ванадия как в положительном, так и в отрицательном электролите. В положительном полуэлементе переход между $V(IV)$ и $V(V)$ сопровождается изменением концентрации протонов, а в полной ячейке дополнительно происходит перенос ионов через мембрану, необходимый для сохранения электронейтральности растворов. Поэтому кислотность, ионный состав, удельная проводимость электролитов, равновесные потенциалы полуэлементов и эффективное сопротивление МЭБ в общем случае зависят от степени заряжения.

В базовой версии расчёта распределения токов (уравнения 2.1–2.4 главы 2) сопротивления жидкостных путей задавались через одно и то же значение удельной проводимости электролита, что эквивалентно использованию одинакового удельного сопротивления для положительного и отрицательного контуров. Кроме того, сопротивление МЭБ рассматривалось как постоянная величина. Такой подход был достаточен для первичной оценки шунтирующих токов и выбора геометрии лабораторного стека, но он не позволяет описывать изменение шунтовой составляющей потерь в ходе полного заряд-разрядного цикла.

Далее базовой моделью будет называться модель, описанная ранее и представленная в работе [136]. Эквивалентная схема из раздела 2.1 сохраняется и в дальнейшем расчете. Для ее параметризации используются зависимости от SOC, полученные экспериментально для напряжения ячейки, проводимости положительного и отрицательного электролитов и сопротивления МЭБ. Ниже приведено, как эти зависимости вводились в расчет и как их учет изменяет рассчитанные шунтирующие токи и фарадеевскую эффективность стека.

3.1. Модификация расчётного алгоритма распределения токов в батарее ПРБ

Для модифицированного расчета использовали ту же эквивалентную схему батареи, что и в разделе 2.1. МЭБ оставались последовательно соединенными по электрической цепи и были связаны общей сетью подачи положительного и отрицательного электролитов. Токи рассчитывали из системы (2.3), составленной по законам Кирхгофа для узлов и замкнутых контуров схемы.

Проводимости положительного и отрицательного электролитов в расчете задавали зависимостями $\kappa_{\text{pos}}(\text{SOC})$ и $\kappa_{\text{neg}}(\text{SOC})$, полученными экспериментально. Аналогично задавали зависимость сопротивления МЭБ $R_{\text{MEA}}(\text{SOC})$. Если были известны сопротивления отдельных ячеек стека, в расчет вводили их индивидуальные значения.

Напряжение i -го МЭБ рассчитывали по выражению (2.2), заменив постоянное сопротивление величиной $R_{\text{MEA},i}(\text{SOC})$. При отсутствии данных для отдельных ячеек использовали одно значение сопротивления для всего стека. При наличии результатов измерений каждому МЭБ задавали собственное сопротивление и учитывали его изменение с SOC.

Сопротивления каналов и магистралей рассчитывали по выражению (2.5). Для участков сложной формы геометрический коэффициент определяли по выражениям (2.6) и (2.7) и далее не изменяли. При каждом значении SOC пересчитывалась только часть сопротивления, связанная с проводимостью электролита. Для

положительного контура использовали $\kappa_{\text{pos}}(\text{SOC})$, для отрицательного $\kappa_{\text{neg}}(\text{SOC})$. Поэтому R_{pc} , R_{nc} , R_{pm} и R_{nm} изменялись с SOC при неизменной геометрии каналов.

Для заданного SOC сначала определяли $U_0(\text{SOC})$, $\kappa_{\text{pos}}(\text{SOC})$, $\kappa_{\text{neg}}(\text{SOC})$ и $R_{\text{MEA}}(\text{SOC})$. Затем пересчитывали сопротивления жидкостных ветвей и решали систему (2.3). Полученные токи I_i использовали для пересчета напряжений U_i . После этого систему решали повторно. Расчет завершали после установления распределения токов.

Расчет также проводили последовательно для нескольких значений SOC в пределах рабочего заряд-разрядного окна. На каждом шаге SOC параметры модели обновлялись, после чего определялись токи через отдельные МЭБ, токи в жидкостных ветвях и напряжение батареи. При расчёте зарядного и разрядного полуциклов учитывали заданные предельные напряжения стека, поэтому фактическое SOC-окно могло отличаться от формально заданного диапазона.

Подходы к динамическому описанию ПРБ с учётом изменения параметров системы в ходе заряд-разрядного цикла применяются в системных моделях батарей [137]. В настоящей работе такой подход развит применительно к расчёту шунтирующих токов: предложенная модификация сохраняет исходную эквивалентно-схемную постановку задачи, но заменяет постоянные параметры модели на функции редокс-состояния электролита и МЭБ. Это позволяет рассчитывать изменение шунтирующих токов в ходе полного заряд-разрядного цикла.

3.2 Зависимость НРЦ единичного МЭБ от SOC

Одним из параметров, используемых при расчёте распределения шунтирующих токов, является равновесное напряжение единичного МЭБ $U_0(\text{SOC})$. В разделе 2.1 эта величина была введена при описании напряжения отдельной ячейки по соотношению (2.2). В простейшем варианте $U_0(\text{SOC})$ может быть рассчитано из уравнения Нернста, однако такое описание предполагает ряд упрощений, в том числе неизменность кислотности раствора и пренебрежение изменением коэффициентов активности компонентов электролита. Поэтому для уточнения характера

зависимости равновесного напряжения от SOC были использованы результаты независимых экспериментов на единичной ячейке водородно-ванадиевой проточной батареи.

Использование ВВПБ в данном случае удобно тем, что её положительный полуэлемент соответствует положительному ванадиевому полуэлементу ВПРБ. Водородный полуэлемент при этом выполняет роль второго электрода ячейки и позволяет регистрировать изменение НРЦ при изменении соотношения $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^{+}$ в положительном ванадиевом электролите. Благодаря введению внешнего электрода сравнения, соединённого с притембранной областью ванадиевого полуэлемента через плёночный капилляр Луггина, становится возможным отдельно определить вклад положительного ванадиевого полуэлемента в измеряемое напряжение ячейки.

В экспериментах исследовали серию ванадиевых электролитов с близкой суммарной концентрацией соединений ванадия и различным содержанием сернокислотных остатков. Составы растворов, для которых были получены зависимости НРЦ и потенциалов полуэлементов от SOC, приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Составы ванадиевых электролитов, использованные для измерения НРЦ и проводимости в работе [128]

№ раствора	C_v , М	C_s , М
1	1,02	3,25
2	1,01	3,51
3	1,06	4,06
4	1,03	4,53
5	1,04	5,04
6	1,04	5,54
7	1,03	6,03

Здесь C_v – суммарная концентрация соединений ванадия, C_s – суммарное содержание сернокислотных остатков в растворе. Номера растворов соответствуют обозначениям кривых на рисунке 3.1.

Степень заряжения изменяли последовательным пропуском заряда через ячейку. После каждого шага регистрировали напряжение разомкнутой цепи и потенциалы полуэлементов в бестоковых условиях. Такой подход позволял получать

зависимости $U_{OC}(SOC)$, $E^+_{OC}(SOC)$ и $E^-_{OC}(SOC)$ для одной и той же ячейки при последовательном изменении состава ванадиевого электролита.

На рисунке 3.1 приведены зависимости НРЦ ячейки ВВПБ и потенциала положительного ванадиевого полуэлемента от SOC для электролитов различной кислотности. Для удобства сравнения значения напряжения и потенциала представлены относительно соответствующих величин при $SOC = 0,5$. Кроме того, для одного из составов электролита экспериментальная зависимость потенциала положительного полуэлемента сопоставлена с расчётом по уравнению Нернста.

В первом приближении изменение равновесного потенциала положительного ванадиевого полуэлемента можно описать выражением

$$E^+_{OC}(SOC) - E^+_{OC}(0,5) = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{SOC}{1-SOC} \right). \quad (3.1)$$

Это выражение соответствует случаю, когда изменение концентрации ионов водорода в электролите при изменении SOC не учитывается. Оно следует из уравнения Нернста для редокс-пары $V(V)/V(IV)$, если концентрации окисленной и восстановленной форм ванадия связаны со степенью заряжения как $SOC \cdot C_V$ и $(1 - SOC) \cdot C_V$ соответственно.

Более полное выражение учитывает изменение концентрации ионов водорода при переходе между различными степенями заряжения:

$$E^+_{OC}(SOC) - E^+_{OC}(0,5) = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{SOC \cdot ([H^+]_0 + SOC \cdot C_V)^2}{1-SOC} \right) - \frac{2RT}{F} \ln([H^+]_0 + 0,5C_V). \quad (3.2)$$

При этом концентрация ионов водорода в электролите записывается как

$$[H^+] = [H^+]_0 + C_V \cdot SOC, \quad (3.3)$$

где $E^+_{OC}(SOC)$ – равновесный потенциал положительного ванадиевого полуэлемента при заданном SOC; $E^+_{OC}(0,5)$ – его значение при равных концентрациях $V(IV)$ и $V(V)$; C_V – суммарная концентрация соединений ванадия; $[H^+]^0$ – концентрация ионов водорода при $SOC = 0$. Выражение (3.1) соответствует расчёту без учёта изменения кислотности, а выражение (3.2) – расчёту, в котором изменение $[H^+]$ связано с материальным и зарядовым балансом положительного полуэлемента.

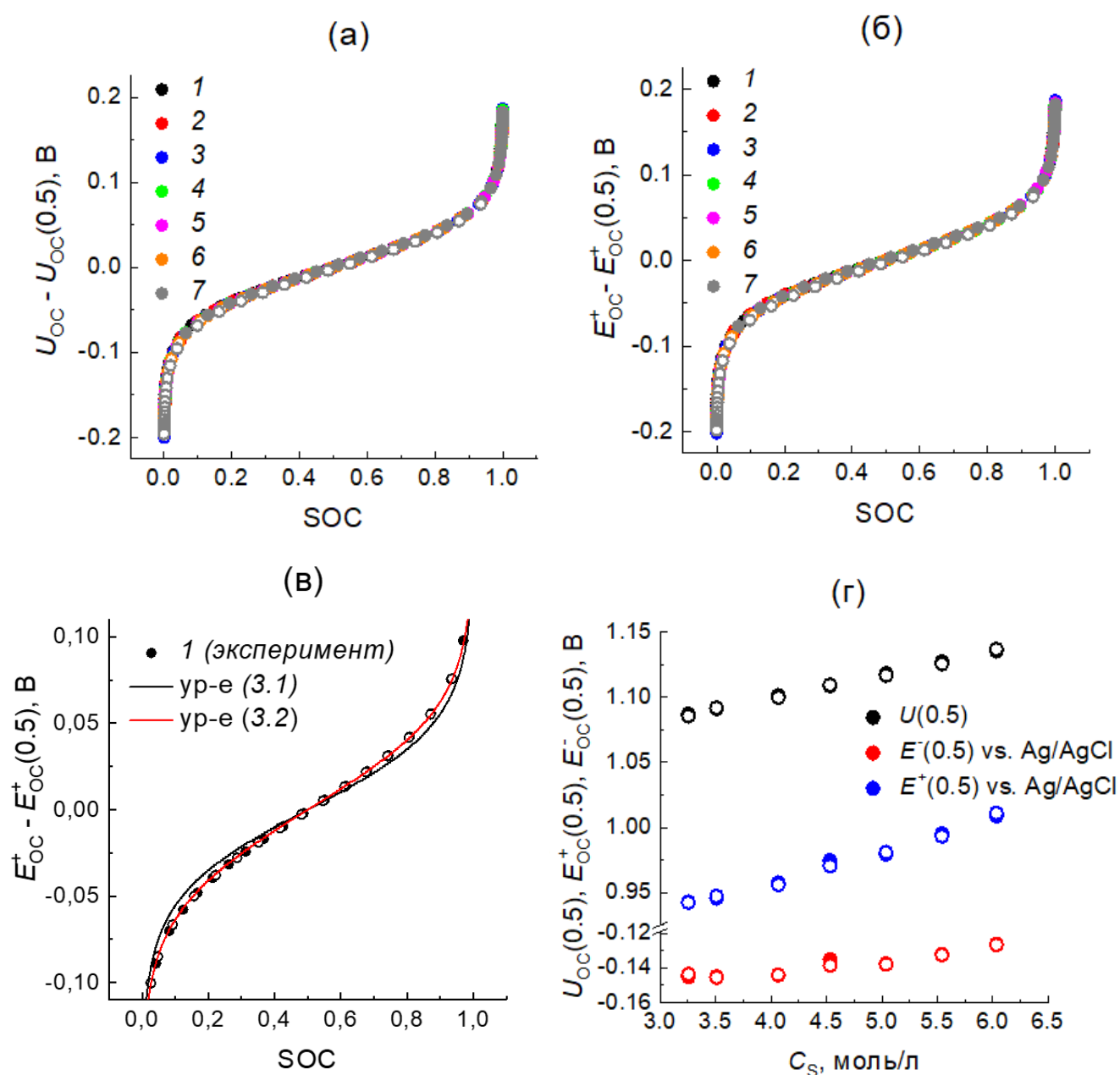


Рисунок 3.1 – Зависимости НРЦ ячейки ВВПБ (а) и равновесного потенциала её положительного полуэлемента (б) от степени заряжения электролитов различной кислотности: номера кривых 1–7 соответствуют составам электролитов 1–7, приведённым в таблице 3.1; сопоставление экспериментальных значений при различном SOC со значениями, рассчитанными по уравнениям (3.1) и (3.2), для ячейки ВВПБ с электролитом состава 1 (в); зависимости НРЦ и потенциалов полуэлементов ВВПБ для электролитов с соотношением ванадил : ванадат = 1 : 1 от C_s (г). Заполненные точки соответствуют экспериментальным данным, полученным при изменении SOC в ходе заряда электролита; пустые – при изменении SOC в ходе разряда электролита [128].

Зависимости, приведённые на рисунке 3.1, получены для электролитов с концентрацией ванадия около 1,0 М и использованы в модели для задания формы функции $U_0(\text{SOC})$. Абсолютное значение $U_0(0,5)$ для рабочего электролита с концентрацией ванадия 1,6 М определяли в отдельном измерении.

Из рисунка 3.1а, б следует, что изменение НРЦ ячейки ВВПБ при изменении SOC практически полностью определяется изменением равновесного потенциала положительного ванадиевого полуэлемента. После вычитания соответствующих значений при $\text{SOC}=0,5$ зависимости $U_{\text{OC}}(\text{SOC}) - U_{\text{OC}}(0,5)$ и $E^+_{\text{OC}}(\text{SOC}) - E^+_{\text{OC}}(0,5)$, полученные для электролитов различной кислотности, практически совпадают. Наблюдаемые различия не превышают 10 мВ и сопоставимы с размером экспериментальных точек на графике. Таким образом, в исследованном диапазоне кислотность электролита практически не влияет на форму зависимости равновесного напряжения ВВПБ от SOC, но определяет её абсолютное положение на шкале потенциалов, с достаточной точностью учитываемое задаваемым параметром $U_{\text{OC}}(0,5)$, рис. 3,1(г).

Наиболее резкое изменение НРЦ и потенциала положительного полуэлемента наблюдается вблизи крайних значений SOC. Такая форма зависимости соответствует Нернстовскому характеру изменения потенциала редокс-пары $V(V)/V(IV)$, поскольку при приближении к полностью разряженному или полностью заряженному состоянию существенно изменяется отношение концентраций восстановленной и окисленной форм ванадия. Поэтому использование $U_0(\text{SOC})$ в расчёте шунтирующих токов является необходимым уже по равновесным соображениям: даже при неизменных сопротивлениях жидкостной сети изменение SOC приводит к изменению ЭДС отдельных МЭБ и, следовательно, к изменению движущих сил внутренних паразитных токовых контуров.

На рисунке 3.1в экспериментальные данные сопоставлены с расчетом по выражениям (3.1) и (3.2). Обе зависимости воспроизводят изменение равновесного потенциала с SOC, однако расчет по выражению (3.2) ближе к экспериментальным значениям $E^+_{\text{OC}}(\text{SOC}) - E^+_{\text{OC}}(0,5)$. Учет изменения концентрации ионов водорода, таким образом, улучшает описание экспериментальной зависимости. Полученный

результат указывает на влияние изменения кислотности положительного электролита на равновесный потенциал полуэлемента в ходе заряд-разрядного цикла.

Данные рисунка 3.1г показывают, что изменение содержания сернокислотных остатков в электролите приводит к смещению абсолютных значений НРЦ и потенциалов полуэлементов при $SOC = 0,5$. При этом характер зависимости напряжения от SOC остаётся близким для всех исследованных составов. Следовательно, при моделировании шунтирующих токов влияние SOC должно учитываться как минимум через зависимость равновесного напряжения $U_0(SOC)$, а влияние состава электролита – дополнительно через параметры, чувствительные к кислотности и степени заряжения, прежде всего через проводимости положительного и отрицательного электролитов.

Таким образом, результаты, полученные на единичной ячейке ВВПБ, подтверждают физическую обоснованность перехода от расчёта при фиксированном SOC к расчёту по всему рабочему заряд-разрядному окну. В дальнейшем зависимость $U_0(SOC)$ использовали совместно с экспериментально определёнными зависимостями проводимости электролитов и сопротивления МЭБ от SOC, что позволило учесть изменение распределения шунтирующих токов в ходе цикла.

Результаты, изложенные в настоящем разделе, опубликованы в работе [128].

3.3 Зависимость проводимости положительного и отрицательного электролитов от SOC

Как показано в разделе 3.1, одним из основных отличий модифицированной модели от базового варианта расчёта является раздельное задание проводимостей положительного и отрицательного электролитов в виде функций SOC. Это уточнение принципиально важно для расчёта шунтирующих токов, поскольку сопротивления каналов и магистралей, согласно выражению (2.5), обратно пропорциональны удельной электропроводности раствора. Следовательно, даже при неизменной геометрии жидкостной сети изменение состава электролитов в ходе заряд-

разрядного цикла должно приводить к изменению электрических сопротивлений паразитных жидкостных путей.

Экспериментальное определение электропроводности положительного и отрицательного электролитов выполняли по методике, описанной в разделе 2.5. В настоящем подразделе рассматриваются полученные зависимости и способ их использования при параметризации расчётной модели. Положительный электролит соответствует системе $V(IV)/V(V)$, отрицательный – системе $V(II)/V(III)$. В базовом варианте модели [136], как и в ряде эквивалентно-схемных моделей, в которых соответствующим участкам положительного и отрицательного жидкостных контуров задавались одинаковые сопротивления [66, 79], различие их электропроводности не учитывалось. Вместе с тем фактически состав, кислотность и, как следствие, электропроводность электролитов различаются во всём рабочем диапазоне SOC.

Целесообразно сопоставить полученные значения с известными данными для сернокислых ванадиевых электролитов. На рисунке 3.2 приведены зависимости проводимости положительного ванадиевого электролита ВВПБ от SOC для серии растворов с близкой суммарной концентрацией ванадия и различным содержанием сернокислотных остатков. Эти данные получены для электролитов составов 1–7, приведённых в таблице 3.1, и показывают общий характер изменения проводимости при изменении соотношения ванадил/ванадат.

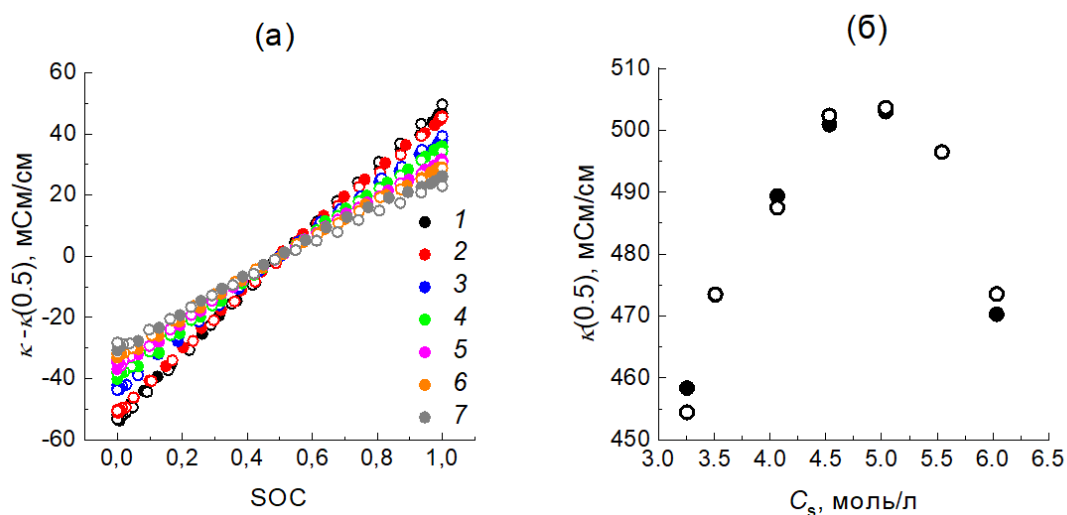


Рисунок 3.2 – Зависимость проводимости электролитов различной кислотности от SOC: номера кривых 1–7 соответствуют составам электролитов 1–7, приведённым в таблице 3.1; б – проводимость электролитов с соотношением ванадил : ванадат = 1 : 1 при различном содержании сернокислотных остатков CS. Закрашенные символы соответствуют экспериментальным данным, полученным при изменении SOC в ходе заряда электролита; незакрашенные символы – при изменении SOC в ходе разряда электролита [128].

Из рисунка 3.2 следует, что проводимость положительного ванадиевого электролита возрастает при увеличении SOC для всех исследованных составов. В работе [128] это связывается с увеличением концентрации ионов водорода при переходе от V(IV) к V(V). Кроме того, изменение содержания сернокислотных остатков влияет на абсолютное значение проводимости при $SOC = 0,5$: для исследованного диапазона кислотности величина $\kappa(0,5)$ находится в интервале 450–510 мСм/см. Таким образом, опубликованные данные подтверждают, что проводимость ванадиевого электролита не может рассматриваться как постоянная величина, а её изменение с SOC имеет тот же характер, который должно быть учтено при расчёте шунтирующих токов [45, 46, 138].

В настоящей работе для параметризации модели были измерены зависимости проводимости как положительного, так и отрицательного электролита. Измерения проводили для сернокислого ванадиевого электролита с суммарной концентрацией

ванадия 1,6 М и концентрацией сернокислотных остатков 4 М. Такой состав соответствует электролиту, использованному далее при испытаниях батареи ВПРБ и при расчёте распределения шунтирующих токов.

Эти данные приведены на рисунке 3.3. Отдельно показаны экспериментальные значения, полученные при заряде и разряде, а также средние зависимости, полученные аппроксимацией соответствующих зарядной и разрядной ветвей. Именно средние аппроксимирующие зависимости далее использовали при пересчёте сопротивлений каналов и магистралей в расчётной модели.

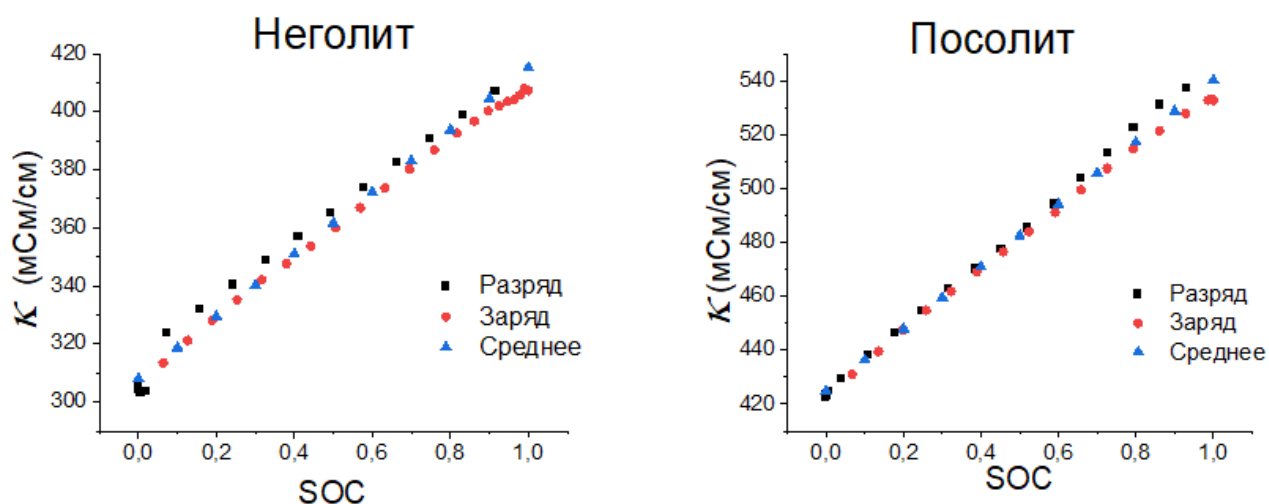


Рисунок 3.3 – Зависимости проводимости отрицательного (неголит) и положительного (посолит) электролитов ВПРБ от SOC.

Экспериментальные зависимости на рисунке 3.3 показывают, что проводимость обоих электролитов возрастает при увеличении SOC. При этом проводимость положительного электролита во всём диапазоне SOC выше проводимости отрицательного электролита. Следовательно, при одинаковой геометрии каналов и магистралей сопротивление положительных жидкостных ветвей должно быть меньше, чем сопротивление соответствующих отрицательных ветвей. Это обстоятельство отсутствовало в базовом варианте модели, где оба электролита описывались одним значением проводимости.

Полученные значения были сопоставлены с литературными данными для сернокислых ванадиевых электролитов близкого состава. В работе [139] исследованы электролиты с концентрацией ванадия около 1,6 М и общим содержанием

сульфатных форм 4,7 М. Для сернокислой среды приведены значения проводимости 330 мСм/см для V(IV)-электролита, 230 мСм/см для V(III)-электролита, 450 мСм/см для V(V)-электролита и 270 мСм/см для смешанного V(III)/V(IV)-электролита. Эти значения находятся в том же диапазоне, что и проводимости, полученные в настоящей работе для электролита состава 1,6 М V и 4 М сернокислотных остатков. Близкие значения приведены также в работе [140], где серия сернокислых ванадиевых электролитов была приготовлена при концентрации ванадия около 1,55 М и общем содержании сульфатных форм около 4,5 М. Для состава с наибольшим содержанием серной кислоты приведены проводимости 357 мСм/см для V(IV)-электролита, 250 мСм/см для V(III)-электролита, 445 мСм/см для V(V)-электролита и 283 мСм/см для смешанного V(III)/V(IV)-электролита. Таким образом, измеренные в настоящей работе значения попадают в интервал, характерный для сернокислых ванадиевых электролитов сопоставимой концентрации.

Отдельно следует отметить работу [141], в которой проводимость была предложена как параметр для независимого контроля SOC положительного и отрицательного полуэлементных электролитов ВПРБ. В этой работе показано, что для каждого полуэлементного электролита проводимость изменяется с SOC практически линейно. Этот результат соответствует характеру зависимостей, полученных в настоящей работе: зарядная и разрядная ветви на рисунке 3.3 имеют близкий наклон, а средние аппроксимации могут быть использованы как рабочие функции $\kappa_{\text{pos}}(\text{SOC})$ и $\kappa_{\text{neg}}(\text{SOC})$ при расчёте сопротивлений жидкостных ветвей.

Небольшие различия между абсолютными значениями проводимости, полученными в настоящей работе и приведёнными в литературе, ожидаемы. Электропроводность сернокислого ванадиевого электролита определяется не только суммарной концентрацией ванадия, но и содержанием сернокислотных остатков, распределением сульфатных и гидросульфатных форм, температурой, степенью окисления ванадия и способом приготовления раствора. Поэтому для расчётной модели принципиально важно не полное совпадение с отдельным литературным значением, а соответствие порядка величин и характера изменения проводимости с SOC [45, 46, 142]. Отметим, что проводимость неолита при $\text{SOC} = 1$ практически точно

совпадает с таковой для посолита при $SOC = 0$. Оба состояния отвечают раствору серной кислоты с сульфатом двухзарядного иона (VSO_4 в первом и $VOSO_4$ во втором случае) одинаковых концентраций. Отмеченное совпадение является дополнительным подтверждением корректности проведенных измерений.

Различие между зарядной и разрядной ветвями на рисунке 3.3 не меняет общего вывода о характере зависимости проводимости от SOC. Полного совпадения этих ветвей ожидать не следует, поскольку измерение проводится в проточной системе с конечным объёмом раствора, а состав электролита в контуре не изменяется мгновенно и идеально однородно. Кроме того, в ходе циклирования возможны небольшие отклонения реального SOC от рассчитанного по пропущенному заряду. В расчёте использовали средние зависимости, полученные по зарядной и разрядной ветвям. Это уменьшало влияние разброса отдельных экспериментальных точек при сохранении характера изменения проводимости с SOC.

При увеличении проводимости электролита уменьшается омическое сопротивление жидкой фазы в единичной ячейке. Для стека при этом снижается сопротивление каналов и магистралей между отдельными МЭБ, что может приводить к увеличению ШТ. Поэтому влияние проводимости электролита на характеристики единичной ячейки и многоэлементной батареи различается.

В модели использовали отдельные зависимости $\kappa_{pos}(SOC)$ и $\kappa_{neg}(SOC)$ вместо постоянного значения проводимости. При изменении SOC сопротивления положительных и отрицательных жидкостных ветвей пересчитывали отдельно. Влияние такой параметризации на ШТ и расчётную фарадеевскую эффективность рассматривается в разделе 3.5.

Результаты исследования зависимости проводимости положительного электролита от SOC и кислотности опубликованы в работе [128].

3.4 Зависимость сопротивления МЭБ и его компонентов от SOC

Помимо проводимости электролитов, существенным SOC-зависимым параметром расчётной модели является эффективное внутреннее сопротивление

мембранно-электродного блока. В эквивалентной схеме, описанной в разделе 2.1, каждый МЭБ представлен источником ЭДС и последовательным сопротивлением $R_{\text{МЕА}}$. Это сопротивление определяет омический вклад в напряжение отдельной ячейки и, следовательно, влияет на распределение токов в многоэлементном стеке. В раннем варианте расчёта $R_{\text{МЕА}}$ задавали постоянным, тогда как в реальном МЭБ его величина зависит от состава электролитов, состояния мембраны, поляризации полуэлементов и степени заряжения.

Для определения зависимости $R_{\text{МЕА}}(\text{SOC})$ были использованы результаты независимых измерений на единичной ячейке ВПРБ с двумя плёночными капиллярами Луггина. Методика измерений приведена в разделе 2.6. В настоящем подразделе рассматриваются результаты, необходимые для параметризации модели шунтирующих токов. Измерения проводили в сернокислом ванадиевом электролите, содержащем 1,6 М ванадия и 4 М сернокислотных остатков.

Два плёночных капилляра Луггина использовали для одновременной регистрации напряжения ячейки и потенциалов обоих полуэлементов. По этим данным отдельно определяли сопротивления положительного и отрицательного полуэлементов, а также вклад мембраны и прилегающих к ней областей раствора. При расчёте ШТ использовали сумму этих составляющих, соответствующую эффективному сопротивлению МЭБ.

При $\text{SOC} = 0,5$ сопротивления полной ячейки и отдельных компонентов определяли по вольтамперным характеристикам и спектрам электрохимического импеданса. Вклад мембраны и примембранных областей достигал 45 % полного сопротивления МЭБ. Оставшаяся часть приходилась на отрицательный и положительный полуэлементы приблизительно в соотношении 3:2. Поэтому в модели $R_{\text{МЕА}}$ рассматривали как суммарное сопротивление МЭБ, включающее вклады обоих полуэлементов и мембранной области.

Зависимость сопротивления от SOC определяли по гальваностатическим заряд-разрядным кривым при плотностях тока 200, 250 и 300 мА/см². Для каждого SOC сопротивления полной ячейки и ее компонентов рассчитывали по разности напряжений или потенциалов на зарядной и разрядной ветвях согласно

выражениям (2.28)–(2.30). Полученные значения использовали как средние дифференциальные сопротивления для соответствующих состояний заряжения.

Полученные зависимости сопротивления от SOC приведены на рисунке 3.4. Для полной ячейки, отрицательного полуэлемента, положительного полуэлемента и мембраны наблюдается общий характер изменения: сопротивление максимально при низких значениях SOC, затем быстро уменьшается и при дальнейшем увеличении степени заряжения выходит на более пологий участок. Наиболее резкое изменение приходится на область низких SOC, где состав электролитов наиболее неблагоприятен с точки зрения проводимости растворов, переноса ионов и поляризации электродных процессов.

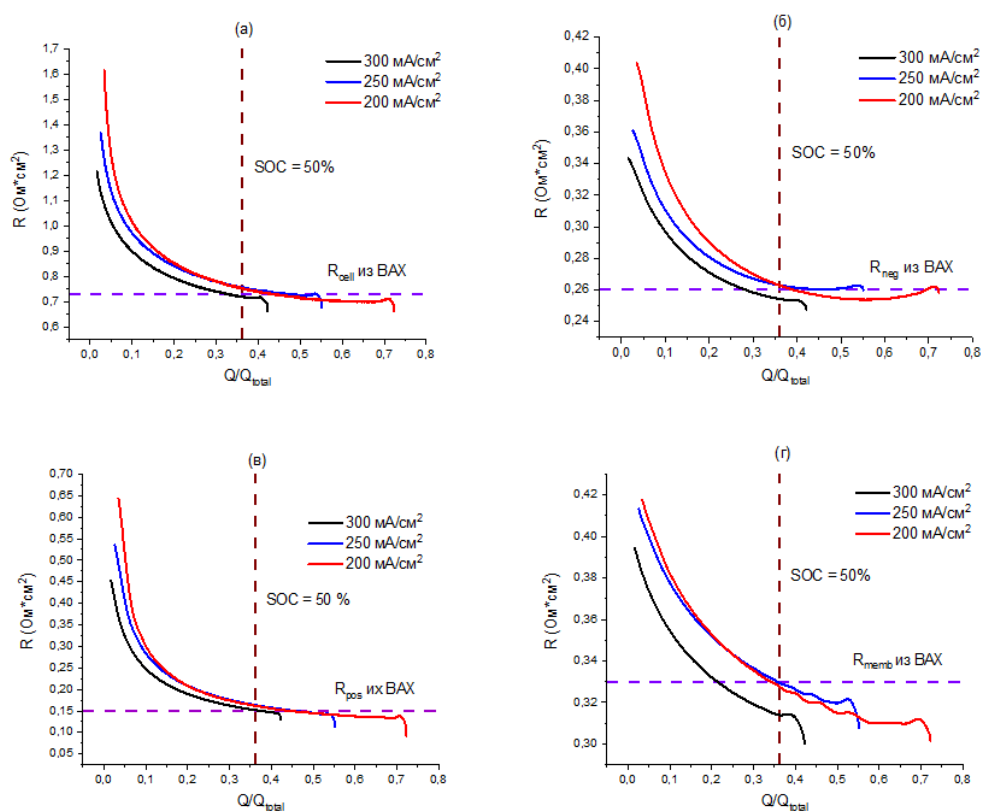


Рисунок 3.4 – Зависимости сопротивления полной ячейки ВПРБ и её компонентов от степени заряжения, полученные по заряд-разрядным кривым при плотностях тока 200, 250 и 300 mA/cm^2 : а – полное сопротивление ячейки; б – сопротивление отрицательного полуэлемента; в – сопротивление положительного полуэлемента; г – сопротивление мембраны и примембранных областей. Горизонтальными пунктирными линиями показаны значения сопротивлений, определённые по вольтамперным характеристикам при SOC = 0,5.

Из рисунка 3.4 видно, что зависимость полного сопротивления МЭБ от SOC не является слабой поправкой к постоянному значению. В области низких SOC сопротивление полной ячейки существенно выше, чем при SOC около 0,5 и в более заряженном состоянии. Это означает, что использование одного значения R_{MEA} , определённого только при $SOC = 0,5$, приводит к занижению сопротивления МЭБ в начале зарядного полуцикла или в конце разрядного полуцикла. Изменение R_{MEA} с SOC влияет на напряжения отдельных ячеек и поэтому учитывается при расчете распределения токов в стеке.

Наиболее сильная зависимость от SOC наблюдается для положительного полуэлемента: при снижении степени заряжения его сопротивление заметно возрастает. Для отрицательного полуэлемента изменение выражено слабее. Сопротивление мембранной области остается значительным во всем исследованном диапазоне и также увеличивается при низких SOC. Поэтому рост R_{MEA} в этой области связан с изменением сопротивления всех трех составляющих МЭБ.

Для расчета изготовленного стека дополнительно потребовались сопротивления отдельных МЭБ. Реальные МЭБ, входящие в состав стека, могут отличаться по степени сжатия, контактными сопротивлениями, состоянию электродов и особенностям сборки. Поэтому для параметризации модели дополнительно были измерены индивидуальные сопротивления каждого из десяти МЭБ при $SOC = 0,5$.

Измерения проводили по четырёхточечной методике, описанной в разделе 2.6. Для каждого МЭБ регистрировали годограф импеданса при одинаковом составе электролита, соответствующем $SOC = 0,5$. Полученные годографы приведены на рисунке 3.5.

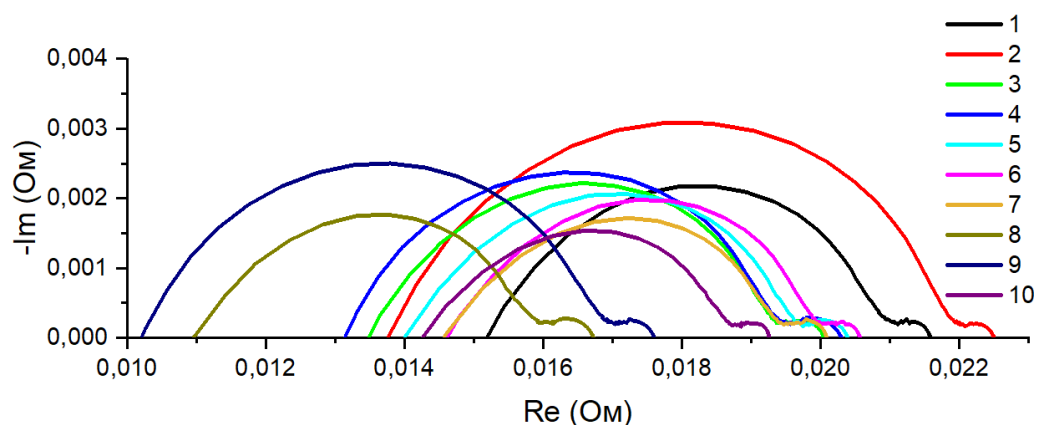


Рисунок 3.5 – Годографы импеданса отдельных МЭБ батареи ВПРБ, измеренные по четырёхточечной методике при SOC = 0,5. Номера кривых соответствуют номерам МЭБ в стеке.

В качестве сопротивления МЭБ при SOC = 0,5 использовали низкочастотную отсечку годографа на оси действительной составляющей импеданса. Такой выбор соответствует полному сопротивлению ячейки в условиях прохождения постоянного тока и поэтому наиболее согласован с расчётной моделью, в которой МЭБ представлен эффективным сопротивлением постоянному току.

Значения сопротивлений, полученные для отдельных МЭБ и использованные далее в расчётной модели, приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Индивидуальные сопротивления МЭБ батареи ВПРБ при SOC = 0,5, использованные при расчёте распределения шунтирующих токов

Номер МЭБ	$R_{МЕА,i}(SOC = 0,5), \text{ мОм}$
1	21,6
2	22,5
3	20,1
4	20,3
5	20,4
6	20,6
7	20,1
8	16,7
9	17,6
10	19,3

Из таблицы 3.2 видно, что сопротивления отдельных МЭБ различаются заметнее, чем это можно было бы учесть при использовании одного среднего значения. Максимальные значения получены для МЭБ 1 и 2, минимальные для МЭБ 8 и 9. Наблюдаемый разброс может быть связан с различиями в сборке, контактных сопротивлениях, состоянии электродов и мембран отдельных ячеек.

Для каждого МЭБ зависимость сопротивления от SOC задавали отдельно. Экспериментальное значение из таблицы 3.2 принимали за сопротивление при SOC = 0,5. Форму зависимости определяли по данным рисунка 3.4 и масштабировали с учетом сопротивления соответствующей ячейки. В расчете использовали десять функций $R_{\text{MEA},i}(\text{SOC})$, по одной для каждого МЭБ.

Рассчитанные зависимости $R_{\text{MEA},i}(\text{SOC})$ показаны на рисунке 3.6.

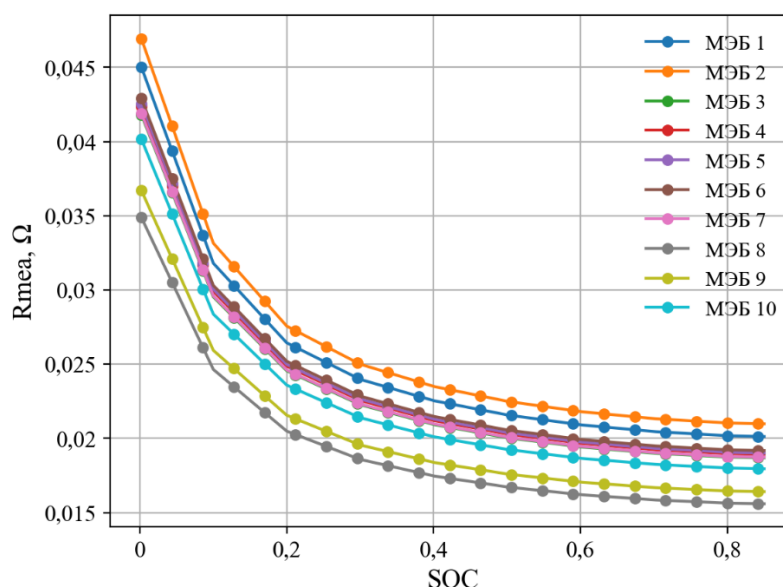


Рисунок 3.6 – Зависимости сопротивлений отдельных МЭБ батареи ВПРБ от SOC, использованные в расчётной модели. Значения при SOC = 0,5 соответствуют экспериментальным сопротивлениям, приведённым в таблице 3.2; форма зависимости от SOC задана по данным измерений единичной ячейки.

Для каждой ячейки сохранялось экспериментально измеренное сопротивление при SOC = 0,5, а изменение сопротивления с SOC задавалось по зависимости, полученной для единичного МЭБ. В результате расчётная модель становится ближе к реальной батарее, поскольку отдельные МЭБ оказываются не полностью

эквивалентными друг другу. Это особенно важно при анализе распределения токов, так как даже небольшие различия сопротивлений между ячейками могут изменять локальные напряжения и, следовательно, движущие силы шунтирующих токов.

Зависимости $R_{MEA,i}(SOC)$, приведённые на рисунке 3.6, соответствуют выбранной плотности тока и в расчётной модели пересчитываются при переходе к другому токовому режиму. Индивидуальные значения сопротивлений МЭБ при $SOC = 0,5$ задают различие между ячейками, а форма зависимости от SOC определяется экспериментальными заряд-разрядными данными для соответствующей плотности тока. Поэтому при изменении плотности тока в модели сохраняется индивидуальная нормировка для каждого МЭБ, но изменяется общий ход $R_{MEA,i}(SOC)$, отражающий условия данного заряд-разрядного режима.

Следует отметить, что введение $R_{MEA,i}(SOC)$ влияет на расчёт шунтирующих токов иначе, чем введение $\kappa_{pos}(SOC)$ и $\kappa_{neg}(SOC)$. Проводимости электролитов изменяют сопротивления жидкостных путей, по которым непосредственно протекают паразитные токи. Сопротивления МЭБ, напротив, влияют на напряжения отдельных ячеек при заданном токе и тем самым изменяют распределение потенциалов, задающих движущие силы внутренних токовых контуров. Поэтому оба типа SOC -зависимых параметров необходимы для согласованного описания работы стека в полном заряд-разрядном окне.

Таким образом, для параметризации модели были использованы два набора экспериментальных данных: зависимость полного сопротивления МЭБ от SOC , полученная на единичной ячейке, и индивидуальные сопротивления всех МЭБ батареи при $SOC = 0,5$. На их основе в расчёт была введена совокупность функций $R_{MEA,i}(SOC)$, что позволило учитывать как изменение сопротивления МЭБ в ходе цикла, так и различия между отдельными ячейками стека. Влияние этого уточнения на расчётное распределение шунтирующих токов и фарадеевскую эффективность рассматривается в разделе 3.5.

Использование формы зависимости $R_{MEA}(SOC)$, полученной на единичной ячейке с мембраной GP-IEM 103, для параметризации стека с мембраной GP-IEM 102 основано на нормировании этой зависимости на индивидуально измеренные

сопротивления каждого МЭБ при $SOC = 0,5$. Различие толщины мембран учитывается через абсолютные значения индивидуальных сопротивлений.

3.5 Влияние SOC-зависимых параметров на расчётное распределение шунтирующих токов

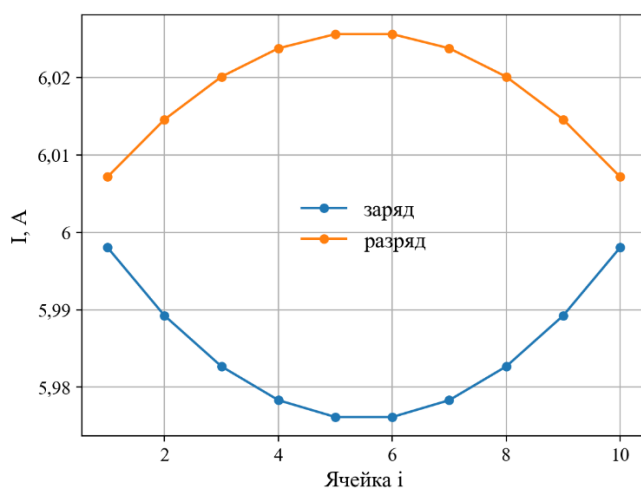
После перехода от расчёта при фиксированном SOC к расчёту по рабочему заряд-разрядному окну необходимо оценить, как изменяются результаты при пошаговом пересчёте равновесного напряжения $U_0(SOC)$, проводимостей $\kappa_{pos}(SOC)$, $\kappa_{neg}(SOC)$ и сопротивлений $R_{MEA,i}(SOC)$. Сравнение выполняли по распределению токов в стеке и рассчитанной фарадеевской эффективности.

Базовую и модифицированную модели сравнивали для одного десятиэлементного стека. В базовом расчете SOC фиксировали. Поэтому U_0 и сопротивления жидкостных ветвей в пределах расчета не изменялись. Для положительного и отрицательного электролитов использовали одно значение проводимости, а сопротивление МЭБ принимали одинаковым для всех ячеек.

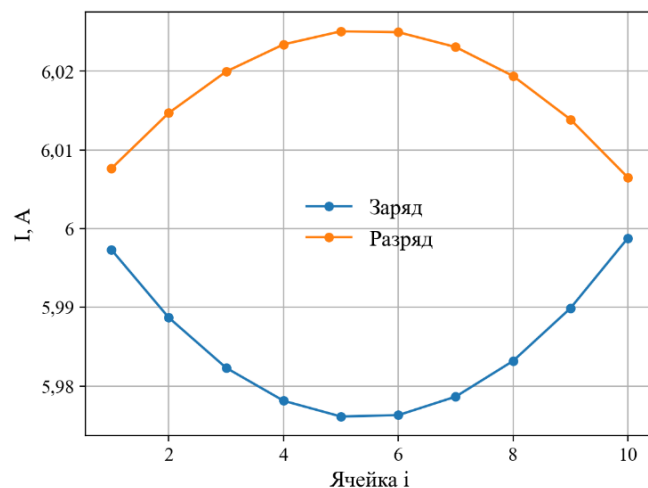
В модифицированной модели расчет проводили последовательно по рабочему диапазону SOC. Для каждого значения SOC заново задавали $U_0(SOC)$, $\kappa_{pos}(SOC)$, $\kappa_{neg}(SOC)$ и $R_{MEA,i}(SOC)$. Зарядный и разрядный проходы завершали при достижении заданного предельного напряжения стека. Поэтому фактически используемый диапазон SOC определялся режимом работы батареи.

Основную серию расчетов проводили при плотности тока 150 мА/см^2 . Для площади используемых электродов этому соответствует ток внешней цепи 6 А . При данном токе сравнивали две версии модели и влияние отдельных параметров на FE. В расчетах для рисунков 3.13 и 3.14 плотность тока изменяли.

Для первого сравнения рассчитывали средний ток каждого МЭБ за зарядный и разрядный проходы. Результаты для двух версий модели приведены на рисунке 3.7.



а



б

Рисунок 3.7 – Средние токи через отдельные МЭБ десятиэлементного стека ВПРБ при плотности тока 150 мА/см²: а – базовая версия модели; б – модифицированная версия модели. Для каждой версии показаны значения, рассчитанные для зарядного и разрядного проходов.

Для обеих моделей токи через МЭБ отличаются от внешнего тока 6 А. На заряде их средние значения меньше 6 А, на разряде больше 6 А. Причиной является протекание ШТ через жидкостную сеть. На заряде часть внешнего тока проходит по этим ветвям в обход электрохимических реакций в МЭБ. При разряде паразитные токи также изменяют токовую нагрузку отдельных ячеек.

Относительно середины стека распределение токов близко к симметричному. На центральных МЭБ наблюдаются минимальные зарядные и максимальные разрядные токи. Для крайних ячеек значения ближе к току внешней цепи. Такое распределение возникает из-за электрической связи ячеек через заполненные электролитом каналы и магистрали. Величина тока в этих ветвях зависит от положения МЭБ в последовательной цепи батареи.

Распределения средних токов на рисунках 3.7а и 3.7б близки. Для рассматриваемого стека учет $\kappa_{\text{pos}}(\text{SOC})$, $\kappa_{\text{neg}}(\text{SOC})$ и индивидуальных $R_{\text{MEA},i}(\text{SOC})$ слабо изменяет средний ток через отдельные МЭБ. При этом в модифицированной модели средние значения получены по всему фактическому диапазону SOC, ограниченному напряжением стека.

Следующим сравнительным параметром было среднее напряжение отдельных МЭБ за зарядный и разрядный проходы. Эти значения позволяют оценить, как уточнение параметров модели влияет не только на токи, но и на распределение напряжений по ячейкам. Результаты приведены на рисунке 3.8.

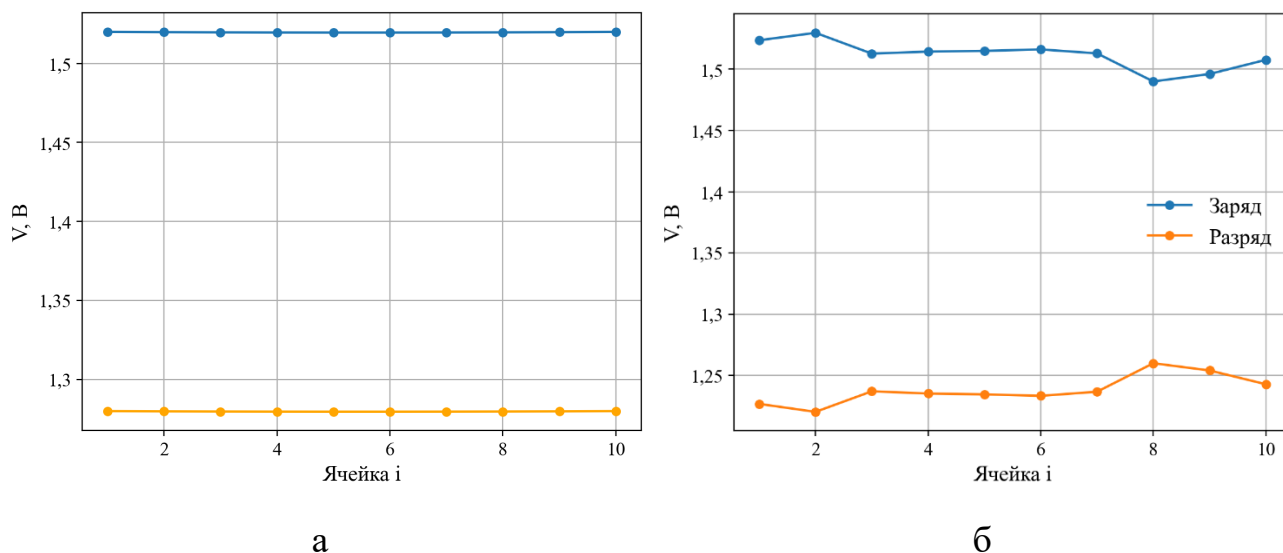


Рисунок 3.8 – Распределение среднего напряжения отдельных МЭБ десятиэлементного стека ВПРБ при плотности тока 150 мА/см²: а – базовая версия модели; б – модифицированная версия модели. Для каждой версии показаны значения, рассчитанные для зарядного и разрядного проходов.

Распределение напряжений по МЭБ является важным следствием расчёта шунтирующих токов. В идеализированном случае одинаковых ячеек и отсутствия паразитных токов напряжения отдельных МЭБ при заданном внешнем токе должны быть близки друг к другу. В реальном стеке часть тока замыкается через жидкостные ветви, а сопротивления отдельных МЭБ различаются. Поэтому напряжения ячеек становятся неодинаковыми. В модифицированной модели это различие выражено более физически обоснованно, поскольку напряжение каждого МЭБ определяется не только общим током, но и его индивидуальным сопротивлением и текущим значением SOC.

Затем были сопоставлены токи в жидкостных ветвях эквивалентной схемы. Для анализа рассматривали токи $I_{рс}$ и $I_{нс}$ в каналах положительного и

отрицательного электролитов, а также токи I_{pm} и I_{nm} в соответствующих участках магистралей. Результаты приведены на рисунке 3.9.

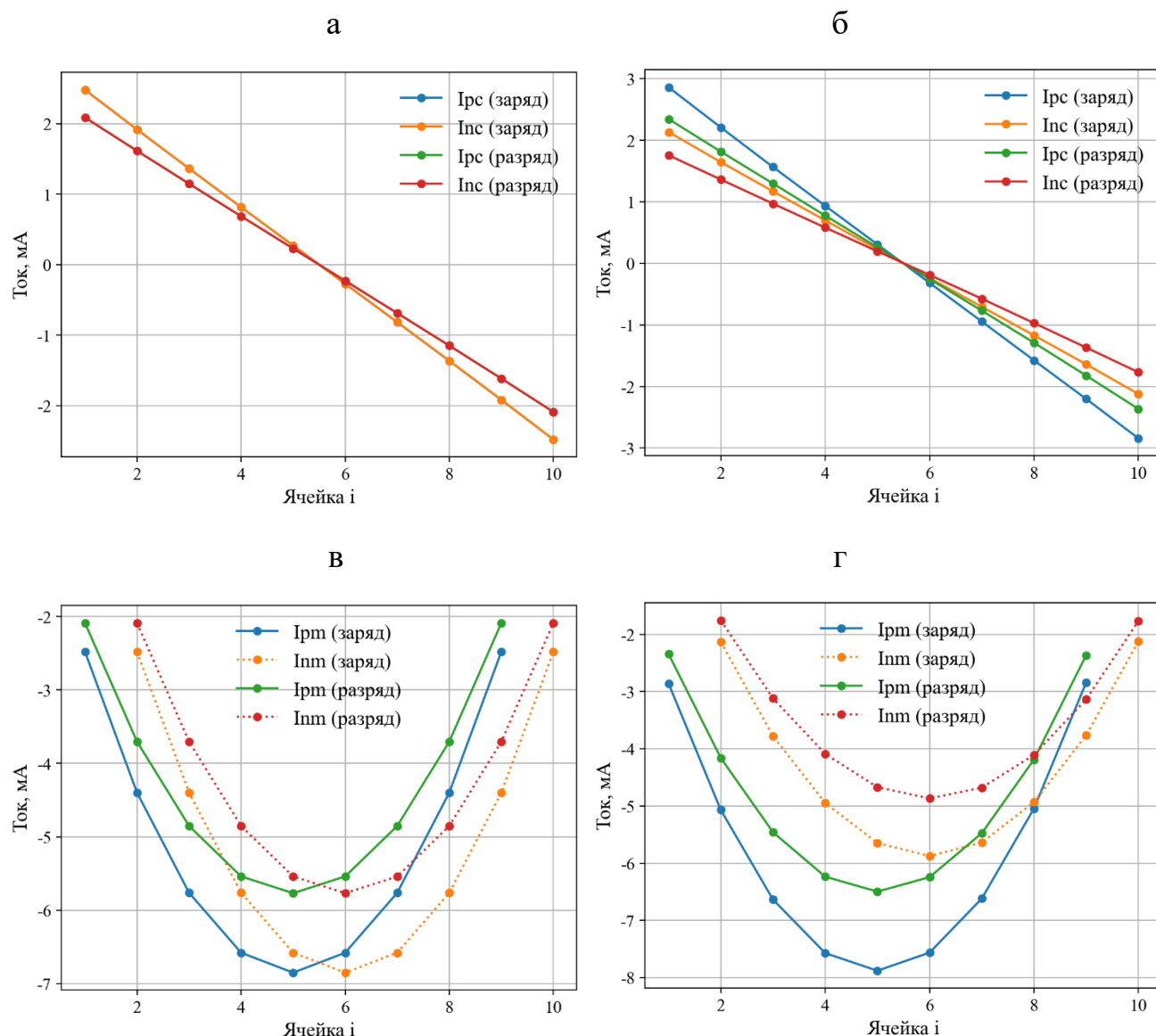


Рисунок 3.9 – Распределение средних токов в жидкостных ветвях десятиэлементного стека ВПРБ при токе внешней цепи 6 А: а – токи I_{pc} и I_{nc} в каналах положительного и отрицательного электролитов, рассчитанные базовой версией модели; б – токи I_{pc} и I_{nc} , рассчитанные модифицированной версией модели; в – токи I_{pm} и I_{nm} в участках магистралей положительного и отрицательного электролитов, рассчитанные базовой версией модели; г – токи I_{pm} и I_{nm} , рассчитанные модифицированной версией модели. Для каждого варианта показаны средние значения для зарядного и разрядного проходов.

На рисунке 3.9 (а, б) показано распределение средних токов в каналах, соединяющих отдельные МЭБ с магистралями. Для обеих версий расчёта токи изменяют знак в центральной части стека: в ячейках, расположенных ближе к одному краю батареи, они направлены в одну сторону относительно принятого направления отсчёта, а в ячейках, расположенных ближе к противоположному краю, – в другую. Такое распределение является следствием симметрии последовательного электрического соединения ячеек и общего жидкостного подвода электролита: крайние элементы оказываются включёнными в паразитные токовые контуры с наибольшей разностью потенциалов, тогда как вблизи середины стека токи через соответствующие каналы близки к нулю.

В базовой версии модели распределения I_{pc} и I_{nc} совпадают по форме и величине. Это связано с тем, что положительный и отрицательный жидкостные контуры в этом варианте описывались одинаковыми постоянными сопротивлениями. В результате различие между токами положительного и отрицательного электролитов определяется главным образом положением ячейки в стеке и направлением зарядного или разрядного тока, а не различием свойств самих электролитов.

В модифицированной версии модели, рисунок 3.9 (б), различие между I_{pc} и I_{nc} выражено сильнее. Это связано с раздельным заданием проводимостей положительного и отрицательного электролитов, а также с их изменением по SOC. Поскольку проводимость положительного электролита выше, соответствующие жидкостные ветви имеют меньшее сопротивление, что приводит к изменению относительных величин токов I_{pc} и I_{nc} . Кроме того, зарядный и разрядный проходы уже не совпадают полностью, поскольку расчёт выполняется по рабочему SOC-окну с пересчётом напряжений МЭБ, сопротивлений МЭБ и сопротивлений жидкостных путей.

На рисунке 3.9 (в, г) приведены средние токи в участках магистралей I_{pm} и I_{nm} . В отличие от токов в отдельных каналах, токи в магистралях имеют выраженный минимум по величине в центральной области стека. Это связано с тем, что магистральный ток является результатом суммирования токов, входящих в жидкостную сеть через отдельные каналы. По мере продвижения от края стека к центру

вклад отдельных каналов накапливается, поэтому абсолютная величина тока в магистрали возрастает. Далее, при переходе к противоположному краю, происходит компенсация токов противоположного направления.

Для базовой версии расчёта, рисунок 3.9 (в), распределения I_{pm} и I_{nm} имеют близкий симметричный характер. В модифицированной версии, рисунок 3.9г, сохраняется тот же общий вид зависимостей, однако различие между положительной и отрицательной магистралями, а также между зарядом и разрядом становится заметнее. Это является прямым следствием введения SOC-зависимых проводимостей электролитов и индивидуальных сопротивлений МЭБ.

Таким образом, рисунок 3.9 показывает, что модифицированный алгоритм не только изменяет интегральную оценку фарадеевской эффективности, но и уточняет внутреннее распределение паразитных токов в жидкостной сети. Наиболее заметное отличие от базового расчёта состоит в появлении асимметрии между положительным и отрицательным электролитическими контурами, а также в различии зарядного и разрядного проходов. Эти различия отсутствуют или выражены слабее в базовой модели, где параметры жидкостных путей не зависели от SOC и не учитывали различие проводимостей положительного и отрицательного электролитов.

После сопоставления базовой и модифицированной версий модели были отдельно рассмотрены величины, возникающие только в новой модели при расчёте по SOC-окну. Прежде всего были рассчитаны сопротивления жидкостных участков как функции SOC. Результаты приведены на рисунке 3.10.

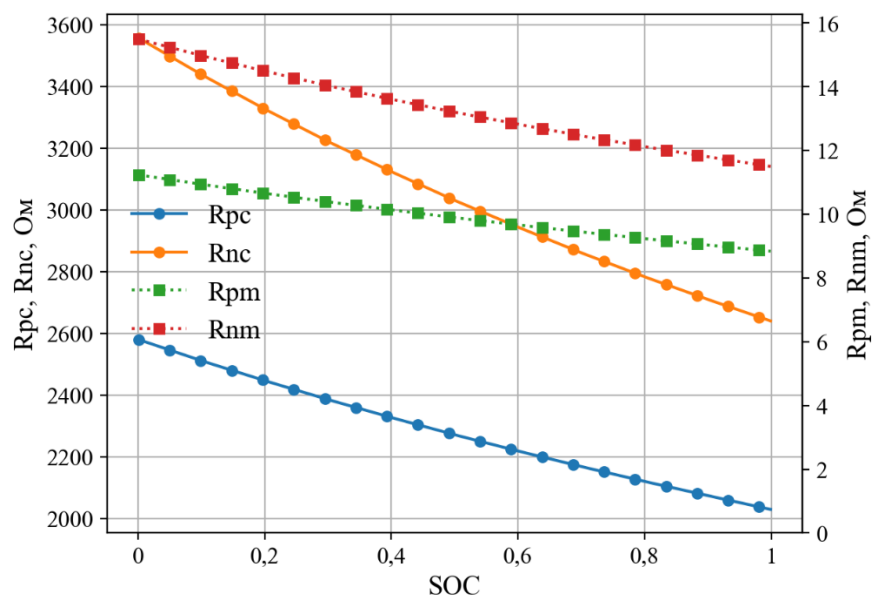


Рисунок 3.10 – Зависимости сопротивлений жидкостных ветвей R_{pc} , R_{nc} , R_{pm} и R_{nm} от SOC, использованные в модифицированной модели расчёта шунтирующих токов.

Из рисунка 3.10 видно, что сопротивления всех жидкостных путей уменьшаются с увеличением SOC, что связано с ростом удельной электропроводности положительного и отрицательного электролитов. Наибольшие сопротивления получены для подводящих каналов. Во всем диапазоне SOC значение R_{nc} выше R_{pc} вследствие меньшей проводимости отрицательного электролита. С увеличением SOC R_{nc} снижается с 3,6 до 2,6 кОм, а R_{pc} с 2,6 до 2,0 кОм. Для магистралей наблюдается такое же соотношение: R_{nm} уменьшается с 15,5 до 11,5 Ом, R_{pm} с 11,2 до 8,8 Ом.

При увеличении SOC электрическое сопротивление жидкостной сети уменьшается, при этом отрицательный контур остается более высокоомным. Поэтому при расчете ШТ с SOC изменяются напряжения МЭБ и сопротивления жидкостных ветвей. Различие сопротивлений положительного и отрицательного контуров учитывается непосредственно при расчете токов в каналах.

На рисунке 3.11 приведены зависимости токов в каналах от SOC, рассчитанные модифицированной версией модели.

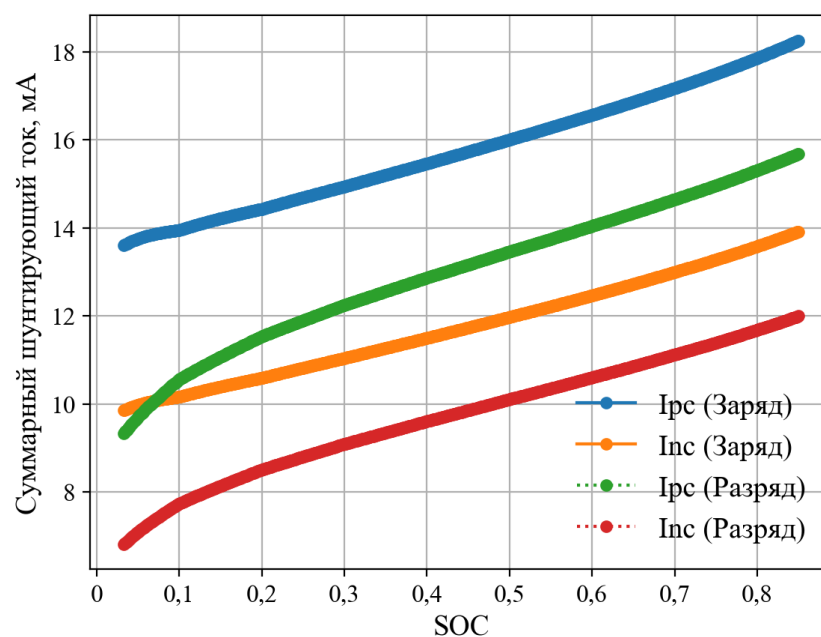


Рисунок 3.11 – Расчётные зависимости шунтирующих токов в каналах положительного и отрицательного электролитов от SOC, полученные в модифицированной модели при плотности тока 150 мА/см².

Из рисунка 3.11 видно, что шунтирующие токи изменяются по SOC неравномерно. Это связано с совместным действием нескольких факторов: изменением сопротивлений жидкостных путей, изменением равновесных напряжений МЭБ и изменением их эффективных сопротивлений. С ростом SOC проводимость электролитов увеличивается, что способствует уменьшению сопротивления жидкостных путей и росту паразитных токов. Однако итоговая форма зависимости определяется всей эквивалентной схемой, поэтому она не сводится к простому монотонному пересчёту сопротивлений каналов.

Зависимости, приведённые ранее как функции SOC, относятся к фактическому рабочему окну, рассчитанному для выбранного режима работы стека. Его границы определяются не формальными значениями SOC = 0 и SOC = 1, а достижением предельных напряжений стека. Подробно это показано ниже на рисунке 3.12.

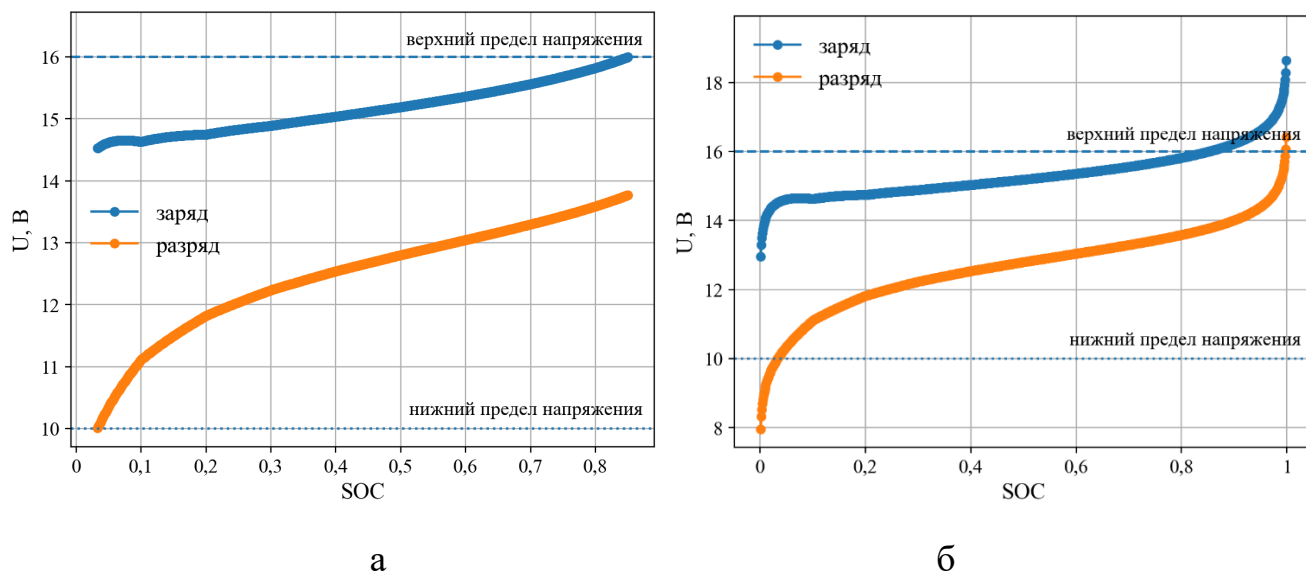


Рисунок 3.12 – Расчётные зависимости напряжения десятиэлементного стека ВПРБ от SOC при плотности тока 150 мА/см^2 : а – расчёт с учётом предельных напряжений стека, определяющих фактическое рабочее SOC-окно; б – расчёт без остановки по предельным напряжениям, показывающий продолжение зависимости за пределами рабочего окна.

В модифицированной модели одновременно рассчитывали напряжение стека при заряде и разряде. Расчет выполняли в двух вариантах. В рабочем варианте зарядный или разрядный проход прекращали при достижении соответствующего предельного напряжения стека. Во втором варианте расчет продолжали без ограничения по напряжению, чтобы проследить дальнейшее изменение напряжения с SOC.

На рисунке 3.12а приведен расчет с учетом предельных напряжений. Момент достижения верхнего или нижнего предела определяет границы SOC, использованные при расчете ШТ и FE_{sh} . Поэтому SOC-зависимые параметры рассматриваются в рабочем диапазоне, доступном при заданном токе и выбранных ограничениях по напряжению.

На рисунке 3.12б показан расчет без остановки по предельному напряжению. Именно эти ограничения определяют фактическую верхнюю и нижнюю границы заряд-разрядного прохода, использованные при расчёте шунтирующих токов и FE_{sh} . Поэтому SOC-зависимые величины следует рассматривать не в полном

формальном диапазоне от 0 до 1, а в рабочем окне, доступном при заданном токе и выбранных ограничениях по напряжению.

На рисунке 3.12 (б) приведён расчёт без остановки по предельным напряжениям. Он показывает, что при продолжении заряда к высоким SOC напряжение стека выходит за допустимую область. Следовательно, отсутствие участка до SOC = 1 на рабочих графиках не связано с неполнотой расчёта, а является следствием выбранных электрохимически допустимых ограничений. Такой подход ближе к реальной работе батареи, поскольку полный переход к SOC = 100 % в гальваностатическом режиме обычно сопровождается недопустимым ростом напряжения отдельных МЭБ или всего стека.

Далее сравнивали расчётную фарадеевскую эффективность, определяемую только шунтирующими токами, при различных плотностях заряд-разрядного тока. Результаты приведены на рисунке 3.13.

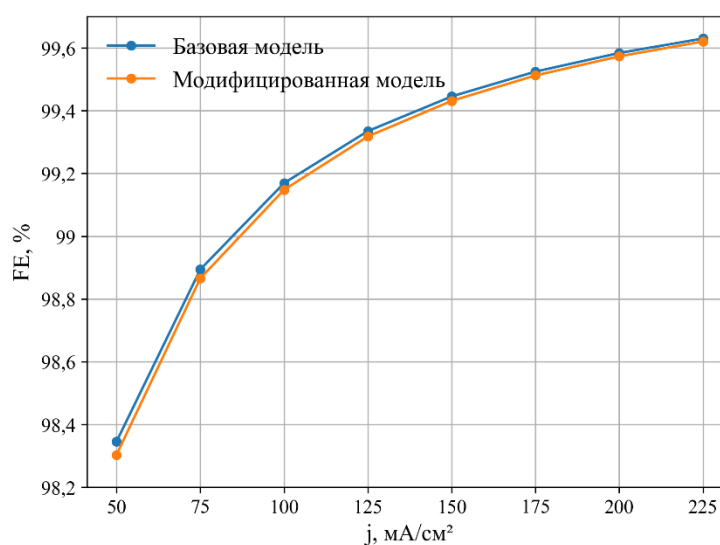


Рисунок 3.13 – Зависимость расчётной фарадеевской эффективности FE_{sh} от плотности заряд-разрядного тока для двух версий модели

Для обеих моделей FE_{sh} возрастает с увеличением плотности тока. Это связано с тем, что при увеличении внешнего тока одна и та же величина внутреннего паразитного тока соответствует меньшей доле от общего заряда, проходящего через батарею. Поэтому при малых рабочих токах относительная роль шунтирующих

токов выше, а при увеличении плотности тока их вклад в снижение фарадеевской эффективности уменьшается.

Различие между результатами базовой и модифицированной моделей показывает вклад SOC-зависимой параметризации в интегральный результат расчёта. При этом новая модель не просто изменяет значение FE_{sh} относительно базового варианта, а меняет саму постановку расчёта: каждое значение эффективности получается не для условного фиксированного состояния электролита, а как результат расчёта по фактическому SOC-окну с учётом изменения проводимостей электролитов, сопротивлений МЭБ и предельных напряжений стека.

Для оценки относительной значимости различных факторов был проведён расчёт чувствительности модифицированной модели. В качестве базового варианта использовали параметры десятиэлементного стека, рассмотренного выше, при плотности тока 150 mA/cm^2 , что соответствует току внешней цепи около 6 А. Относительно этого базового набора поочерёдно изменяли: сопротивление МЭБ R_{MEA} , геометрические параметры прямых каналов L_c и S_c , суммарные сопротивления положительных и отрицательных каналов R_{pc} и R_{nc} , сопротивления положительной и отрицательной магистралей R_{pm} и R_{nm} , геометрические параметры магистрали L_m и d_m , число МЭБ N , а также плотность тока J . Дополнительно рассматривали одновременное изменение пар сопротивлений $R_{pc} + R_{nc}$, $R_{pm} + R_{nm}$ и всех жидкостных сопротивлений $R_{pc} + R_{nc} + R_{pm} + R_{nm}$.

Варьирование выполняли при неизменности всех остальных параметров модели. Для каждого выбранного параметра или группы параметров рассматривали уменьшение на 10 и 20 % относительно базового значения. Целевой величиной была расчётная фарадеевская эффективность FE_{sh} . На рисунке 3.14 показано изменение FE_{sh} относительно базового расчёта; положительные значения соответствуют увеличению фарадеевской эффективности, отрицательные – её снижению.

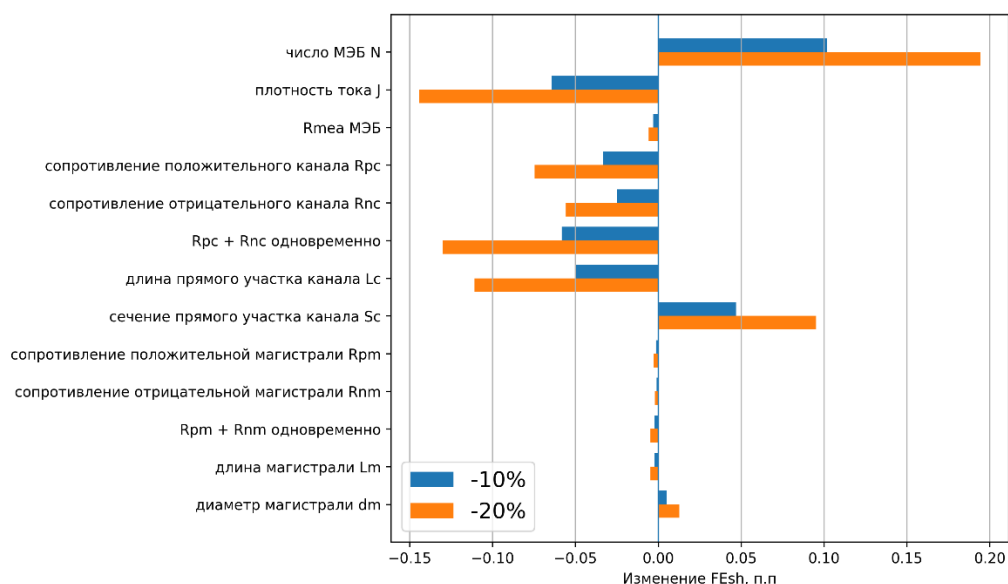


Рисунок 3.14 – Изменение расчётной фарадеевской эффективности FE_{sh} при уменьшении параметров новой модели на 10 и 20 % относительно базового набора. Расчёт выполнен для десятиэлементного стека ВПРБ при плотности тока 150 мА/см².

Из рисунка 3.14 следует, что наибольшее влияние на расчётную фарадеевскую эффективность FE_{sh} оказывают число МЭБ N и плотность рабочего тока J. Уменьшение N на 10 и 20 % (с 10 до 9 и 8 МЭБ) повышает FE_{sh} приблизительно на 0,10 и 0,20 процентного пункта вследствие снижения суммарного напряжения батареи и сокращения числа жидкостных электрических связей между последовательно соединёнными элементами. Уменьшение J на 10 и 20 % снижает FE_{sh} приблизительно на 0,06 и 0,14 процентного пункта: при меньшем токе внешней цепи шунтирующие токи составляют большую долю суммарного заряда, проходящего через МЭБ. Увеличение плотности тока само по себе не означает повышения общей эффективности батареи, поскольку одновременно возрастают омические и поляризационные потери напряжения.

Среди параметров проточной части наиболее заметно на FE_{sh} влияют сопротивления прямых каналов. При одновременном уменьшении R_{pc} и R_{nc} на 10 и 20 % FE_{sh} снижается приблизительно на 0,05 и 0,13 процентного пункта соответственно. При раздельном варьировании влияние R_{pc} несколько выше, чем R_{nc} . Уменьшение

сопротивления заполненных электролитом каналов приводит к увеличению ШТ между ячейками. Изменение геометрии прямого канала дает сопоставимый эффект: при уменьшении L_c на 20 % FE_{sh} снижается примерно на 0,11 процентного пункта, а при уменьшении S_c на 20 % возрастает примерно на 0,10 процентного пункта. Эффекты изменения длины и сечения близки по величине, но имеют противоположное направление.

Изменение параметров магистралей влияет на FE_{sh} заметно слабее. Уменьшение R_{pm} и R_{nm} , по отдельности или одновременно, а также L_m приводит лишь к небольшому снижению FE_{sh} . При уменьшении d_m значение FE_{sh} несколько возрастает из-за увеличения электрического сопротивления магистрального участка. Малая чувствительность FE_{sh} к этим параметрам показывает, что основной вклад в сопротивление жидкостных шунтирующих путей в исследуемой конструкции вносят прямые каналы подвода электролита к МЭБ. Уменьшение сопротивления МЭБ R_{MEA} сказывается на FE_{sh} незначительно и отрицательно: R_{MEA} не входит непосредственно в шунтирующие ветви и влияет на паразитные токи лишь косвенно, через напряжения отдельных ячеек.

Таким образом, определяющими для фарадеевских потерь вследствие шунтирующих токов являются число МЭБ, плотность рабочего тока и характеристики прямых каналов – их длина, сечение и электрическое сопротивление; параметры магистралей и сопротивление отдельных МЭБ второстепенны. Это обосновывает преимущественную оптимизацию прямых каналов с учётом того, что уменьшение сечения или увеличение длины, подавляя шунтирующие токи, одновременно повышает гидравлическое сопротивление проточной части.

3.6 Заключение

В настоящей главе выполнена модификация модели расчёта шунтирующих токов в батарее МЭБ ВПРБ, направленная на более адекватное описание работы стека в ходе заряд-разрядного цикла. В отличие от базовой версии модели, в которой расчёт выполнялся для фиксированного значения SOC с постоянными

сопротивлениями жидкостных участков и одинаковым сопротивлением всех МЭБ, в модифицированной модели параметры батареи пересчитываются в пределах фактического рабочего SOC-окна. Это позволило учесть изменение равновесного напряжения МЭБ, различие удельных проводимостей положительного и отрицательного электролитов и их зависимость от SOC, а также индивидуальные сопротивления отдельных МЭБ и их изменение в ходе цикла.

Для параметризации модели использованы экспериментальные зависимости, характеризующие как электролиты, так и мембранно-электродные блоки. Показано, что проводимости положительного и отрицательного электролитов различаются во всём исследованном диапазоне SOC и возрастают при увеличении степени заряжения, вследствие чего сопротивления жидкостных путей не могут рассматриваться как постоянные величины, а положительный и отрицательный контуры при одинаковой геометрии имеют различные электрические сопротивления. Полное сопротивление МЭБ также заметно изменяется в ходе цикла, особенно в области низких SOC. Для описания реального десятиэлементного стека дополнительно использованы индивидуальные сопротивления каждого МЭБ, измеренные при $SOC = 0,5$, на основе которых в расчёт введён набор функций $R_{MEA,i}(SOC)$.

Для исследованной геометрии стека значения FE_{sh} , рассчитанные по базовой и модифицированной моделям, близки. При этом базовая модель характеризует одно фиксированное состояние электролита, а в модифицированной параметры пересчитываются в пределах рабочего диапазона SOC. В таком расчете учитываются различия положительного и отрицательного жидкостных контуров, а также зарядного и разрядного проходов. Расчет сопротивлений показал, что основной вклад в сопротивление жидкостных путей вносят подводящие каналы, сопротивление которых значительно превышает сопротивление участков магистралей.

С увеличением плотности рабочего тока относительная доля потерь заряда, связанных с ШТ, уменьшается. Одновременно с ростом тока возрастают поляризационные потери и напряжения отдельных МЭБ и стека, поэтому влияние плотности тока необходимо рассматривать с учетом этих ограничений.

Наиболее сильное изменение FE_{sh} при проведенном анализе чувствительности наблюдалось при варьировании числа МЭБ и плотности тока. Уменьшение числа ячеек повышало FE_{sh} , а уменьшение плотности тока снижало ее вследствие увеличения относительного вклада ШТ. Среди геометрических параметров наибольшее влияние оказывали длина и сечение прямых каналов. Снижение их электрического сопротивления приводило к увеличению ШТ и уменьшению FE_{sh} . Изменение параметров магистралей и сопротивления отдельных МЭБ влияло на рассчитанную эффективность значительно слабее.

Модифицированная модель учитывает изменение проводимости электролитов, сопротивлений МЭБ и рабочего диапазона SOC в ходе заряд-разрядного цикла. Для каждого состояния батареи параметры электрической схемы пересчитываются перед определением распределения ШТ. Результаты анализа чувствительности показывают, что среди параметров проточной части наибольшее влияние оказывают характеристики прямых каналов. Их геометрия далее рассматривается совместно с гидравлическими потерями в главе 5.

Глава 4. Многоэлементный стек ВПРБ: испытания и проверка модели шунтирующих токов

В главах 2 и 3 была сформирована расчетная модель ШТ и экспериментально определены параметры, используемые при ее расчете. Были получены зависимости равновесного напряжения, проводимости положительного и отрицательного электролитов и сопротивления МЭБ от SOC. В данной главе расчет сопоставляется с результатами испытаний изготовленной батареи из десяти МЭБ.

Вопросы гидравлических потерь и выбора геометрии проточной части рассматриваются далее в главе 5.

4.1 Расчёт и конструкция изготовленного многоэлементного стека

Разработка многоэлементного стека выполнялась с учётом двух взаимосвязанных ограничений. С одной стороны, увеличение числа последовательно соединённых МЭБ повышает рабочее напряжение батареи и делает экспериментальную проверку модели шунтирующих токов более показательной. С другой стороны, рост числа элементов увеличивает длину сжимаемого пакета, усложняет обеспечение равномерного механического контакта, повышает требования к герметичности и усиливает роль паразитных жидкостных связей между ячейками. В экспериментальных исследованиях шунтирующих токов также использовались лабораторные стеки с небольшим числом элементов; например, в работах [62, 65] исследовались батареи из пяти ячеек. При переходе к установкам промышленного масштаба конструктивные и системные аспекты организации многоэлементной батареи приобретают дополнительное значение [143]. Поэтому число элементов было ограничено десятью МЭБ, что обеспечивало достаточное суммарное напряжение стека при сохранении реализуемой в лабораторном масштабе конструкции.

Проектная мощность стека была выбрана на уровне 100 Вт. При предварительной оценке использовали связь между мощностью батареи, числом элементов, рабочей площадью единичного МЭБ и допустимой плотностью тока:

$$P_{\text{stack}} = N \cdot \bar{U}_{\text{cell}} \cdot j \cdot A, \quad (4.1)$$

где P_{stack} – мощность батареи; N – число МЭБ; $\bar{U}_{\text{cell}}$ – среднее рабочее напряжение одного МЭБ; j – плотность тока; A – рабочая площадь единичного МЭБ. Из выражения (4.1) следует, что при фиксированном числе элементов выбор площади МЭБ определяется одновременно требуемой мощностью и сопротивлением единичной ячейки, поскольку рост площади снижает плотность тока при заданном общем токе, но увеличивает габариты, объём электролита в ячейке и требования к равномерности распределения потока.

Для изготовленного стека была выбрана рабочая площадь одного МЭБ 40 см². Такой размер является промежуточным между малой лабораторной ячейкой, удобной для определения параметров модели, и более крупными проточными элементами, для которых возрастает роль распределения скорости и давления по активной площади. Выбор площади согласовывался с данными о сопротивлении МЭБ, полученными в независимых экспериментах и использованными в главе 3 при параметризации SOC-зависимой модели.

Отдельное внимание при проектировании уделялось геометрии проточной части. Как показано в литературе, тип и параметры проточного поля существенно влияют на распределение электролита по активной площади, условия массопереноса в пористом электроде, концентрационную поляризацию и перепад давления [93–95, 102, 103]. Поэтому конфигурацию распределительных каналов рамок-ограничителей выбирали не только по критерию малого перепада давления, но и по равномерности поступления электролита в пористый электрод. Методика оптимизации распределительных каналов, использованная в настоящей работе, приведена в разделе 2.2.

Схема проточного поля, использованного в изготовленном стеке, приведена на рисунке 4.1. Данная геометрия была выбрана по результатам расчёта, описанного в разделе 2.2, с учётом необходимости равномерной подачи электролита к активной площади МЭБ и ограничения гидравлического сопротивления проточного тракта. Конфигурация распределительных каналов включает подводящую и отводящую области, соединённые с системой распределительных каналов, через которые электролит поступает в пористый электрод и удаляется из него после

прохождения через рабочую зону. Такая конфигурация позволяет уменьшить локальные различия в скорости течения по площади электрода и тем самым снизить вероятность возникновения участков с недостаточным подводом реагентов.

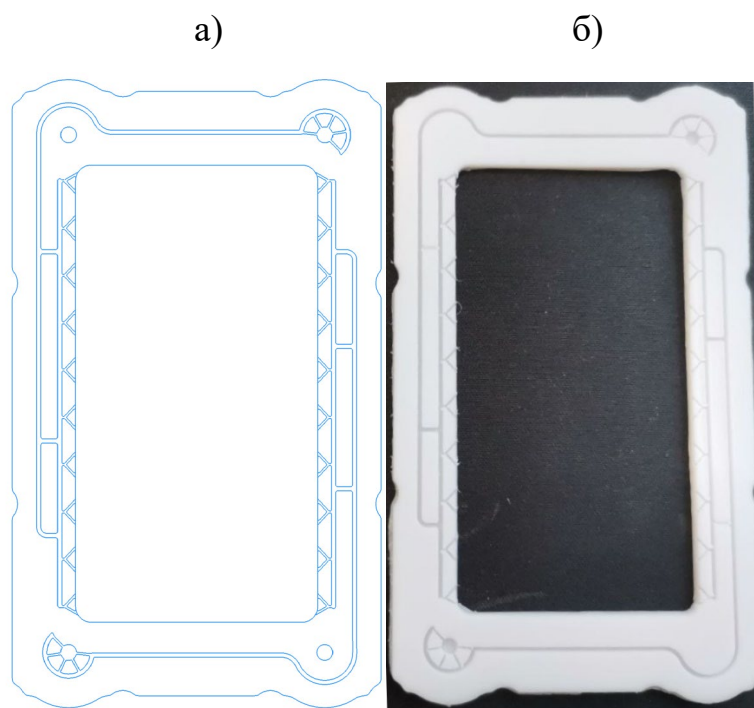


Рисунок 4.1 – (а) – Схема проточного поля рамки-ограничителя единичного МЭБ, использованной в составе батареи из десяти МЭБ. (б) – фотография рамки ограничителя с проточными полями из фторопласта

В расчёте проточного поля оценивали распределение давления и линейной скорости в подводящих каналах и электродном пространстве. Конфигурацию считали приемлемой при отсутствии выраженных застойных зон и при ограниченном отклонении скоростей на выходах распределительных ветвей. Финальный вариант расчётного распределения скорости и давления для повторяющегося элемента батареи приведён на рисунке 2.6.

Изготовленная батарея состояла из десяти последовательно соединённых МЭБ с параллельной гидравлической подачей положительного и отрицательного электролитов через общие магистрали и индивидуальные подводящие каналы к электродным пространствам.

Фотография изготовленной батареи из десяти МЭБ приведена на рисунке 4.2. Представленный экспериментальный образец был собран на основании описанных

выше расчётных и конструктивных решений и использован для проведения заряд-разрядных испытаний, измерения напряжений отдельных МЭБ, определения интегральных характеристик эффективности и проверки применимости расчётной модели шунтирующих токов к многоэлементному стеку ВПРБ.

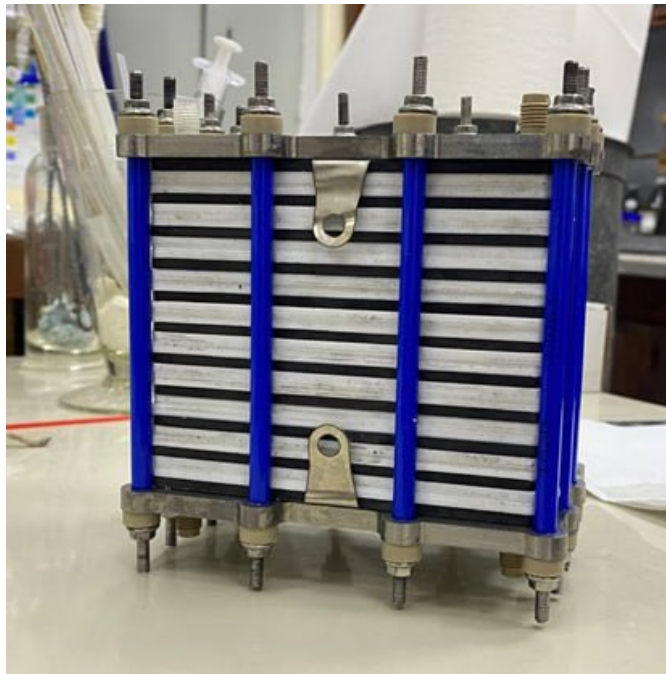


Рисунок 4.2 – Фотография изготовленной батареи ВПРБ из десяти МЭБ.

Таким образом, конструкция батареи из десяти МЭБ была выбрана как компромисс между необходимостью получить экспериментально измеримый эффект шунтирующих токов, требованием к механической и гидравлической реализуемости стека и ограничением гидравлических потерь в проточной части.

4.2 Заряд-разрядные испытания многоэлементной батареи

Заряд-разрядные испытания батареи из десяти МЭБ проводили в гальваностатическом режиме по методике, описанной в разделе 2.7. В качестве электролитов использовали сернокислый ванадиевый электролит с суммарной концентрацией ванадия 1,6 М и концентрацией сернокислотных остатков 4 М. Общий объём электролита составлял 1000 мл и был разделён на две равные порции по 500 мл для положительного и отрицательного контуров. Электролиты циркулировали через

батарею со скоростью 200-700 мл/мин, над электролитом в резервуарах поддерживали инертную атмосферу, а температура поддерживалась на уровне 25 ± 2 °С.

Заряд и разряд проводили токами 2–9 А, что соответствовало диапазону плотностей тока 50–225 мА/см². Переключение направления тока выполняли при достижении предельных напряжений батареи 10 и 16 В. Одновременно с напряжением всей батареи регистрировали напряжения отдельных МЭБ, что позволяло оценивать неодинаковость работы ячеек в составе стека.

4.2.1 Заряд-разрядные кривые батареи

Для оценки заряд-разрядных характеристик батареи из десяти МЭБ при каждой плотности тока проводили серию из десяти последовательных заряд-разрядных циклов. На рисунке 4.3 представлены заряд-разрядные кривые пятого цикла для плотностей тока 50, 100, 150 и 200 мА/см². По оси абсцисс отложена доля пропущенного заряда Q/Q_{tot} , где Q_{tot} – теоретическая ёмкость электролита, по оси ординат – напряжение батареи. Сплошные линии соответствуют заряду, пунктирные – разряду.

С увеличением плотности тока возрастает расхождение между зарядными и разрядными ветвями: напряжение батареи при заряде повышается, а при разряде снижается. Такой характер зависимостей соответствует увеличению суммарной поляризации батареи при росте токовой нагрузки. Кроме того, при переходе к большим плотностям тока уменьшается достижимая доля используемой ёмкости, что связано с более ранним достижением предельных напряжений заряда и разряда.

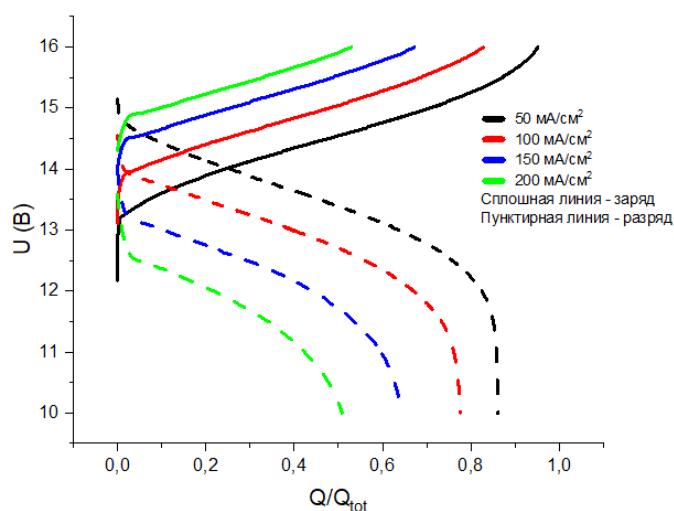


Рисунок 4.3 – Заряд-разрядные кривые пятого цикла батареи ВПРБ из десяти МЭБ при плотностях заряд-разрядного тока 50, 100, 150 и 200 мА/см². Сплошные линии соответствуют заряду, пунктирные – разряду.

Представленные зависимости имеют характерный для ВПРБ вид: в начале зарядного и разрядного полуциклов наблюдается скачкообразное изменение напряжения, связанное с изменением направления тока и соответствующей сменой знака поляризационных потерь. Далее напряжение изменяется более плавно по мере изменения состава электролитов и степени заряжения батареи. При всех исследованных плотностях тока зарядная ветвь располагается выше разрядной, что отражает наличие омических, активационных и концентрационных потерь в МЭБ и проточной части батареи.

При увеличении плотности тока от 50 до 200 мА/см² расхождение между зарядной и разрядной ветвями возрастает. Это указывает на увеличение суммарного сопротивления поляризации батареи при повышении токовой нагрузки. Одновременно уменьшается доступная доля ёмкости, поскольку предельные напряжения заряда и разряда достигаются при меньших значениях Q/Q_{tot} . С ростом плотности тока среднее напряжение разряда снижается, среднее напряжение заряда возрастает, а используемая доля ёмкости электролита уменьшается.

При максимальной исследованной плотности тока форма заряд-разрядных кривых сохраняется, резких нестабильных участков не наблюдается. По

полученным зависимостям не выявлено признаков нарушения циркуляции электролита, потери электрического контакта или выхода отдельных элементов из рабочего режима. Эти данные использовали для расчёта интегральных характеристик батареи и последующего сопоставления экспериментальной FE с расчетными потерями от ШТ.

4.2.2 Напряжения отдельных МЭБ в ходе циклирования

В ходе заряд-разрядного циклирования регистрировали напряжение каждого из десяти МЭБ. В отличие от полного напряжения батареи, которое представляет собой сумму напряжений всех элементов, такие данные позволяют проследить поведение каждого МЭБ отдельно и выявить возможные отклонения в его работе.

Для оценки характера изменения напряжений отдельных элементов без перегрузки рисунка индивидуальными кривыми напряжения МЭБ были усреднены по десяти ячейкам. На рисунке 4.4 приведены средние заряд-разрядные зависимости отдельных МЭБ для пятого цикла при плотности тока 150 мА/см^2 , а также диапазон разброса напряжений между ними. По оси абсцисс отложена доля пропущенного заряда Q/Q_{tot} , по оси ординат – напряжение отдельного МЭБ. Сплошная линия соответствует заряду, пунктирная – разряду; заштрихованная область показывает диапазон разброса значений напряжения отдельных МЭБ.

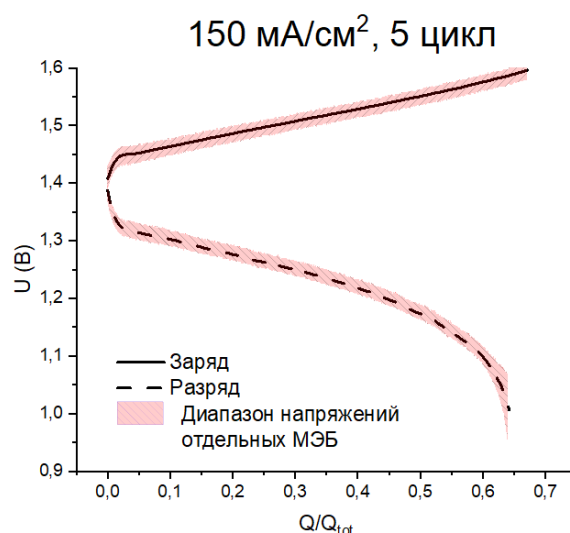


Рисунок 4.4 – Усреднённые заряд-разрядные кривые отдельных МЭБ батареи ВПРБ в пятом цикле при плотности заряд-разрядного тока 150 мА/см^2 . Сплошная линия соответствует заряду, пунктирная – разряду; заштрихованная область показывает диапазон разброса напряжений отдельных МЭБ.

Из рисунка 4.4 видно, что средние напряжения отдельных МЭБ изменяются согласованно с заряд-разрядными кривыми батареи в целом: в ходе заряда напряжение возрастает, а в ходе разряда снижается по мере изменения степени заряженности электролитов. Наличие заштрихованной области указывает на конечный разброс напряжений между отдельными МЭБ, однако его величина остаётся существенно меньше рабочего диапазона напряжений ячейки. Это свидетельствует о том, что элементы батареи работают в близких условиях и ни один из МЭБ не демонстрирует выраженного отклонения от общего характера циклирования.

Наиболее заметное расширение диапазона напряжений наблюдается в конце разрядного полуцикла, где напряжение ячеек становится более чувствительным к изменению состава электролитов и достижению нижнего предельного напряжения. Этот участок далее не следует рассматривать как признак локальной неисправности отдельного МЭБ, поскольку аналогичное изменение формы кривой наблюдается и на усреднённой зависимости. Для более наглядного сравнения элементов батареи при разных токовых нагрузках ниже были рассчитаны средние напряжения заряда и разряда каждого МЭБ.

Для количественного сопоставления работы отдельных элементов батареи были рассчитаны средние напряжения каждого МЭБ в зарядном и разрядном полуциклах. Усреднение проводили по данным пятого цикла отдельно для каждой плотности заряд-разрядного тока. Полученные значения приведены на рисунке 4.5.

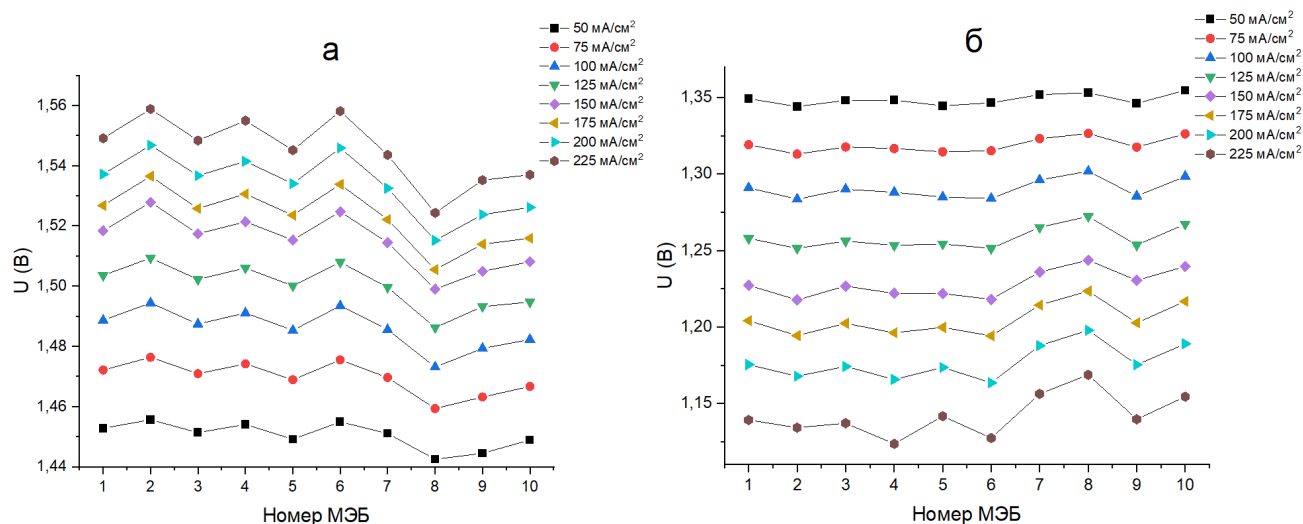


Рисунок 4.5 – Средние напряжения отдельных МЭБ батареи ВПРБ, рассчитанные по пятому циклу при различных плотностях заряд-разрядного тока: а – заряд; б – разряд.

С увеличением плотности тока средние напряжения МЭБ на заряде возрастают, а на разряде снижаются (рисунок 4.5). Аналогичная зависимость наблюдается для полного напряжения батареи и связана с увеличением поляризационных потерь. При этом взаимное расположение значений для отдельных МЭБ при разных токах существенно не изменяется.

Различия средних напряжений отдельных МЭБ наблюдаются на заряде и разряде. Их возможными причинами являются различия сопротивлений ячеек, электрических контактов, степени сжатия пористых электродов и условий подвода электролита. Однако отсутствие резко выделяющегося элемента показывает, что все МЭБ работали в общем диапазоне напряжений батареи и не переходили в режим, который мог бы ограничивать работу всего стека.

Для проверки связи между разбросом напряжений отдельных элементов и их электрическими характеристиками было выполнено сопоставление

экспериментальных средних напряжений МЭБ с расчётными значениями, полученными с использованием индивидуальных сопротивлений R_{MEA} (по данным импедансметрии, раздел 3.4). Такое сопоставление проведено для пятого цикла при плотности заряд-разрядного тока 150 мА/см^2 , поскольку этот режим соответствует промежуточной токовой нагрузке и был использован выше для анализа формы заряд-разрядных кривых отдельных элементов.

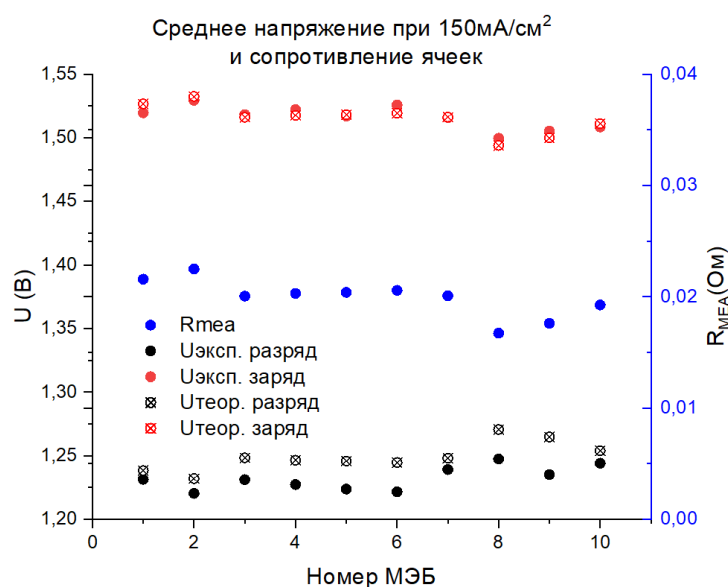


Рисунок 4.6 – Сопоставление экспериментальных и расчётных средних напряжений отдельных МЭБ батареи ВПРБ в пятом цикле при плотности заряд-разрядного тока 150 мА/см^2 . На правой оси приведены индивидуальные сопротивления R_{MEA} соответствующих МЭБ.

Из рисунка 4.6 видно, что расчётные значения средних напряжений в целом воспроизводят характер распределения экспериментальных данных по отдельным МЭБ. Для зарядного полуцикла элементы с большим сопротивлением характеризуются несколько более высоким напряжением, тогда как для разрядного полуцикла увеличение сопротивления соответствует снижению среднего напряжения. Такое распределение соответствует влиянию омической поляризации: при одинаковом токе увеличение сопротивления МЭБ приводит к большему отклонению его напряжения.

Индивидуальные значения $R_{МЕА}$ не полностью описывают экспериментальный разброс напряжений между ячейками. Дополнительные различия могут быть связаны с условиями подвода электролита и локальным изменением его состава в ходе цикла. При этом близкий характер расчетного и экспериментального распределений указывает на существенный вклад сопротивления МЭБ в различие рабочих напряжений ячеек.

4.2.3 Фарадеевская, вольтовая и энергетическая эффективность, а также коэффициент использования ёмкости

По заряд-разрядным данным определяли фарадеевскую FE , вольтовую VE и энергетическую EE эффективности, а также коэффициент использования ёмкости CU . Расчет проводили по выражениям, приведенным в разделе 2.7. Ниже рассматривается изменение этих характеристик с плотностью заряд-разрядного тока.

На рисунке 4.7 представлены зависимости FE , VE , EE и CU , рассчитанные по пятому циклу для каждой плотности тока. В рассматриваемом диапазоне токовых нагрузок FE возрастает приблизительно от 90,7 до 96,1 %. Такой характер зависимости соответствует уменьшению относительного вклада процессов саморазряда и паразитных токов при сокращении длительности зарядного и разрядного полуциклов. Поэтому экспериментальная зависимость $FE(j)$ представляет особый интерес для дальнейшего сопоставления с расчётом шунтирующих токов.

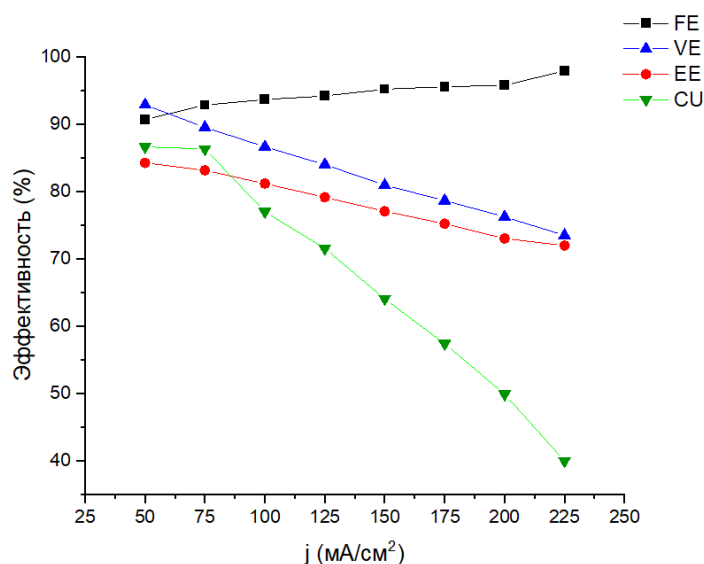


Рисунок 4.7 – Зависимости фарадеевской эффективности FE, вольтовой эффективности VE, энергетической эффективности EE и коэффициента использования ёмкости электролита CU батареи ВПРБ из десяти МЭБ от плотности заряд-разрядного тока. Значения рассчитаны по пятому циклу для каждой плотности тока.

В отличие от FE, вольтовая эффективность VE закономерно снижается с ростом плотности тока. При увеличении токовой нагрузки возрастают омические и поляризационные потери. Среднее напряжение заряда при этом повышается, а разряда снижается, поэтому VE уменьшается. Рост FE не компенсирует увеличение потерь напряжения, и значение EE также снижается с повышением плотности тока.

Наиболее выражено с током изменяется CU. С ростом плотности тока предельные напряжения заряда и разряда достигаются раньше, поэтому используемая доля ёмкости электролита уменьшается. Причиной является увеличение поляризационных потерь батареи, а не изменение количества электроактивного вещества. В исследованном диапазоне повышение плотности тока сопровождается ростом FE и одновременным снижением VE, EE и CU (рисунок 4.7).

4.3 Сопоставление экспериментальной и расчетной фарадеевской эффективности

Одной из задач испытаний батареи из десяти МЭБ являлась проверка применимости разработанной модели шунтирующих токов к количественному описанию

экспериментально наблюдаемых потерь заряда. Расчётные подходы к определению шунтирующих токов и оценке их влияния на эффективность ВПРБ развиты в работах [14, 59, 60, 66], а сопоставление расчётных и экспериментальных характеристик многоэлементных батарей выполнено в работах [62, 65]; параметрическому анализу и оптимизации потерь, обусловленных шунтирующими токами, посвящены работы [76, 77]. Для этого экспериментальные значения фарадеевской эффективности FE_{exp} , полученные по результатам заряд-разрядных испытаний, сопоставляли с расчётной величиной FE_{sh} . Величина FE_{sh} характеризует фарадеевскую эффективность, ожидаемую в случае, если потери заряда в батарее обусловлены только шунтирующими токами. Расчёт выполняли по модели, описанной в главах 2 и 3, с использованием геометрических параметров изготовленной батареи, сопротивлений жидкостных участков проточной части, а также SOC-зависимых значений проводимости положительного и отрицательного электролитов и сопротивления МЭБ.

На рисунке 4.8 представлены зависимости экспериментальной фарадеевской эффективности FE_{exp} , расчётной фарадеевской эффективности FE_{sh} , учитывающей только шунтирующие токи, и скорректированной расчётной эффективности FE_{sh+sd} , дополнительно учитывающей эффективный ток саморазряда, от плотности заряд-разрядного тока j .

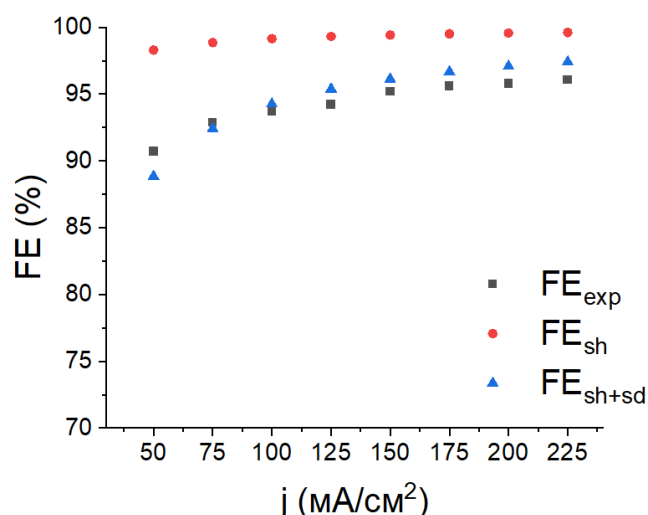


Рисунок 4.8 – Сопоставление экспериментальной фарадеевской эффективности FE_{exp} батареи ВПРБ из десяти МЭБ с расчётной эффективностью FE_{sh} , учитывающей потери за счёт шунтирующих токов, и расчётной эффективностью FE_{sh+sd} , дополнительно учитывающей эффективный ток саморазряда

При увеличении плотности тока от 50 до 225 мА/см² величина FE_{sh} возрастает от 98,3 до 99,6 %, тогда как FE_{exp} увеличивается от 90,7 до 96,1 %. Повышение фарадеевской эффективности связано с сокращением продолжительности зарядного и разрядного полуциклов, вследствие чего уменьшается относительная доля заряда, расходуемого за счёт шунтирующих токов и процессов саморазряда.

Во всём исследованном диапазоне FE_{sh} превышает FE_{exp} . Следовательно, экспериментальное снижение фарадеевской эффективности не может быть объяснено только шунтирующими токами. Рассчитанные потери, обусловленные шунтирующими токами, уменьшаются от 1,7 до 0,4 процентного пункта, тогда как разность между FE_{sh} и FE_{exp} составляет от 7,6 до 3,6 процентного пункта. Таким образом, шунтирующие токи дают сравнительно небольшой вклад в общие фарадеевские потери исследованной батареи.

Остаточное расхождение между расчётом и экспериментом связано с процессами, не включёнными в эквивалентно-схемную модель. Основным из них для ВПРБ является кроссовер соединений ванадия через мембрану, приводящий к изменению зарядового и концентрационного баланса электролитов и снижению доступной ёмкости [55, 57, 84–90]. Влияние свойств и селективности мембраны на перенос ионов ванадия и фарадеевскую эффективность показано, в частности, в работе [144]. Вместе с тем остаточные потери могут также включать химический саморазряд, побочные электродные процессы и изменение баланса объёмов и состава электролитов [69, 145, 146].

Для количественной характеристики остаточных потерь использовали эффективную плотность тока саморазряда j_{sd} . Такой параметр позволяет представить совокупное расходование заряда, не связанное с прохождением полезного тока через внешнюю цепь, в виде эквивалентного тока. Аналогичный подход применён в работе [136], а возможность использования плотности тока саморазряда в качестве интегральной характеристики потерь в проточных элементах рассмотрена в работе [147].

При одинаковых по абсолютной величине плотностях зарядного и разрядного токов фарадеевскую эффективность с учётом шунтирующих токов и дополнительного саморазряда рассчитывали по выражению

$$FE_{sh+sd}(j) = FE_{sh}(j) \cdot \frac{j-j_{sd}}{j+j_{sd}}, \quad (4.2)$$

где FE_{sh+sd} – расчётная фарадеевская эффективность с учётом шунтирующих токов и дополнительного саморазряда; FE_{sh} – фарадеевская эффективность, рассчитанная с учётом только шунтирующих токов; j – плотность заряд-разрядного тока; j_{sd} – эффективная плотность тока саморазряда.

Выражение (4.2) основано на предположении, что эффективный ток саморазряда действует в течение обоих полуциклов и в рассматриваемом приближении не зависит от рабочего тока. В ходе заряда он уменьшает скорость накопления заряда от j до $j - j_{sd}$, а в ходе разряда увеличивает скорость расходования запасённой ёмкости до $j + j_{sd}$.

Для каждой экспериментальной точки величину $j_{sd,k}$ определяли преобразованием выражения (4.2):

$$j_{sd,k} = j_k \cdot \frac{FE_{sh,k} - FE_{exp,k}}{FE_{sh,k} + FE_{exp,k}}, \quad (4.3)$$

где $j_{sd,k}$ – эффективная плотность тока саморазряда для k -й экспериментальной точки; j_k – соответствующая плотность заряд-разрядного тока; $FE_{sh,k}$ и $FE_{exp,k}$ – расчётная и экспериментальная фарадеевская эффективность соответственно. При расчёте по выражениям (4.2) и (4.3) значения фарадеевской эффективности выражали в долях единицы.

Полученные $j_{sd,k}$ возрастают от 2,01 мА/см² при 50 мА/см² до 4,08 мА/см² при 225 мА/см², а их среднее значение составляет $3,15 \pm 0,72$ мА/см² (среднее $\pm$ стандартное отклонение по восьми значениям плотности тока).

Для построения зависимости FE_{sh+sd} на рисунке 4.8 в выражение (4.2) подставляли среднее значение $j_{sd} = 3,15$ мА/см².

Учёт эффективного тока саморазряда уменьшает расхождение между расчётной и экспериментальной фарадеевской эффективностью, особенно в области средних и высоких плотностей тока. Однако полного совпадения зависимостей FE_{sh+sd}

и FE_{exp} во всём исследованном диапазоне не наблюдается. Расхождение имеет систематический характер: при малых плотностях тока $FE_{\text{sh+sd}}$ занижает эффективность, а при больших – завышает её, поскольку фактическое значение $j_{\text{sd},k}$ возрастает с ростом j , тогда как в расчёте использовано его среднее значение. Это указывает на ограниченность приближения, в котором совокупность дополнительных потерь описывается одним постоянным значением j_{sd} .

Увеличение рассчитанных значений $j_{\text{sd},k}$ с ростом плотности рабочего тока не следует рассматривать как прямое свидетельство увеличения трансмембранного потока соединений ванадия. Полученная величина является эффективным параметром, определённым по интегральной фарадеевской эффективности, и может включать вклад нескольких процессов. Кроме того, интенсивность кроссовера и саморазряда может изменяться в течение цикла вследствие изменения SOC, концентрационных градиентов и состава электролитов у поверхности мембраны.

Для дополнительного анализа остаточного саморазряда была рассмотрена зависимость эффективной плотности тока саморазряда j_{sd} от рабочей плотности тока батареи j (рисунок 4.9). В исследованном диапазоне плотностей тока 50–225 мА/см² эта зависимость с достаточной точностью описывается линейным соотношением

$$j_{\text{sd}} = j_{\text{diff}} + \beta j, \quad (4.4)$$

где j_{diff} представляет собой токоне зависимую составляющую эффективного саморазряда, а βj – составляющую, возрастающую пропорционально рабочей плотности тока.

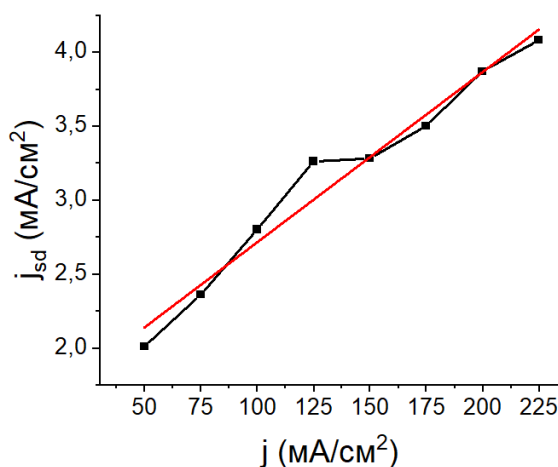


Рисунок 4.9 – Зависимость эффективной плотности тока саморазряда j_{sd} от рабочей плотности тока батареи j и её линейная аппроксимация

Линейная аппроксимация экспериментально-расчётных значений дала $j_{sd}=1,57+0,0115j$, при $R^2=0,97$.

Полученная зависимость позволяет условно разделить дополнительный саморазряд на токонезависимую и токозависимую составляющие. Свободный член линейной аппроксимации составляет $1,57 \text{ мА/см}^2$ и соответствует экстраполированному значению эффективной плотности тока саморазряда при нулевой рабочей плотности тока. В первом приближении эту составляющую можно связать преимущественно с диффузионным переносом электроактивных компонентов через мембрану. Полученное значение имеет тот же порядок величины, что и значения плотности тока саморазряда, определённые для единичных ВПРБ в работе [147]. В частности, при циклировании в диапазоне $20\text{--}100 \text{ мА/см}^2$ авторами получено среднее значение j_{sd} около $0,7 \text{ мА/см}^2$. Различие абсолютных значений может быть обусловлено составом электролита, характеристиками мембраны и диапазоном SOC. Существенная зависимость проницаемости Nafion по отношению к соединениям V(IV) от концентрации ванадия и серной кислоты показана в работе [90].

Коэффициент наклона полученной зависимости $\beta=0,0115$ характеризует токозависимую составляющую эффективного саморазряда и соответствует её увеличению примерно на $1,15 \%$ от приложенной плотности тока. По порядку величины этот коэффициент сопоставим с транспортными числами катионов ванадия в Nafion, экспериментально определёнными в работе [92]: около $0,02$ для V(II) и V(III) и около $0,002$ для V(IV) и V(V). Такое сопоставление согласуется с предположением о существенном вкладе миграционного переноса в токозависимую составляющую саморазряда. Вместе с тем коэффициент β не является транспортным числом отдельного иона и не может непосредственно с ним отождествляться, поскольку определяется по интегральной фарадеевской эффективности батареи.

Кроме того, токозависимую составляющую не следует связывать исключительно с миграцией. В работе [87] показано, что электрическое поле в мембране влияет на перенос соединений ванадия и наряду с миграцией может вызывать электроконвективный перенос; при этом электрическое поле существует даже в условиях разомкнутой цепи вследствие различия концентраций протонов по обе

стороны мембраны. Поэтому разделение зависимости $j_{sd}(j)$ на свободный член и линейную составляющую следует рассматривать как феноменологическую оценку преимущественно токонеzáвисимого и токозависимого вкладов в остаточный саморазряд.

Таким образом, сопоставление FE_{exp} и FE_{sh} позволило количественно выделить вклад шунтирующих токов в снижение фарадеевской эффективности батареи. В исследованном диапазоне плотностей тока соответствующие потери составляют 1,70 – 0,38 процентного пункта, тогда как основная часть фарадеевских потерь связана с дополнительным саморазрядом, преимущественно обусловленным кроссовером компонентов электролита. Эффективная плотность тока саморазряда составляет $3,15 \pm 0,72$ мА/см². Дополнительный анализ показал, что зависимость j_{sd} от рабочей плотности тока с удовлетворительной точностью описывается линейным соотношением $j_{sd}=1,57+0,0115j$ при $R^2=0,97$. Свободный член этой зависимости может быть преимущественно связан с токонеzáвисимым диффузионным переносом компонентов электролита, тогда как линейно возрастающая составляющая отражает вклад токозависимых процессов переноса, в том числе миграции ионов ванадия. Полученные значения по порядку величины согласуются с литературными оценками плотности тока саморазряда и числами переноса ионов ванадия в Nafion [92, 147]. Введение этой величины улучшает согласование расчёта с экспериментом, но не устраняет расхождение полностью, что подтверждает приближённый характер разделения потерь по данным интегральной фарадеевской эффективности.

4.4 Заключение

В данной главе был рассмотрен переход от расчётного описания батареи ВПРБ к экспериментальной проверке модели шунтирующих токов на изготовленном многоэлементном стеке. Батарея из десяти МЭБ была собрана с учетом расчетов и конструктивных решений, приведенных в предыдущих главах. При проектировании учитывали электрические параметры проточной части, определяющие ШТ, и геометрию подвода электролита к активной площади ячеек. Геометрию

проточного поля выбирали с учетом равномерности распределения электролита и гидравлического сопротивления.

Батарею испытывали при различных плотностях заряд-разрядного тока. Для каждого режима проводили десять последовательных циклов, а для сравнения использовали данные пятого цикла. С ростом плотности тока напряжение заряда увеличивалось, а напряжение разряда уменьшалось. Одновременно сокращалась используемая доля ёмкости электролита, поскольку предельные напряжения достигались раньше.

Отдельно анализировали напряжения десяти МЭБ. По усредненным заряд-разрядным кривым и диапазону разброса не выявлено элементов с резкими отклонениями от общего режима работы батареи. Сопоставление средних напряжений с индивидуальными RMEA показало связь между сопротивлением ячейки и ее рабочим напряжением. Оставшиеся различия могут быть связаны с электрическим контактом, степенью сжатия пористых электродов и локальными условиями подвода электролита.

По результатам циклирования рассчитывали FE, VE, EE и CU. При увеличении плотности тока FE возрастала, поскольку относительная доля потерь на саморазряд и ШТ уменьшалась при сокращении длительности цикла. Значения VE, EE и CU, напротив, снижались с ростом токовой нагрузки вследствие увеличения омических и поляризационных потерь.

Во всем исследованном диапазоне FE_{sh} была выше FE_{exp} . Потери, рассчитанные для ШТ, составляли 1,70–0,38 %, тогда как остаточная составляющая достигала 7,60–3,55 %. Полученные результаты позволяют отдельно оценить шунтирующую составляющую потерь. Большая часть экспериментально наблюдаемых потерь связана с процессами, которые не входят в эквивалентно-схемную модель.

Остаточные потери характеризовали эффективной плотностью тока саморазряда j_{sd} . Для исследованных режимов j_{sd} изменялась от 2,01 до 4,08 мА/см², среднее значение составило $3,15 \pm 0,72$ мА/см². В диапазоне плотностей тока 50–225 мА/см² полученные значения описывались зависимостью $j_{sd} = 1,57 + 0,0115j$ при $R^2 = 0,97$. Свободный член этой зависимости может быть связан преимущественно с

токонезависимым переносом компонентов электролита через мембрану. Коэффициент при j характеризует токозависимую часть потерь, включающую в том числе миграционный перенос ионов ванадия. Учет j_{sd} уменьшает расхождение между расчетной и экспериментальной FE, но полностью его не устраняет. Поэтому j_{sd} рассматривается как эффективный параметр суммарных дополнительных потерь, включающих кроссовер, химический саморазряд, побочные электродные процессы и возможное нарушение баланса электролитов.

Испытания батареи из десяти МЭБ показали применимость модели для расчета шунтирующей составляющей потерь заряда. Для заданной геометрии FE_{sh} представляет верхнюю расчетную оценку фарадеевской эффективности при отсутствии дополнительных механизмов саморазряда. Сопоставление расчета с экспериментом позволило отдельно оценить остаточные потери и перейти к совместному анализу ШТ и гидравлических потерь при выборе геометрии проточной части.

Глава 5. Гидродинамическая оптимизация проточной части и совместный расчёт электрогидравлических потерь

В главах 2–4 разработана и параметризована модель ШТ и проведена ее проверка на десятиэлементном стеке ВПРБ. Далее рассматривается обратная задача, состоящая в выборе геометрии проточной части с учетом потерь от ШТ и энергозатрат на циркуляцию электролита.

Для этого расчет ШТ объединяли с расчетом гидравлических потерь. В качестве изменяемого элемента выбран прямой участок подвода электролита к электродному пространству. Его длина и площадь сечения одновременно определяют электрическое сопротивление заполненного электролитом канала и его гидравлическое сопротивление.

5.1 Упрощённый расчёт перепада давления на единичном МЭБ и многоэлементной батарее

В разделе 5.1 приведен расчет перепада давления между входом и выходом контура циркуляции электролита. Эта величина определяет уровень энергозатрат на подачу электроактивных компонентов в зону электродных реакций, и используется далее при оптимизации. Сначала показано разбиение проточной части единичного полуэлемента на расчётные участки и выделен оптимизируемый прямой участок. Затем рассмотрен расчёт перепада давления полуэлемента и структура гидравлических потерь. После этого описан переход от единичного МЭБ к стеку с несколькими схемами течения электролита через общие магистрали.

5.1.1 Разбиение проточной области полуэлемента и выбор расчётного подхода

Для проведения совместного электрогидравлического расчёта полная геометрия проточной части была предварительно представлена в виде набора расчётных участков, различающихся по выполняемой функции и по характеру вносимых потерь. Общая конструкция проточного поля и подход к расчёту распределения

давления и скорости в повторяющемся полуэлементе были рассмотрены ранее в разделе 2.2, а использование этой геометрии в составе изготовленного многоэлементного стека – в разделе 4.1. В настоящей главе указанная геометрия рассматривается уже не как фиксированный конструктивный элемент, а как основа для выделения участка, параметры которого могут быть изменены при совместной оптимизации шунтирующих токов и гидравлических потерь.

Расчетные участки различаются по выполняемой функции и характеру вносимых потерь. Входная и распределительная части обеспечивают подвод и перераспределение электролита, тогда как параметры прямого участка одновременно определяют электрическое и гидравлическое сопротивления канала.

Схема разбиения приведена на рисунке 5.1. В прямом участке объемный расход по длине остается постоянным. На этот участок приходится основная часть перепада давления. Распределительный участок обеспечивает подачу электролита к отдельным входам электродного пространства.

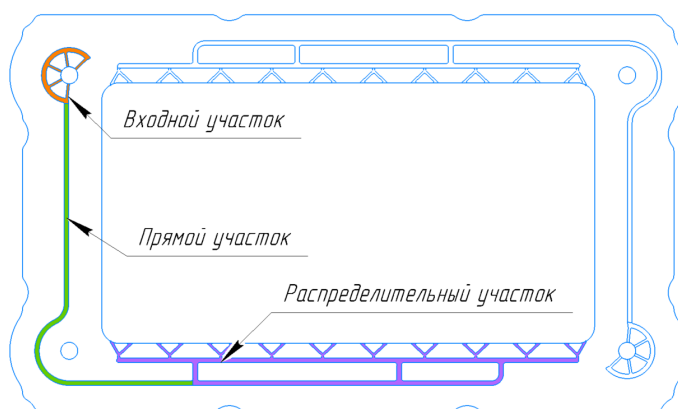


Рисунок 5.1 – Разбиение проточной части единичного полуэлемента на расчётные участки: входной участок, прямой участок и распределительный участок.

Для прямого участка расход электролита по длине принимали постоянным, поскольку разветвления и слияния потока отсутствуют. Перепад давления рассчитывали аналитически для канала заданного поперечного сечения. Такое описание непосредственно связывает длину и площадь сечения участка с его гидравлическим и электрическим сопротивлениями.

Во входном и распределительном участках расход и направление потока изменяются, а локальные скорости различаются. Поэтому эти области представляли совокупностью элементарных участков. Для каждого из них отдельно учитывали линейные и локальные потери, а также перераспределение расхода между ветвями.

Прямой участок рассматривали как варьируемый элемент, для которого возможно непосредственное аналитическое описание. Входной и распределительный участки фиксировали, а их вклад в перепад давления рассчитывали с учетом внутреннего разбиения и распределения потока.

5.1.2 Расчёт перепада давления на полуэлементе

После разбиения проточной части определяли вклад каждого участка в общий перепад давления полуэлемента. Полный перепад представляли суммой линейных потерь в каналах, локальных потерь на участках изменения геометрии потока и потерь в пористом электроде. Геометрия проточной части и расход электролита принимались согласно расчётной постановке, описанной в разделе 2.2, однако сам перепад давления в настоящей главе рассчитывался аналитически по отдельным элементам проточного тракта. Собственно, разбиение канала на участки, один из которых ответственен за эффективное распределение потока реагентов в электродное пространство, а второй отвечает за уровень гидравлического и электрического сопротивления при заданной величине расхода, и позволяет разделить общую оптимизационную задачу на две независимые: в отношении поля скоростей течения электролита и величины перепада давления, которая обеспечивает необходимый поток окислителя/восстановителя.

При расчёте общий перепад давления на полуэлементе представляли в виде суммы трёх составляющих:

$$\Delta p_{1/2} = \Delta p_{\text{lin}} + \Delta p_{\text{loc}} + \Delta p_{\text{el}}, \quad (5.1)$$

где $\Delta p_{1/2}$ – перепад давления в полуэлементе; Δp_{lin} – суммарный вклад линейных потерь в каналах; Δp_{loc} – вклад локальных сопротивлений; Δp_{el} – перепад давления в пористом электроде. Такое разделение использовано потому, что

физическая природа потерь в открытых каналах, в местах изменения геометрии потока и в пористой среде различна.

Линейные потери соответствуют падению давления при течении электролита вдоль протяжённого канального участка и обусловлены вязким трением жидкости о стенки. Для i -го участка их рассчитывали по уравнению Дарси–Вейсбаха [63, 76]:

$$\Delta p_{\text{lin},i} = f_{D,i} \cdot \frac{L_i}{D_{h,i}} \cdot \frac{\rho v_i^2}{2}, \quad (5.2)$$

где $\Delta p_{\text{lin},i}$ – линейный перепад давления на i -м участке; $f_{D,i}$ – коэффициент гидродинамического трения Дарси для i -го участка; L_i – длина участка; $D_{h,i}$ – гидравлический диаметр; ρ – плотность электролита; v_i – средняя скорость потока в данном сечении. Скорость определяли из расхода и площади сечения:

$$v_i = \frac{Q_i}{S_i}, \quad (5.3)$$

где Q_i – объёмный расход электролита через i -й участок; S_i – площадь поперечного сечения i -го участка; v_i – средняя скорость потока на этом участке.

Для прямоугольного канала гидравлический диаметр определяли по выражению (5.4):

$$D_{h,i} = \frac{2w_i h_i}{w_i + h_i}, \quad (5.4)$$

где w_i – ширина канала; h_i – высота канала; i – номер расчётного участка.

Режим течения оценивали по числу Рейнольдса:

$$Re_i = \frac{\rho v_i D_{h,i}}{\mu}, \quad (5.5)$$

где Re_i – число Рейнольдса для i -го участка; ρ – плотность электролита; v_i – средняя скорость потока; μ – динамическая вязкость электролита. В рассматриваемом диапазоне расходов течение в каналах относилось к ламинарной области, поэтому коэффициент трения задавали в виде

$$f_{D,i} = \frac{C_i}{Re_i}, \quad (5.6)$$

где C_i – коэффициент, учитывающий форму поперечного сечения i -го канала.

Для прямоугольного сечения коэффициент C_i зависит от отношения сторон канала. В расчёте использовали аппроксимацию, приведённую для прямоугольных каналов в работе [63]:

$$C_i = 55,5 + 40,9 \cdot 0,03^{\frac{h_i}{w_i}}. \quad (5.7)$$

Такой расчёт использовали для канальных фрагментов, в которых расход можно считать заданным (т.е. неразветвленных). Для прямого участка это условие выполняется непосредственно, поэтому его вклад определяли как вклад одного протяжённого канала с заданными L_C и S_C . Для входного и распределительного участков те же выражения применяли не ко всей области целиком, а к отдельным элементарным фрагментам, выделенным при разбиении геометрии.

Локальные потери, возникающие на входах, поворотах, расширениях, сужениях и врезках, рассчитывали по известному выражению для местных сопротивлений [63]:

$$\Delta p_{loc,i} = K_i \cdot \frac{\rho v_i^2}{2}, \quad (5.8)$$

где $\Delta p_{loc,i}$ – перепад давления на i -м локальном сопротивлении; K_i – коэффициент местного сопротивления соответствующего элемента; ρ – плотность электролита; v_i – средняя скорость потока в сечении данного элемента. Суммарный вклад локальных потерь определяли сложением вкладов всех таких элементов.

Перепад давления в пористом электроде рассчитывали по закону Дарси, поскольку в этом случае поток проходит не по открытому каналу, а через пористую структуру углеродного материала. Для электрода использовали выражение [63]:

$$\Delta p_{el} = \frac{\mu}{K_{el}} \cdot \frac{L_{el}}{W_{el}H_{el}} \cdot Q_{el}, \quad (5.9)$$

где K_{el} – проницаемость пористого электрода; L_{el} – длина электрода вдоль направления течения; W_{el} – ширина электрода; H_{el} – толщина электрода; Q_{el} – объёмный расход через электрод.

Для входного и распределительного участков прямой расчёт как для одиночного канала с постоянным расходом не использовали. Эти области имеют разветвлённую геометрию: поток в них делится между отдельными ветвями, затем частично объединяется, проходит через повороты, сужения, расширения и локальные элементы подвода к электродному пространству. Поэтому для таких участков был применён расчёт по эквивалентной одномерной гидравлической сети [63, 76, 96].

В рамках этого подхода сложный участок представляли в виде системы узлов и ветвей. Узлами считали точки соединения элементарных каналов, места разветвления и слияния потоков, а также входы в отдельные секции электродного пространства. Ветвями считали элементарные участки, для которых можно задать длину, поперечное сечение, локальный расход и набор гидравлических сопротивлений. Для каждой ветви рассчитывали линейную составляющую перепада давления, связанную с вязким трением на протяжённом участке, и локальную составляющую, связанную с изменением направления или площади потока.

Связь между перепадом давления и расходом для отдельной ветви записывали в обобщённом виде:

$$\Delta p_i = a_i Q_i + b_i Q_i |Q_i|, \quad (5.10)$$

Здесь Δp_i – перепад давления на i -й ветви; Q_i – расход электролита через i -ю ветвь; a_i – коэффициент линейного гидравлического сопротивления, определяемый вязким трением в канале; b_i – коэффициент квадратичного сопротивления, соответствующий локальным потерям; i – номер ветви гидравлической сети.

Линейный член $a_i Q_i$ использовали для описания вязкого течения в протяжённых каналах и пористых элементах в ламинарной области. Квадратичный член $b_i Q_i |Q_i|$ учитывал местные сопротивления, возникающие на входах, поворотах, сужениях, расширениях, разветвлениях и выходах. Использование произведения $Q_i |Q_i|$ позволяет сохранить знак перепада давления при возможном изменении направления расхода в ветви.

Расходы в ветвях находили из условий баланса вещества в каждом узле гидравлической сети:

$$\sum_i Q_i = 0. \quad (5.11)$$

Здесь суммирование выполняется по всем ветвям, входящим в данный узел и выходящим из него, с учётом выбранного знака расхода. Это условие означает, что в стационарном режиме сумма притоков и оттоков в каждом внутреннем узле равна нулю.

Дополнительно для ветвей, соединяющих одни и те же узлы, выполнялось условие единого перепада давления между этими узлами. Иными словами,

давление в каждом узле является общей величиной для всех присоединённых к нему ветвей, а перепад давления на ветви определяется разностью давлений в начальном и конечном узлах:

$$\Delta p_i = p_m - p_n, \quad (5.12)$$

Здесь p_m и p_n – давления в начальном и конечном узлах i -й ветви соответственно. Совместное решение уравнений для ветвей и узлов даёт распределение расходов по элементарным каналам сложного участка.

После определения расходов и перепадов давления в отдельных ветвях вклад сложной области приводили к эквивалентному перепаду давления по гидравлической мощности:

$$\Delta p_{\text{ЭКВ}} = \frac{\sum_i |Q_i \Delta p_i|}{Q_{\text{ВХ}}}. \quad (5.13)$$

Здесь $\Delta p_{\text{ЭКВ}}$ – эквивалентный перепад давления для рассматриваемой области; $Q_{\text{ВХ}}$ – суммарный расход на входе в область. Такое приведение необходимо, поскольку для параллельных ветвей нельзя арифметически складывать перепады давления: отдельные ветви имеют общие узлы, но через них проходят разные расходы. В выбранной форме сохраняется энергетический смысл расчёта, так как произведение $\Delta p_{\text{ЭКВ}} Q_{\text{ВХ}}$ соответствует суммарной гидравлической мощности, затраченной на течение через все ветви данной области.

Таким образом, прямой участок рассчитывали как одиночный канал с постоянным расходом, тогда как входной и распределительный участки рассчитывали как эквивалентные гидравлические сети. Это позволило использовать простые аналитические выражения для элементарных ветвей, но при этом учесть перераспределение потока внутри участков сложной формы.

На выходе расчёта для каждого заданного расхода получали значение полного перепада давления на полуэлементе. Для оценки применимости принятого описания эти значения были сопоставлены с результатами численного моделирования в SolidWorks Flow Simulation, основанного на интегрировании системы уравнений Навье-Стокса на трехмерной сетке, аппроксимирующей реальную геометрию канала рис. 5.1 в целом. Сравнение проводили для тех же значений плотности и вязкости электролита, которые использовались в разделе 2.2, а именно для

усреднённых значений, рассчитанных по данным статьи [119] для двух полуэлектродов. Такое допущение было принято на данном этапе с целью упрощения сопоставления аналитического расчёта с CFD-моделью. При этом в последующих расчётах, связанных с совместным анализом шунтирующих токов и гидравлических потерь, в модели уже использовали отдельные значения плотности и вязкости для каждого полупространства, также взятые из той же работы. Результаты сравнения расчётного перепада давления с данными SolidWorks Flow Simulation представлены на рисунке 5.2.

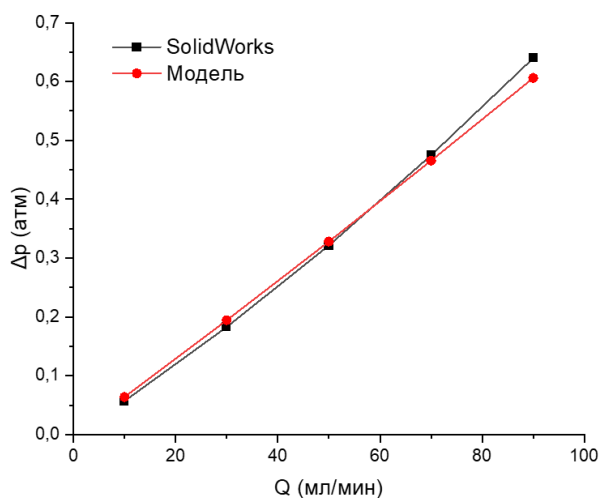


Рисунок 5.2 – Сопоставление перепада давления на полуэлементе, рассчитанного по модели, с результатами численного моделирования в SolidWorks Flow Simulation при различных расходах электролита.

Сопоставление с численным расчётом показало, что предложенная модель разбиения и вычисления по аналитическим формулам воспроизводит зависимость перепада давления от расхода в рассматриваемом диапазоне с достаточной точностью для последующего оптимизационного расчёта. Однако само значение полного перепада давления не позволяет определить, какие элементы проточной части вносят основной вклад в гидравлическое сопротивление полуэлемента. Для этого рассчитанный перепад давления был дополнительно разложен на составляющие, соответствующие линейным потерям в канальных участках, локальным сопротивлениям и сопротивлению пористого электрода. Такое разложение необходимо для выбора участка, изменение геометрии которого наиболее существенно влияет на

гидравлические потери и одновременно может быть использовано при оптимизации шунтирующих токов. Структура рассчитанных гидравлических потерь приведена на рисунке 5.3.

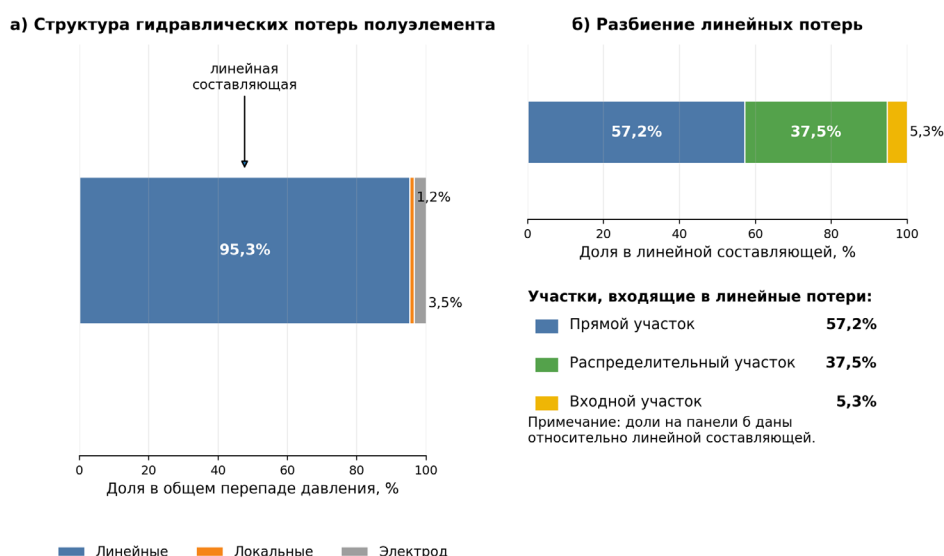


Рисунок 5.3 – Структура гидравлических потерь полуэлемента: а – вклады линейных, локальных потерь и сопротивления пористого электрода в общий перепад давления; б – разбиение линейной составляющей на входной, прямой и распределительный участки.

Из рисунка 5.3 следует, что основной вклад в перепад давления полуэлемента вносит линейная составляющая, связанная с течением электролита в протяжённых канальных участках. Локальные сопротивления и пористый электрод вносят значительно меньший вклад, поэтому при выбранной геометрии гидравлическое сопротивление полуэлемента определяется преимущественно канальными участками.

Внутри линейной составляющей наибольший вклад приходится на прямой участок. Этот же участок входит в электрическую цепь ШТ. Поэтому изменение его длины и поперечного сечения одновременно изменяет сопротивление жидкостного пути для ШТ и перепад давления, от которого зависит мощность прокачки электролита.

Для выбора участка, геометрию которого следует варьировать, гидравлического анализа недостаточно. Заполненные электролитом каналы одновременно

образуют проводящие пути для ШТ, поэтому необходимо определить вклад отдельных участков в их суммарное электрическое сопротивление. Соответствующее разбиение сопротивлений положительного и отрицательного каналов представлено на рисунке 5.4.

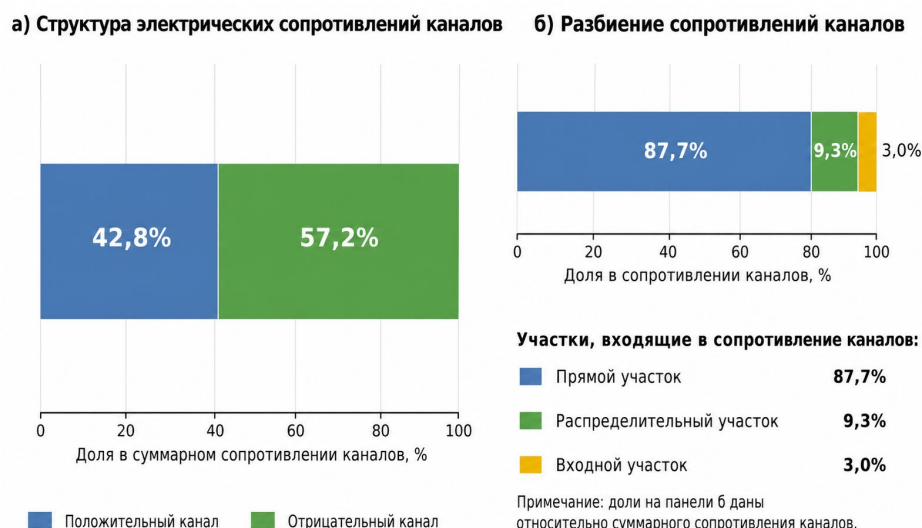


Рисунок 5.4 – Структура электрических сопротивлений подводящих каналов батареи: а – вклад положительного и отрицательного каналов в суммарное сопротивление каналов; б – разбиение суммарного сопротивления каналов по отдельным участкам проточной части.

Для обоснования выбора геометрического параметра, подлежащего дальнейшей оптимизации, на рисунке 5.4 представлено разбиение электрических сопротивлений подводящих каналов батареи. Из рисунка 5.4а следует, что суммарное сопротивление каналов складывается из вкладов положительного и отрицательного контуров, причём их доли составляют 42,8 и 57,2 % соответственно. Более существенным для постановки задачи оптимизации является, однако, разбиение сопротивления по отдельным участкам канала, представленное на рисунке 5.4б.

Видно, что основная часть суммарного сопротивления каналов приходится на прямой участок, вклад которого составляет 87,7 %. Для распределительного и входного участков соответствующие доли значительно меньше и составляют 9,3 и 3,0 %. Следовательно, именно геометрия прямого участка в наибольшей степени

определяет электрическое сопротивление жидкостного пути, а значит, и величину шунтирующих токов, связанных с проводимостью электролита в каналах.

Совместное рассмотрение результатов гидравлического анализа, представленных на рисунке 5.3, и структуры электрических сопротивлений, показанной на рисунке 5.4, позволяет выделить прямой участок как основной объект дальнейшей оптимизации. Изменение его длины и площади поперечного сечения одновременно влияет на электрическое сопротивление канала и гидравлические потери: увеличение отношения длины к площади сечения способствует снижению шунтирующих токов, но сопровождается ростом сопротивления течению и энергозатрат на циркуляцию электролита. Поэтому выбор геометрии прямого участка далее проводили не по одному из этих показателей, а по совокупности электрических и гидравлических потерь.

5.1.3 Расчёт перепада давления и мощности прокачки для многоэлементного стека

При переходе от единичного полуэлемента к многоэлементному стеку каждый МЭБ рассматривали как параллельную гидродинамическую ветвь, соединённую с общей подающей и отводящей магистралями. Такое сетевое представление стека соответствует подходам, применяемым при расчёте распределения потоков и перепада давления в проточной части ПРБ [20, 80, 148, 149], а также при анализе жидкостной топологии одно- и многостековых систем [61, 65, 76, 78, 79]. Давления в точках врезки отдельных ячеек определяли из системы уравнений баланса расходов в узлах гидравлической сети. Гидравлические характеристики отдельных ветвей задавали с использованием приведённых в разделе 5.1.2 соотношений для линейных и локальных потерь и перепада давления в пористом электроде. Сопротивление ветви МЭБ пересчитывали итерационно, поскольку локальные потери содержат квадратичную составляющую по расходу.

В расчёте учитывались три схемы организации течения электролита, показанные на рисунке 5.5: U-образная, Z-образная и двусторонняя схема. В U-образной схеме вход и выход электролита расположены с одной стороны стека, вследствие

чего потоки в подающей и отводящей магистралях направлены противоположно относительно порядка подключения ячеек. В Z-образной схеме вход и выход расположены с противоположных сторон. Третья схема соответствует двустороннему подводу электролита к подающей магистрали и двустороннему отводу из обратной магистрали; она была введена для оценки возможности уменьшения неравномерности расходов между ячейками [61, 64, 65, 76, 78–80, 150].

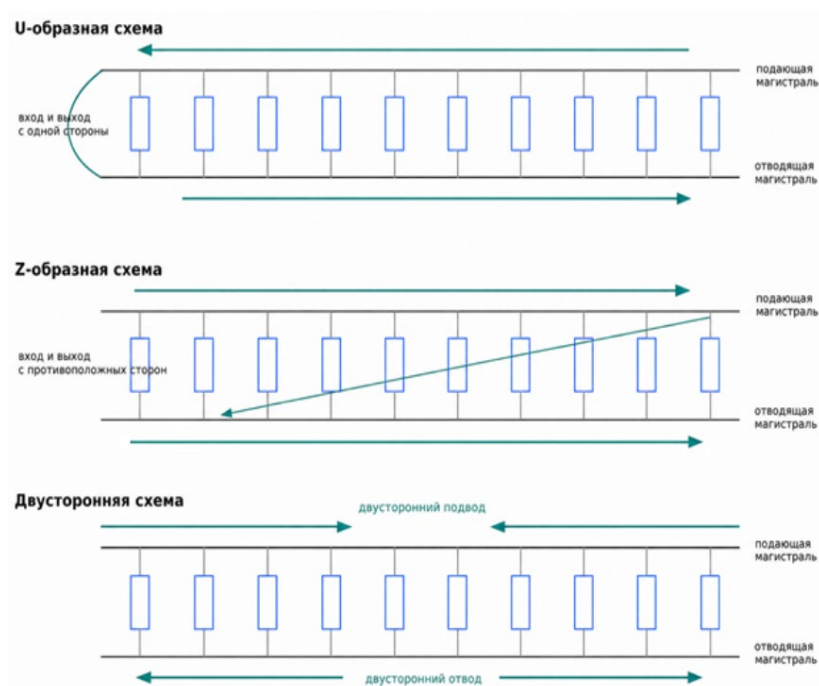


Рисунок 5.5 – Схемы организации течения электролита в многоэлементном стеке: U-образная, Z-образная и двусторонняя. Прямоугольниками показаны отдельные МЭБ, подключённые параллельно к подающей и отводящей магистралям; стрелками указаны направления движения электролита.

Как следует из рисунка 5.5, схема течения не изменяет электрическую природу шунтирующих токов, поскольку она определяется наличием жидкостной проводящей связи между ячейками, находящимися под различными потенциалами. Однако схема подключения магистралей существенно влияет на распределение расходов между параллельно подключёнными МЭБ и на суммарный перепад давления в контуре. Поэтому в гидравлической части расчёта она рассматривается как самостоятельный параметр.

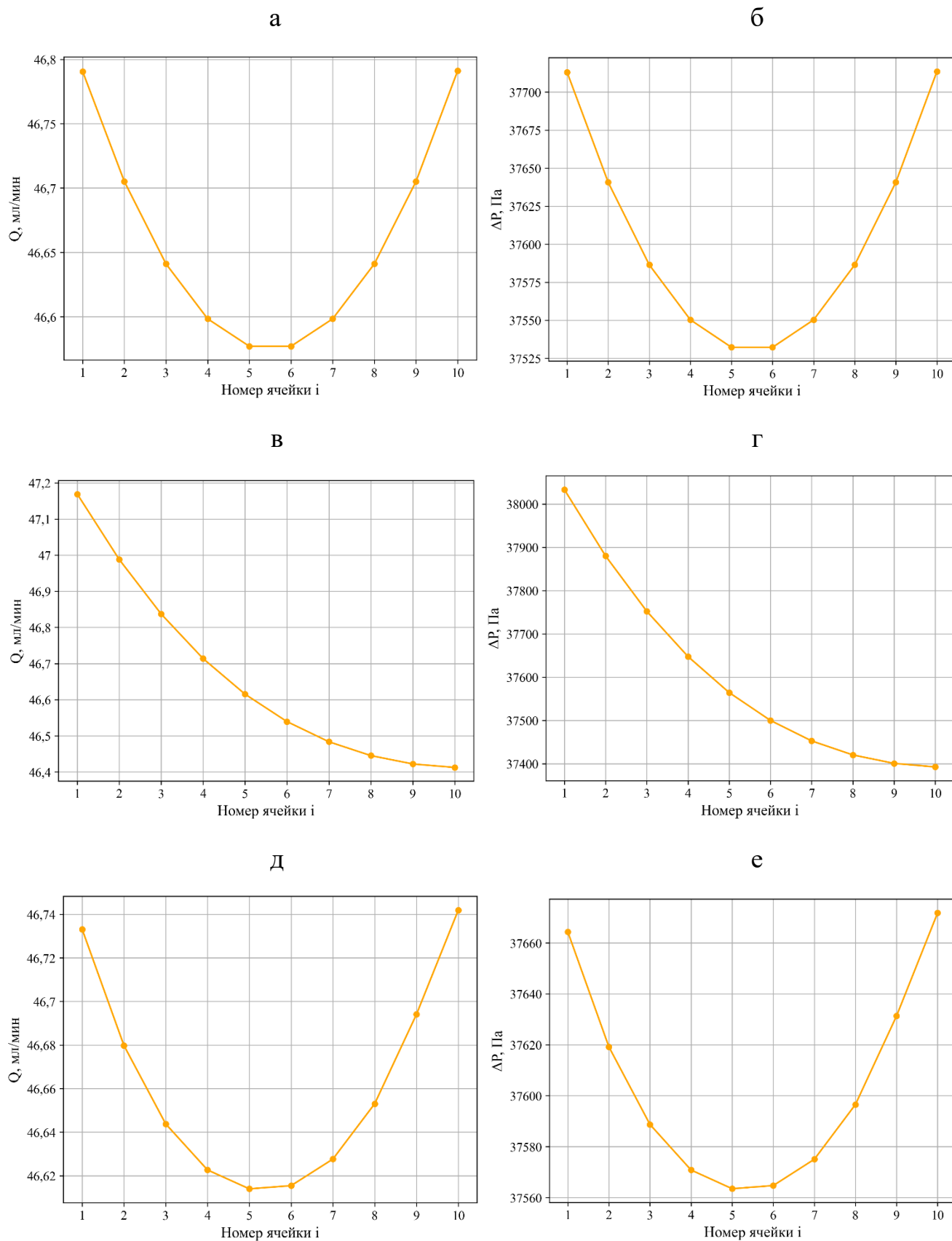


Рисунок 5.6 – Распределение расхода Q и перепада давления ΔP по отдельным МЭБ для отрицательного электролита при $j = 150$ мА/см²: а, б – Z-образная схема течения; в, г – U-образная схема течения; д, е – двусторонняя схема течения.

Для количественного сопоставления рассмотренных схем было рассчитано распределение расхода и перепада давления по отдельным МЭБ стека. Расчёт выполнен для отрицательного электролита при плотности тока 150 мА/см^2 и числе элементов $N = 10$. Средний расход через один МЭБ в выбранном режиме составлял около 46,7 мл/мин. Результаты для U-образной, Z-образной и двусторонней схем течения приведены на рисунке 5.6.

При одинаковом среднем расходе характер его распределения по стеку зависит от схемы подключения магистралей (рисунок 5.6). Для U-образной схемы расход и перепад давления последовательно уменьшаются от первой ячейки к последней. Причиной является различие гидравлических условий для МЭБ, расположенных на разном расстоянии от входа в магистраль.

Для Z-образной и двусторонней схем распределение близко к симметричному. Максимальные расходы и перепады давления наблюдаются у крайних МЭБ, минимальные в центральной части стека. Для батареи из десяти МЭБ различия между отдельными ячейками невелики относительно среднего расхода 46,7 мл/мин. Поэтому при данной геометрии переход от Z-образной схемы к двусторонней практически не изменяет распределение расхода.

Однако это сходство не означает эквивалентности двух схем при масштабировании стека. При увеличении числа МЭБ возрастает длина магистралей и усиливается накопленное изменение давления вдоль них. В Z-образной схеме этот эффект сохраняется на всей длине стека, поэтому различие гидравлических условий для отдельных ячеек должно возрасть. В двусторонней схеме каждая магистраль фактически разделяется на два более коротких плеча, что уменьшает максимальный путь течения по магистрали и снижает накопленный градиент давления. Поэтому при большем числе ячеек различие между Z-образной и двусторонней схемами должно становиться более выраженным, причём преимущество с точки зрения равномерности расхода ожидается для двусторонней организации подвода и отвода электролита.

Полученные результаты показывают, что при последующей оценке мощности прокачки необходимо учитывать не только перепад давления на единичном

полуэлементе, но и распределение расходов между ячейками многоэлементного стека. Для исследованной десятиэлементной батареи различия между Z-образной и двусторонней схемами невелики, однако при проектировании стеков с большим числом МЭБ двусторонняя схема может рассматриваться как более предпочтительная для ограничения неравномерности подачи электролита.

После определения распределения расходов и перепадов давления по МЭБ гидравлическую часть расчёта переводили в формат энергетических потерь. Это необходимо для того, чтобы сопоставить потери на прокачку с потерями, обусловленными шунтирующими токами. Поэтому далее перепад давления рассматривали не как самостоятельную характеристику проточной части, а как величину, определяющую мощность прокачки электролита через стек и соответствующий вклад в снижение эффективности батареи.

Для двух жидкостных контуров, соответствующих положительному и отрицательному электролитам, перепады давления рассчитывались отдельно, поскольку вязкость и плотность растворов различаются. Далее гидравлическую мощность определяли как произведение перепада давления на объёмный расход, а электрическую мощность, затрачиваемую на прокачку, рассчитывали с учётом КПД насоса:

$$P_{\text{pump}} = \frac{\Delta p \cdot Q}{\eta_{\text{pump}}}, \quad (5.14)$$

где P_{pump} – электрическая мощность прокачки, затрачиваемая на прокачку электролита; Δp – расчётный перепад давления в жидкостном контуре; Q – объёмный расход электролита; η_{pump} – коэффициент полезного действия насоса.

Для сопоставления насосных потерь с электрическими потерями стека использовали эквивалентное напряжение насоса и соответствующий безразмерный вклад в напряжение стека:

$$U_{\text{pump}} = \frac{P_{\text{pump}}}{I_{\text{stack}}}, \quad \varphi_{\text{pump}} = \frac{U_{\text{pump}}}{U_{\text{stack}}}, \quad (5.15)$$

где U_{pump} – эквивалентное напряжение, соответствующее мощности прокачки; I_{stack} – ток на внешних клеммах стека; φ_{pump} – безразмерный вклад насосных потерь в напряжение стека; U_{stack} – рабочее напряжение стека.

Круговой множитель, характеризующий влияние насосов на энергетическую эффективность полного цикла, рассчитывали по выражению (5.16):

$$\varepsilon_{\text{pump}} = \frac{1 - \varphi_{\text{pump}}}{1 + \varphi_{\text{pump}}}, \quad (5.16)$$

где $\varepsilon_{\text{pump}}$ – круговой множитель, характеризующий влияние насосных потерь на энергетическую эффективность полного цикла.

Величина $\varepsilon_{\text{pump}}$ позволяет перейти от абсолютной мощности прокачки к относительной оценке её влияния на энергетическую эффективность полного цикла. Такая форма записи удобна для дальнейшего совместного расчёта, поскольку насосная составляющая выражается в тех же безразмерных единицах, что и потери, связанные с шунтирующими токами. При этом $\varepsilon_{\text{pump}}$ не является характеристикой гидравлического сопротивления само по себе, а показывает, какая часть эффективности цикла сохраняется после учёта энергии, затрачиваемой на циркуляцию электролита.

Следовательно, уменьшение насосных потерь может быть достигнуто за счёт снижения перепада давления, уменьшения расхода или повышения КПД насоса. При фиксированных плотности тока, числе МЭБ и характеристиках насоса величина гидравлических потерь определяется прежде всего геометрией проточной части. В дальнейшем $\varepsilon_{\text{pump}}$ использовали для расчёта гидравлической составляющей суммарных относительных потерь.

5.2 Объединение модели распределения токов с расчётом гидравлических потерь

5.2.1 Оптимизация длины и сечения подводящих каналов

Для совместного расчета выбран прямой участок проточной части, который вносит существенный вклад в гидравлические и электрические потери. Варьируемыми параметрами служили его длина LC и площадь поперечного сечения SC . Эти

величины использовали одновременно при расчете сопротивления жидкостного пути для ШТ и гидравлического сопротивления канала.

Выбор прямого участка связан с его вкладом в линейный перепад давления и электрическое сопротивление заполненного электролитом канала. Увеличение отношения L_C/S_C повышает сопротивление пути для ШТ и уменьшает их величину, но одновременно увеличивает гидравлические потери. При изменении геометрии этого участка распределительная часть проточного поля остается неизменной. Поэтому повторный пространственный расчет течения электролита в электродном пространстве для каждого варианта не требуется.

В изготовленном стеке длина прямого участка составляла $L_C = 76,89$ мм, площадь сечения $S_C = 0,80$ мм². Канал имел ширину 0,8 мм и высоту 1,0 мм. Эту геометрию принимали исходной при дальнейшем варьировании L_C и S_C .

Расход электролита задавали по выражениям (2.12) и (2.13) в соответствии с выбранным токовым режимом. При $j = 150$ мА/см², $A = 40$ см², $SOC = 0,5$ и $\lambda \approx 10$ расчетный расход через один МЭБ составлял 46,7 мл/мин. Это значение использовали при расчете гидравлических потерь для данного режима.

Оптимизацию проводили перебором ширины, высоты и длины прямого канала. Границы перебора выбирали с учетом размеров рамки-ограничителя, возможности изготовления канала и механической жесткости перемычек. Ширину изменяли от 0,5 до 3,0 мм, высоту от 0,5 до 1,5 мм, длину прямого участка от 0 до 250 мм. Диапазон длины включал геометрию изготовленного стека и варианты с меньшим и большим L_C .

Для каждого сочетания L_C и S_C выполняли электрический и гидравлический расчеты. В модели шунтирующих токов по отношению L_C/S_C рассчитывали электрическое сопротивление жидкостного пути. Это сопротивление входило в матричную эквивалентную схему стека и влияло на рассчитанное распределение токов в МЭБ, подводящих каналах и магистралях. По результатам расчёта определяли FE_{sh} и соответствующие относительные потери $loss_{shunt} = 1 - FE_{sh}$.

В гидродинамической модели та же геометрия участка S использовалась для расчёта перепада давления и мощности прокачки. При этом учитывали изменение

линейных потерь на трение, локальных потерь на поворотах и влияние выбранного сечения на скорость электролита. По результатам гидродинамического расчёта определяли насосную составляющую $\varepsilon_{\text{pump}}$ и соответствующие относительные потери $\text{loss}_{\text{pumps}} = 1 - \varepsilon_{\text{pump}}$. Таким образом, для каждой геометрии участка С получали две величины, имеющие различную физическую природу, но выраженные в сопоставимой относительной форме.

В качестве целевой функции использовали сумму относительных потерь:

$$\text{loss}_{\Sigma} = \text{loss}_{\text{shunt}} + \text{loss}_{\text{pumps}}. \quad (5.17)$$

Здесь loss_{Σ} – суммарные относительные потери; $\text{loss}_{\text{shunt}}$ – относительные потери, обусловленные шунтирующими токами; $\text{loss}_{\text{pumps}}$ – относительные потери, обусловленные прокачкой электролита.

Такой критерий был выбран потому, что он позволяет непосредственно сравнивать два конкурирующих эффекта. Если увеличивать длину участка С или уменьшать его сечение, электрическое сопротивление жидкостного пути возрастает, что благоприятно для подавления шунтирующих токов. Однако при этом возрастает гидравлическое сопротивление и увеличиваются насосные потери. Напротив, увеличение сечения снижает перепад давления, но уменьшает электрическое сопротивление электролитного канала. Поэтому оптимум не может быть найден по одной из моделей отдельно; он определяется только при совместном расчёте электрической и гидравлической составляющих.

Отдельно в расчёте учитывали возможность разделения канала на несколько параллельных ветвей. Это ограничение было введено не из электрических, а из инженерных соображений. Слишком широкий одиночный канал в рамке-ограничителе нежелателен, поскольку он ухудшает механическую устойчивость конструкции, увеличивает ширину зоны без опоры и усложняет равномерное распределение потока. Поэтому при превышении допустимой ширины одиночного канала расчётная суммарная ширина реализовывалась как несколько параллельных каналов меньшей ширины.

Для расчёта шунтирующих токов такое разделение практически не изменяет результат, если сохраняется суммарная площадь поперечного сечения и длина

жидкостного пути. Электрическое сопротивление участка определяется главным образом отношением L_C/S_C и электропроводностью электролита, поэтому несколько параллельных каналов с той же суммарной площадью эквивалентны одному каналу по электрическому сопротивлению. В гидродинамическом расчёте ситуация иная: при разделении широкого канала на несколько узких изменяются гидравлический диаметр, вклад трения о стенки и локальные сопротивления. Поэтому разбиение на параллельные ветви не влияет на шунтовую составляющую при фиксированных L_C и S_C , но влияет на гидравлическую составляющую энергопотерь и, следовательно, на значение $loss_\Sigma$.

Итогом расчёта для каждой точки перебора являлся набор параметров, включающий геометрию участка C , число параллельных ветвей, эффективность по шунтирующим токам, насосную эффективность и сумму потерь. Это позволило построить карту $loss_\Sigma$ в координатах L_C-S_C и выделить область геометрий, обеспечивающих малые суммарные потери при конструктивно реализуемых размерах канала.

5.2.2 Область минимальных суммарных потерь

После задания диапазона геометрических параметров прямого участка для каждой расчётной точки вычисляли две составляющие потерь. Потери, обусловленные шунтирующими токами, рассчитывали по итерационной процедуре, описанной в разделе 3.5, с учётом SOC-зависимых значений равновесного напряжения $U_0(SOC)$, удельной электропроводности положительного и отрицательного электролитов $\kappa_{pos}(SOC)$ и $\kappa_{neg}(SOC)$, а также сопротивлений отдельных МЭБ $R_{MEA,i}(SOC)$. Указанные зависимости были получены для использованного в работе сернокислого ванадиевого электролита (суммарная концентрация ванадия 1,6 М, концентрация сернокислотных остатков 4 М). Потери на прокачку электролита определяли по методике, изложенной в разделе 5.1.3, на основании рассчитанных для положительного и отрицательного жидкостных контуров перепадов давления и расходов электролита. В результате формировалась карта значений $loss_\Sigma$,

позволяющая сопоставить влияние длины и площади сечения прямого участка на суммарные потери стека.

Полученная зависимость $loss_{\Sigma}$ от L_C и S_C приведена на рисунке 5.7. Цветовая дифференциальная шкала показывает значение суммы потерь, а числа в ячейках соответствуют рассчитанным значениям целевой функции (5.17).

Карта показывает, что изменение геометрии прямого участка приводит к конкурирующему влиянию на электрическую и гидравлическую составляющие. При малой площади поперечного сечения возрастает гидравлическое сопротивление канала, что увеличивает насосные потери. При чрезмерном увеличении площади сечения снижается электрическое сопротивление жидкостного пути, вследствие чего возрастает вклад шунтирующих токов. Увеличение длины прямого участка, напротив, повышает электрическое сопротивление шунтовой цепи, однако при этом изменяет перепад давления и усложняет компоновку проточной части. В черной рамке приведено полученное оптимальное значение, в красной рамке показано значение для исходной геометрии каналов.

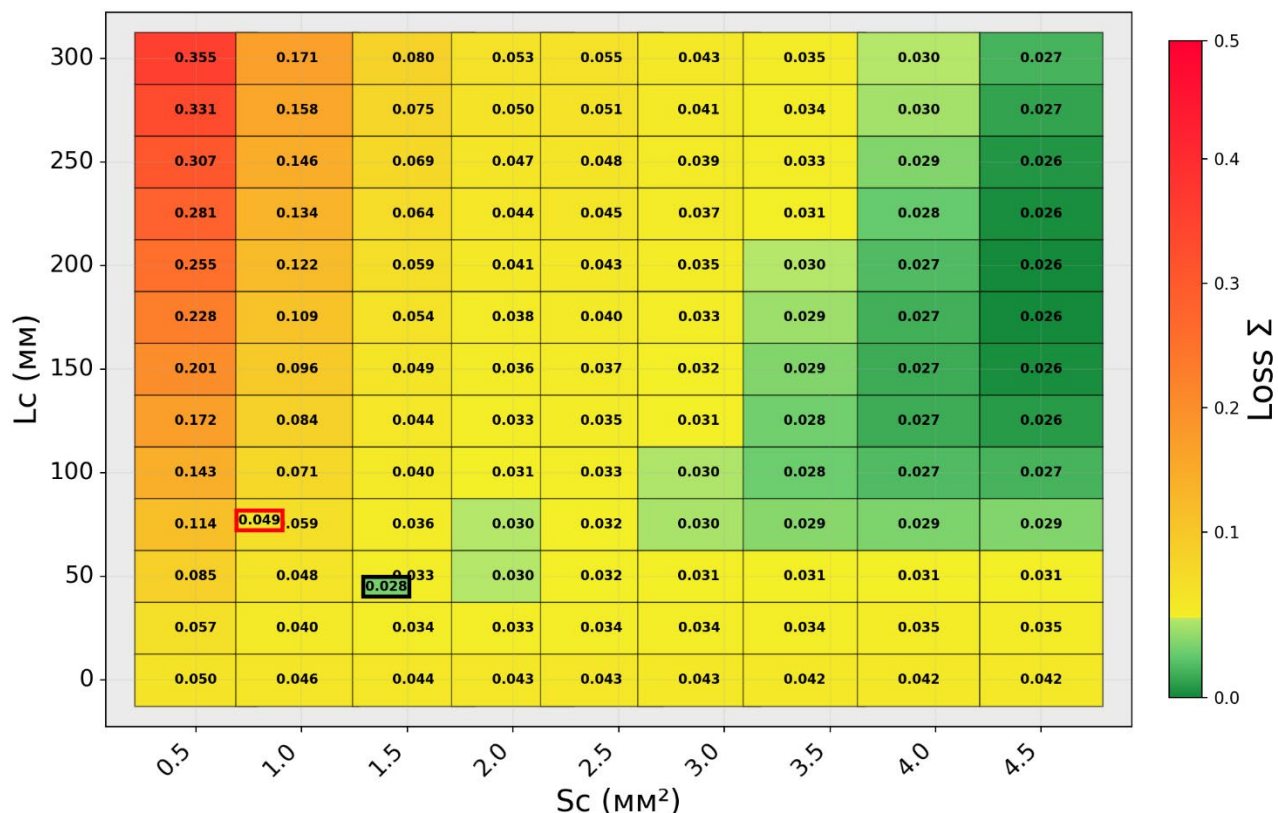


Рисунок 5.7 – Карта зависимости суммы потерь $loss_{\Sigma}$ от площади поперечного сечения S_C и длины L_C оптимизируемого прямого участка

Из карты, приведённой на рисунке 5.7, видно, что область малых суммарных потерь достигается не при минимальном и не при максимальном сечении. При малом S_C преобладают насосные потери, поскольку канал становится гидравлически узким. При большом S_C снижается электрическое сопротивление жидкостного участка, что ограничивает дальнейший выигрыш по шунтирующим токам. В результате рациональная область находится при промежуточных значениях S_C и L_C .

Выбор рациональной геометрии выполняли не по единственной точке абсолютного минимума. Сначала формировали область близких к минимуму решений, для которых $loss_{\Sigma}$ отличалась от наименьшего рассчитанного значения не более чем на 0,003, что соответствует относительному отклонению не более 12%. Затем среди этих решений выбирали вариант с наименьшей геометрией, оцениваемой совместно по длине и площади поперечного сечения (требование вытекает из необходимости минимизации размеров рамок-ограничителей потока и массогабарита разрядного блока в целом). Поэтому при практически одинаковых суммарных потерях предпочтение отдавали меньшей геометрии: дальнейшее увеличение размеров не давало значимого энергетического выигрыша, но усложняло компоновку и изготовление проточной части.

Для рассмотренного режима работы ($j=150$ мА/см², $A=40$ см², $N=10$, расход через один МЭБ 46,7 мл/мин) для выбранной рациональной области получены следующие параметры: $S_C = 1,40$ мм², $L_C = 45$ мм, $w = 1,0$ мм, $h = 1,4$ мм, $loss_{\Sigma} = 0,028$. Эти значения используются далее, как ориентир для сопоставления с геометрией изготовленного стека и для формулирования конструктивных рекомендаций.

Полученные значения относятся к рассмотренному токовому и расходному режиму. При изменении плотности тока или площади МЭБ изменяется стехиометрически связанный с ними расход электролита и, следовательно, величина $loss_{pumps}$, что может приводить к изменению положения области минимальных суммарных потерь $loss_{\Sigma}$.

После выбора площади сечения и длины прямого участка была проведена дополнительная проверка формы поперечного сечения канала. Для этого при фиксированном значении $L_C = 45$ мм варьировали ширину и высоту канала при

постоянной площади сечения так, чтобы уточнить геометрию, обеспечивающую малые насосные потери при сохранении требуемого электрического сопротивления жидкостного пути. Результат такого расчёта приведён на рисунке 5.8.

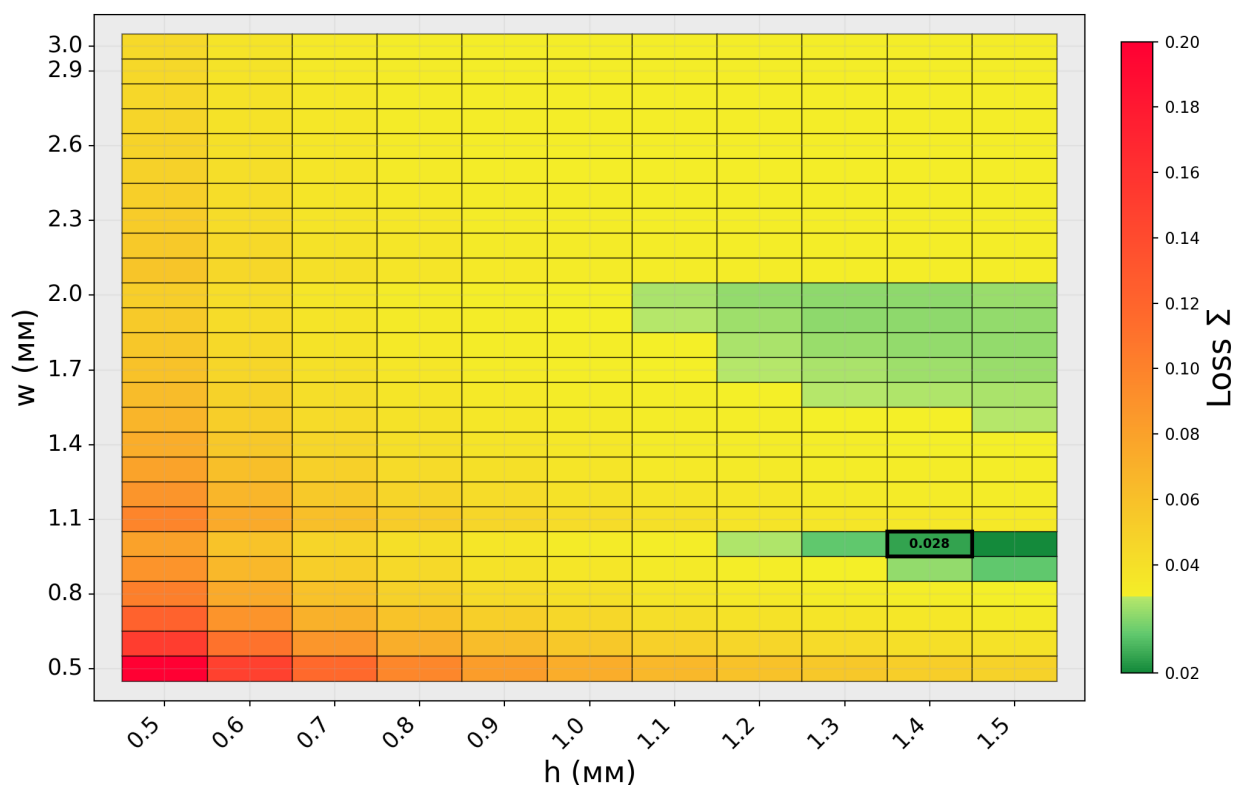


Рисунок 5.8 – Уточнение формы канала при фиксированной длине $L_C = 45$ мм: зависимость loss_Σ от ширины w и высоты h прямого участка

По результатам уточняющего расчёта в качестве рациональной формы канала были выбраны $w = 1,0$ мм и $h = 1,4$ мм, что соответствует площади поперечного сечения $S_C = 1,4$ мм². Такая геометрия обеспечивает сохранение выбранной области малых суммарных потерь и одновременно остаётся технологически реализуемой для рамки-ограничителя. По сравнению с геометрией прямого участка, использованной в изготовленном стекe, выбранный вариант характеризуется большей площадью сечения и меньшей длиной, то есть представляет собой результат перераспределения электрического и гидравлического вкладов в суммарные потери.

Дополнительно была проанализирована форма поверхности оптимальных значений длины прямого участка при варьировании ширины и высоты канала

(рисунок 5.9). Полученная зависимость имеет несколько локальных областей малых значений loss_Σ , что связано с введённым в расчёт инженерным ограничением на максимальную ширину одиночного канала. Если требуемая расчётная ширина превышала допустимое значение для одного канала, она реализовывалась в модели как несколько параллельных каналов меньшей ширины.

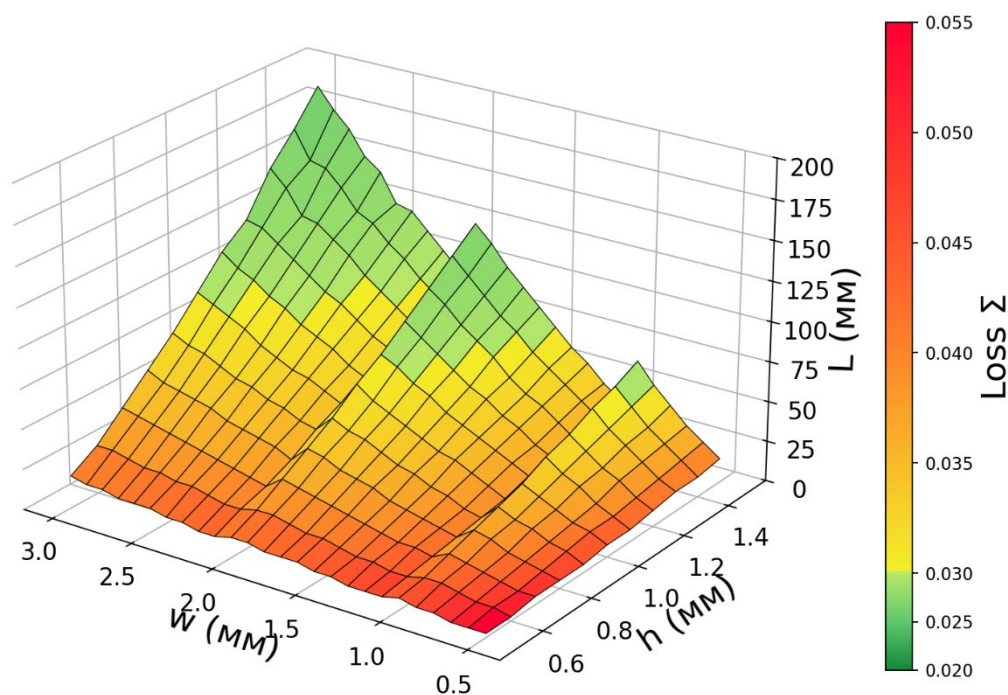


Рисунок 5.9 – Поверхность оптимальных значений длины прямого участка при варьировании ширины и высоты канала, рассчитанная по критерию минимума loss_Σ

Разделение широкого канала на несколько параллельных ветвей практически не изменяет электрическую составляющую расчёта при сохранении общей площади сечения и длины участка, поскольку сопротивление жидкостного пути определяется главным образом отношением L_C/S_C и электропроводностью электролита. В гидравлической части расчёта такое разделение, напротив, существенно влияет на результат, поскольку изменяются гидравлический диаметр, отношение площади сечения к смоченному периметру и вклад трения о стенки. Поэтому наличие нескольких локальных областей малых значений loss_Σ не следует рассматривать как численную неустойчивость расчёта. Оно отражает дискретный характер инженерной реализации канала: близкие значения суммарных потерь могут быть получены

для нескольких вариантов геометрии, различающихся числом параллельных ветвей.

Таким образом, совместный расчёт показал, что оптимизация прямого участка не сводится к простому увеличению его электрического сопротивления. При выборе геометрии необходимо учитывать одновременно подавление шунтирующих токов, ограничение мощности прокачки и конструктивную реализуемость проточной части. Для рассматриваемого режима $j = 150 \text{ мА/см}^2$ рациональной областью была принята геометрия $S_C = 1,40 \text{ мм}^2$, $L_C = 45 \text{ мм}$, $w = 1,0 \text{ мм}$ и $h = 1,4 \text{ мм}$, обеспечивающая значение $\text{loss}_\Sigma = 0,028$.

Следует подчеркнуть, что полученные значения не являются универсальными постоянными для всех ВПРБ. Они зависят от числа МЭБ, площади электрода, концентрации и вязкости электролитов, выбранного расхода, допустимого диапазона плотностей тока и конструктивных ограничений рамки. Поэтому их следует рассматривать как результат оптимизации для заданного стека и заданного режима, а не как общий нормативный размер канала.

Для стеков промышленного масштаба такой расчёт особенно важен, поскольку при выборе геометрии необходимо одновременно учитывать конструктивные ограничения, режим работы и экспериментально определяемые параметры системы [151, 152].

5.3 Заключение

В главе разработан алгоритм совместного расчёта потерь от ШТ и прокачки электролита в многоэлементном стеке ВПРБ. Гидравлическая часть расчёта предназначена для определения интегрального перепада давления при изменении геометрии проточной части и последующего перебора конструктивных вариантов.

Проточную область полуэлемента разделяли на входной, прямой и распределительный участки и пористый электрод. Для прямого участка с постоянным расходом перепад давления рассчитывали аналитически. Входной и распределительный участки представляли в виде гидравлической сети из отдельных ветвей и

узлов. Такое представление учитывает перераспределение расхода, линейные и локальные потери. Вклад пористого электрода рассчитывали отдельно.

Сопоставление с расчётом в SolidWorks Flow Simulation показало, что упрощённая схема воспроизводит зависимость перепада давления от расхода в рассматриваемом диапазоне. Поэтому при переборе геометрических вариантов повторное пространственное моделирование каждого варианта не проводили.

Основная часть перепада давления связана с линейными потерями в каналах. Среди этих потерь существенный вклад приходится на прямой участок. Этот же участок входит в жидкостный путь ШТ, поэтому его геометрические параметры были выбраны для дальнейшего варьирования.

Для многоэлементного стека рассмотрены U-образная, Z-образная и двусторонняя схемы течения электролита. Расчёт показал, что способ подключения магистралей влияет на распределение расхода и перепада давления между МЭБ. Для стека из десяти ячеек различия между Z-образной и двусторонней схемами невелики. При увеличении числа МЭБ различие между ними должно становиться более заметным вследствие уменьшения эффективной длины плеч магистралей при двусторонней организации потока.

Совместный расчёт проводили при варьировании длины и площади поперечного сечения прямого участка. Для каждого варианта одну и ту же геометрию использовали в модели ШТ и гидравлической модели. По результатам определяли относительные потери от ШТ и прокачки электролита, а целевой функцией принимали их сумму. Увеличение электрического сопротивления жидкостного пути уменьшает ШТ, но может повышать гидравлические потери, поэтому эти две составляющие рассчитывали одновременно.

В расчёте также была учтена возможность разделения широкого канала на несколько параллельных ветвей. Такое разбиение введено из инженерных соображений, связанных с технологической реализуемостью рамки-ограничителя и сохранением её механической жёсткости. При сохранении суммарной площади сечения и длины участка такое разделение практически не влияет на электрическое сопротивление жидкостного пути, а следовательно, на шунтирующие токи. Однако

оно влияет на гидравлическое сопротивление, поскольку изменяет гидравлический диаметр, смоченный периметр и вклад трения о стенки. Поэтому появление нескольких локальных областей малых суммарных потерь связано не с неустойчивостью расчёта, а с дискретным характером инженерной реализации канала.

По результатам расчёта выделена рациональная область геометрических параметров прямого участка. Для рассматриваемого стека из десяти МЭБ с рабочей площадью каждого МЭБ 40 см^2 при плотности тока 150 мА/см^2 , соответствующей току стека $6,0 \text{ А}$, она соответствует площади сечения $1,40 \text{ мм}^2$ и длине 45 мм . При дополнительном уточнении формы канала выбран вариант с шириной $1,0 \text{ мм}$ и высотой $1,4 \text{ мм}$. Для этой геометрии сумма относительных потерь составила $0,028$. Из близких по величине loss_Σ вариантов выбран вариант с меньшими длиной и площадью сечения, поскольку увеличение геометрических размеров не обеспечивало существенного снижения потерь. Выбранная область соответствует компромиссу между снижением шунтирующих токов, ограничением мощности прокачки и технологической реализуемостью проточной части.

Сопоставление с геометрией изготовленного десятиэлементного стека показало, что использованная в экспериментальной батарее конструкция была работоспособной и пригодной для проверки модели шунтирующих токов, однако не являлась оптимальной с точки зрения совместного электрогидравлического критерия. В изготовленном стеке прямой участок имел большую длину и меньшую площадь сечения по сравнению с найденной рациональной областью. Это означает, что дальнейшее совершенствование конструкции возможно не только за счёт увеличения сопротивления жидкостных путей, но и за счёт более сбалансированного выбора длины и сечения каналов.

Таким образом, разработанное в 5 главе инженерное описание позволяет свеести расчёт гидравлических потерь в проточной части сложной геометрии к расчёту совокупности гидравлически связанных участков с аналитическим определением основных составляющих перепада давления. Сопоставление с пространственным гидродинамическим моделированием подтвердило применимость такого описания для последующего многовариантного расчёта. Выделение участков, формирующих

основные гидравлические и электрические потери, позволило ограничить область варьируемых параметров геометрией прямого участка и объединить гидравлический расчёт с моделью шунтирующих токов.

Полученные результаты могут быть использованы при проектировании стеков ВПРБ. Основными конструктивными рекомендациями являются: выделение прямого участка распределительного канала как основного элемента электрогидравлической оптимизации; использование суммарного критерия, включающего шунтирующие токи и насосные потери; ограничение чрезмерного увеличения длины и сечения каналов конструктивными требованиями; применение двусторонней организации подвода и отвода электролита при масштабировании стека на большее число МЭБ. Такой подход позволяет проектировать проточную часть не только по условию работоспособности единичного полуэлемента, но и с учётом интегральной эффективности многоэлементной батареи.

Заключение

По итогам работы можно сформулировать следующие основные результаты и выводы.

1. Разработана модель распределения токов в батарее химического источника тока с проточным электролитом, основанная на представлении многоэлементного стека в виде эквивалентной электрической схемы. В модели учитываются мембранно-электродные блоки, подводящие каналы и магистрали положительного и отрицательного электролитов. Каждый МЭБ описывается источником ЭДС и внутренним сопротивлением, а заполненные электролитом участки проточной части – соответствующими омическими сопротивлениями. Параметры модели связаны с непосредственно измеряемыми характеристиками единичной ячейки (равновесное напряжение и полное сопротивление МЭБ), электролитов (удельная электропроводность положительного и отрицательного электролитов) и проточной части батареи (длина и площадь поперечного сечения каналов и магистралей).

2. Для параметризации модели экспериментально получены зависимости равновесного напряжения единичного МЭБ, удельной электропроводности положительного и отрицательного электролитов, а также полного сопротивления МЭБ от SOC. Уточнено описание зависимости равновесного напряжения от SOC: показано, что учёт изменения концентрации ионов водорода в ходе заряд-разрядного цикла улучшает соответствие расчётной Нернстовской зависимости экспериментальным данным. Для электролитов с суммарным содержанием сернокислотных остатков от 3,25 до 6,03 М форма зависимости U_0 (SOC) практически сохраняется, а различия нормированных зависимостей не превышают 10 мВ. При этом абсолютное значение равновесного напряжения при SOC=0,5 в исследованном диапазоне демонстрирует близкую к линейной зависимость от содержания сернокислотных остатков. Установлено, что проводимости положительного и отрицательного электролитов различаются во всём исследованном диапазоне SOC и изменяются в ходе заряд-разрядного цикла, вследствие чего электрические сопротивления геометрически одинаковых участков положительного и отрицательного контуров также различаются.

3. С использованием единичной ячейки ВПРБ с двумя плёночными капиллярами Луггина определены вклады отдельных компонентов в полное сопротивление МЭБ. Для электролита, содержащего 1,6 М ванадия и 4 М сернокислотных остатков, при SOC = 0,5 на мембрану и примембранные области приходится до 45 % полного сопротивления ячейки. Оставшаяся часть сопротивления распределяется между отрицательным и положительным полуэлементами в отношении 3:2. Полученные зависимости использованы для задания SOC-зависимого сопротивления МЭБ в расчётной модели.

4. Установлено влияние основных конструктивных и режимных параметров батареи на потери, обусловленные шунтирующими токами. Для исследованной конструкции наибольшее влияние оказывают число МЭБ, плотность рабочего тока, а также длина, площадь поперечного сечения и электрическое сопротивление прямых подводящих каналов. Влияние сопротивления отдельных МЭБ и геометрических параметров магистральных каналов выражено существенно слабее.

5. Разработана, изготовлена и испытана батарея ВПРБ из десяти последовательно соединённых МЭБ рабочей площадью 40 см² каждый. Расчётные средние напряжения отдельных МЭБ сопоставлены с экспериментальными значениями на заряде и разряде. Модель воспроизводит характер распределения напряжений между элементами батареи и может использоваться при расчёте распределения токов в многоэлементном стеке.

6. Сопоставление экспериментальной FE с расчётной эффективностью, учитывающей ШТ, позволило разделить фарадеевские потери на шунтирующую и остаточную составляющие. При плотностях тока 50–225 мА/см² потери от ШТ уменьшаются от 1,70 до 0,38 %, остаточная составляющая составляет 7,60–3,55 %. Эффективная плотность тока саморазряда для дополнительных потерь составляет $3,15 \pm 0,72$ мА/см². Зависимость от рабочей плотности тока описывается соотношением $j_{sd}=1,57+0,0115j$ при $R^2=0,97$. Свободный член этой зависимости может быть преимущественно связан с токонеzáвисимой составляющей переноса компонентов электролита через мембрану, тогда как линейно возрастающая составляющая

отражает вклад токозависимых процессов переноса, в том числе миграции ионов ванадия.

7. Модель шунтирующих токов объединена с расчётом гидравлических потерь в проточной части единичного МЭБ и многоэлементной батареи. Анализ распределения электрических сопротивлений показал, что на прямой участок приходится 88% суммарного сопротивления подводящих каналов, тогда как вклады распределительного и входного участков составляют 9 и 3 % соответственно. Совместное рассмотрение структуры электрических и гидравлических потерь позволило обосновать выбор прямого участка в качестве основного объекта геометрической оптимизации.

8. Выполнена совместная оптимизация длины и площади поперечного сечения прямого участка по сумме потерь, обусловленных шунтирующими токами и прокачкой электролита. Установлено, что в исследованном диапазоне параметров существует не единственная резко выраженная точка минимума, а область близких значений суммарных потерь. Поэтому среди вариантов, для которых значение целевой функции отличается от минимального не более чем на 0,003, что соответствует относительному отклонению не более 12%, выбирали геометрию с меньшими длиной и площадью поперечного сечения. Для стека из десяти МЭБ с рабочей площадью каждого МЭБ 40 см² и проектной мощностью 100 Вт при плотности тока 150 мА/см² рациональному варианту соответствуют площадь сечения прямого участка 1,4 мм², длина 45 мм, ширина 1,0 мм и высота 1,4 мм. Для выбранной геометрии суммарные относительные потери $loss_{\Sigma}$, включающие потери, обусловленные шунтирующими токами, и относительные энергозатраты на прокачку электролита, составляют 2,8 %.

Разработанный подход позволяет выбирать параметры проточной части многоэлементной батареи с учётом одновременно электрических потерь, связанных с шунтирующими токами, и энергозатрат на циркуляцию электролита. Дальнейшее развитие работы может быть связано с распространением расчёта на комбинацию нескольких стеков в одну систему, а также с учётом изменения свойств электролитов и компонентов батареи при длительном циклировании.

Список литературы

1. Skyllas-Kazacos M., Chakrabarti M.H., Hajimolana S.A., Mjalli F.S., Saleem M. Progress in flow battery research and development // *J. Electrochem. Soc.* 2011. Vol. 158, № 8. P. R55–R79.
2. Soloveichik G.L. Flow batteries: current status and trends // *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115, № 20. P. 11533–11558.
3. Winsberg J., Hagemann T., Janoschka T., Hager M.D., Schubert U.S. Redox-flow batteries: from metals to organic redox-active materials // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. Vol. 56, № 3. P. 686–711.
4. Minke C., Turek T. Materials, system designs and modelling approaches in techno-economic assessment of all-vanadium redox flow batteries – a review // *J. Power Sources.* 2018. Vol. 376. P. 66–81.
5. Sánchez-Díez E., Ventosa E., Guarnieri M., Trovò A., Flox C., Marcilla R., Soavi F., Mazur P., Aranzabe E., Ferret R. Redox flow batteries: status and perspective towards sustainable stationary energy storage // *J. Power Sources.* 2021. Vol. 481. P. 228804.
6. Petrov M.M., Modestov A.D., Konev D.V., Antipov A.E., Loktionov P.A., Pichugov R.D., Kartashova N.V., Glazkov A.T., Abunaeva L.Z., Andreev V.N. et al. Redox flow batteries: role in modern electric power industry and comparative characteristics of the main types // *Russ. Chem. Rev.* 2021. Vol. 90. P. 677–702.
7. Aluko A., Knight A. A review on vanadium redox flow battery storage systems for large-scale power systems application // *IEEE Access.* 2023. Vol. 11. P. 13773–13793.
8. Wang H., Pourmousavi S.A., Soong W.L., Zhang X., Ertugrul N. Battery and energy management system for vanadium redox flow battery: a critical review and recommendations // *J. Energy Storage.* 2023. Vol. 58. P. 106384.
9. Poli N., Bonaldo C., Moretto M., Guarnieri M. Techno-economic assessment of future vanadium flow batteries based on real device/market parameters // *Appl. Energy.* 2024. Vol. 362. P. 122954.

10. Sun C., Zhang H. Review of the development of first-generation redox flow batteries: iron-chromium system // *ChemSusChem*. 2022. Vol. 15. P. e202101798.
11. Zeng Y.K., Zhao T.S., An L., Zhou X.L., Wei L. A comparative study of all-vanadium and iron-chromium redox flow batteries for large-scale energy storage // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 300. P. 438–443.
12. Zhang H., Sun C. Cost-effective iron-based aqueous redox flow batteries for large-scale energy storage application: a review // *J. Power Sources*. 2021. Vol. 493. P. 229445.
13. Wang G., Zou H., Zhu X., Ding M., Jia C. Recent progress in zinc-based redox flow batteries: a review // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2022. Vol. 55. P. 163001.
14. Skyllas-Kazacos M., McCann J., Li Y., Bao J., Tang A. The mechanism and modelling of shunt current in the vanadium redox flow battery // *ChemistrySelect*. 2016. Vol. 1, № 10. P. 2249–2256.
15. Chen Y., Bao J., Xu Z., Gao P., Yan L., Kim S., Wang W. A two-dimensional analytical unit cell model for redox flow battery evaluation and optimization // *J. Power Sources*. 2021. Vol. 506. P. 230192.
16. Trovò A., Alotto P., Giomo M., Moro F., Guarnieri M. A validated dynamical model of a kW-class vanadium redox flow battery // *Math. Comput. Simul.* 2021. Vol. 183. P. 66–77.
17. Pathak A. et al. Systematic lumped modeling of all-vanadium redox flow batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2022. Vol. 169. P. 100533.
18. Bogdanov S.D. et al. Dynamic modeling of vanadium redox flow batteries: practical approaches, their applications and limitations // *J. Energy Storage*. 2023. Vol. 57. P. 106191.
19. König S., Suriyah M.R., Leibfried T. Innovative model-based flow rate optimization for vanadium redox flow batteries // *J. Power Sources*. 2016. Vol. 333. P. 134–144.
20. Ke X., Prah J.M., Alexander J.I.D., Wainright J.S., Zawodzinski T.A., Savinell R.F. Rechargeable redox flow batteries: flow fields, stacks and design considerations // *Chem. Soc. Rev.* 2018. Vol. 47. P. 8721–8743.

21. Weber A.Z., Mench M.M., Meyers J.P., Ross P.N., Gostick J.T., Liu Q. Redox flow batteries: a review // *J. Appl. Electrochem.* 2011. Vol. 41. P. 1137–1164.
22. Lourenssen K., Williams J., Ahmadpour F., Clemmer R., Tasnim S. Vanadium redox flow batteries: a comprehensive review // *J. Energy Storage.* 2019. Vol. 25. P. 100844.
23. Arenas L.F., Ponce de Leon C., Walsh F.C. Redox flow batteries for energy storage: their promise, achievements and challenges // *Curr. Opin. Electrochem.* 2019. Vol. 16. P. 117–126.
24. Kear G., Shah A.A., Walsh F.C. Development of the all-vanadium redox flow battery for energy storage: a review of technological, financial and policy aspects // *Int. J. Energy Res.* 2012. Vol. 36. P. 1105–1120.
25. Cunha A., Martins J., Rodrigues N., Brito F.P. Vanadium redox flow batteries: a technology review // *Int. J. Energy Res.* 2015. Vol. 39. P. 889–918.
26. Noack J., Roznyatovskaya N., Herr T., Fischer P. The chemistry of redox-flow batteries // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. Vol. 54. P. 9776–9809.
27. Ulaganathan M., Aravindan V., Yan Q., Madhavi S., Skyllas-Kazacos M., Lim T.M. Recent advancements in all-vanadium redox flow batteries // *Adv. Mater. Interfaces.* 2016. Vol. 3. P. 1500309.
28. Pan F., Wang Q. Redox species of redox flow batteries: a review // *Molecules.* 2015. Vol. 20. P. 20499–20517.
29. Xiong B., Zhao J., Tseng K.J., Skyllas-Kazacos M., Lim T.M., Zhang Y. Thermal hydraulic behavior and efficiency analysis of an all-vanadium redox flow battery // *J. Power Sources.* 2013. Vol. 242. P. 314–324.
30. Tang A., Bao J., Skyllas-Kazacos M. Thermal modelling of battery configuration and self-discharge reactions in vanadium redox flow battery // *J. Power Sources.* 2012. Vol. 216. P. 489–501.
31. Trovò A., Saccardo A., Giomo M., Guarnieri M. Thermal modeling of industrial-scale vanadium redox flow batteries in high-current operations // *J. Power Sources.* 2019. Vol. 424. P. 204–214.

32. Darling R.M., Gallagher K.G., Kowalski J.A., Ha S., Brushett F.R. Pathways to low-cost electrochemical energy storage: a comparison of aqueous and nonaqueous flow batteries // *Energy Environ. Sci.* 2014. Vol. 7. P. 3459–3477.
33. Larcher D., Tarascon J.M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage // *Nat. Chem.* 2015. Vol. 7. P. 19–29.
34. Harper G., Sommerville R., Kendrick E., Driscoll L., Slater P., Stolkin R., Walton A., Christensen P., Heidrich O., Lambert S., Abbott A., Ryder K., Gaines L., Anderson P. Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles // *Nature*. 2019. Vol. 575. P. 75–86.
35. Olivetti E.A., Ceder G., Gaustad G.G., Fu X. Lithium-ion battery supply chain considerations: analysis of potential bottlenecks in critical metals // *Joule*. 2017. Vol. 1. P. 229–243.
36. Poli N., Schäffer M., Trovò A., Noack J., Guarnieri M., Fischer P. Novel electrolyte rebalancing method for vanadium redox flow batteries // *Chem. Eng. J.* 2021. Vol. 405. P. 126583.
37. Hwang J.Y., Myung S.T., Sun Y.K. Sodium-ion batteries: present and future // *Chem. Soc. Rev.* 2017. Vol. 46. P. 3529–3614.
38. Skyllas-Kazacos M., Rychcik M., Robins R.G., Fane A.G., Green M.A. New all-vanadium redox flow cell // *J. Electrochem. Soc.* 1986. Vol. 133. P. 1057–1058.
39. Jiang B., Wu L., Yu L., Qiu X., Xi J. A comparative study of Nafion series membranes for vanadium redox flow batteries // *J. Membr. Sci.* 2016. Vol. 510. P. 18–26.
40. Sun C., Negro E., Vezzù K., Pagot G., Cavinato G., Nale A., Bang Y.H., Di Noto V. Hybrid inorganic-organic proton-conducting membranes based on SPEEK doped with WO₃ nanoparticles for application in vanadium redox flow batteries // *Electrochim. Acta*. 2019. Vol. 309. P. 311–325.
41. Yuan X.Z., Song C., Platt A., Zhao N., Wang H., Li H., Fatih K., Jang D. A review of all-vanadium redox flow battery durability: degradation mechanisms and mitigation strategies // *Int. J. Energy Res.* 2019. Vol. 43. P. 6599–6638.

42. Prifti H., Parasuraman A., Winardi S., Lim T.M., Skyllas-Kazacos M. Membranes for redox flow battery applications // *Membranes*. 2012. Vol. 2. P. 275–306.
43. Cao L., Skyllas-Kazacos M., Menictas C., Noack J. A review of electrolyte additives and impurities in vanadium redox flow batteries // *J. Energy Chem.* 2018. Vol. 27. P. 1269–1291.
44. Li X., Zhang H., Mai Z., Zhang H., Vankelecom I. Ion exchange membranes for vanadium redox flow battery applications // *Energy Environ. Sci.* 2011. Vol. 4. P. 1147–1160.
45. Choi C., Kim S., Kim R., Choi Y., Kim S., Jung H.-Y., Yang J.H., Kim H.T. A review of vanadium electrolytes for vanadium redox flow batteries // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017. Vol. 69. P. 263–274.
46. Kausar N., Skyllas-Kazacos M., Mousa A., Kazacos M., Cao L. Vanadium electrolyte studies for the vanadium redox battery—A review // *ChemSusChem*. 2016. Vol. 9. P. 1521–1543.
47. Pahlevaninezhad M., Pahlevani M., Roberts E.P.L. Effects of aluminum, iron, and manganese sulfate impurities on the vanadium redox flow battery // *J. Power Sources*. 2022. Vol. 529. P. 231271.
48. Shah A.A., Tangirala R., Singh R., Wills R.G.A., Walsh F.C. A dynamic unit cell model for the all-vanadium flow battery // *J. Electrochem. Soc.* 2011. Vol. 158. P. A671–A677.
49. Ma X., Zhang H., Xing F. A three-dimensional model for negative half cell of the vanadium redox flow battery // *Electrochim. Acta*. 2011. Vol. 58. P. 238–246.
50. Esan O.C., Shi X., Pan Z., Huo X., An L., Zhao T.S. Modeling and simulation of flow batteries // *Adv. Energy Mater.* 2020. Vol. 10. P. 2000758.
51. Puleston T., Clemente A., Costa-Castello R., Serra M. Modelling and estimation of vanadium redox flow batteries: a review // *Batteries*. 2022. Vol. 8. P. 121.
52. Chakrabarti B.K., Kalamaras E., Singh A.K., Bertei A., Rubio-Garcia J., Yufit V., Tenny K.M., Wu B., Tariq F., Hajimolana Y.S., Brandon N.P., Low C.T.J., Roberts E.P.L., Chiang Y.M., Brushett F.R. Modelling of redox flow battery electrode processes at a range of length scales: a review // *Sustain. Energy Fuels*. 2020. Vol. 4. P. 5433–5468.

53. Becker M., Bredemeyer N., Turek T. New mass transport correlation for vanadium redox-flow batteries // *Batteries*. 2023. Vol. 9. P. 253.
54. Di Noto V., Vezzù K., Crivellaro G., Pagot G., Sun C., Meda L., Rutkowska I.A., Kulesza P.J., Zawodzinski T.A. A general electrochemical formalism for vanadium redox flow batteries // *Electrochim. Acta*. 2022. Vol. 408. P. 139937.
55. Knehr K.W., Agar E., Dennison C.R., Kalidindi A.R., Kumbur E.C. A transient vanadium flow battery model incorporating vanadium crossover and water transport through the membrane // *J. Electrochem. Soc.* 2012. Vol. 159. P. A1446–A1459.
56. Clemente A., Costa-Castello R. Redox flow batteries: a literature review oriented to automatic control // *Energies*. 2020. Vol. 13. P. 4514.
57. Pugach M., Gallyamov M.O., Briola S., Bischi A. Zero-dimensional dynamic model of vanadium redox flow battery cell incorporating all modes of vanadium ion crossover // *Appl. Energy*. 2018. Vol. 226. P. 560–569.
58. Kaminski E.A., Savinell R.F. A technique for calculating shunt leakage and cell currents in bipolar stacks having divided or undivided cells // *J. Electrochem. Soc.* 1983. Vol. 130. P. 1103–1107.
59. Xing F., Zhang H., Ma X. Shunt current loss of the vanadium redox flow battery // *J. Power Sources*. 2011. Vol. 196. P. 10753–10757.
60. Tang A., McCann J., Bao J., Skyllas-Kazacos M. Investigation of the effect of shunt current on battery efficiency and stack temperature in vanadium redox flow battery // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 242. P. 349–356.
61. Wandschneider F.T., Rohm S., Fischer P., Pinkwart K., Tubke J., Nirschl H. A multi-stack simulation of shunt currents in vanadium redox flow batteries // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 261. P. 64–74.
62. Fink H., Remy M. Shunt currents in vanadium flow batteries: measurement, modelling and implications for efficiency // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 284. P. 547–553.
63. Ye Q., Hu J., Cheng P., Ma Z. Design trade-offs among shunt current, pumping loss and compactness in the piping system of a multi-stack vanadium flow battery // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 296. P. 352–364.

64. Konig S., Suriyah M.R., Leibfried T. Model based examination on influence of stack series connection and pipe diameters on efficiency of vanadium redox flow batteries under consideration of shunt currents // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 281. P. 272–284.
65. Yin C., Guo S., Fang H., Liu J., Li Y., Tang H. Numerical and experimental studies of stack shunt current for vanadium redox flow battery // *Appl. Energy*. 2015. Vol. 151. P. 237–248.
66. Chen Y.S., Ho S.Y., Chou H.W., Wei H.J. Modeling the effect of shunt current on the charge transfer efficiency of an all-vanadium redox flow battery // *J. Power Sources*. 2018. Vol. 390. P. 168–175.
67. Moro F., Trovò A., Bortolin S., Del Col D., Guarnieri M. An alternative low-loss stack topology for vanadium redox flow battery: comparative assessment // *J. Power Sources*. 2017. Vol. 340. P. 229–241.
68. Ispas-Gil D.A., Zulueta E., Olarte J., Lopez-Guede J.M. Algorithms for Simulation of Shunt Currents in a Vanadium Redox Flow Battery // *Algorithms*. 2025. Vol. 18, № 7. P. 397.
69. Hao L., Wang Y., He Y. Modeling of Ion Crossover in an All-Vanadium Redox Flow Battery with the Interfacial Effect at Membrane/Electrode Interfaces // *J. Electrochem. Soc.* 2019. Vol. 166, № 8. P. A1310–A1322.
70. Liu Q.H., Grim G.M., Papandrew A.B., Turhan A., Zawodzinski T.A., Mench M.M. High performance vanadium redox flow batteries with optimized electrode configuration and membrane selection // *J. Electrochem. Soc.* 2012. Vol. 159. P. A1246–A1252.
71. He Z., Lv Y., Zhang T., Zhu Y., Dai L., Yao S., Zhu W., Wang L. Electrode materials for vanadium redox flow batteries: intrinsic treatment and introducing catalyst // *Chem. Eng. J.* 2022. Vol. 427. P. 131680.
72. Ma X., Zhang H., Sun C., Zou Y., Zhang T. An optimal strategy of electrolyte flow rate for vanadium redox flow battery // *J. Power Sources*. 2012. Vol. 203. P. 153–158.
73. Trovò A., Picano F., Guarnieri M. Comparison of energy losses in a 9 kW vanadium redox flow battery // *J. Power Sources*. 2019. Vol. 440. P. 227144.

74. Roe S., Menictas C., Skyllas-Kazacos M. A high energy density vanadium redox flow battery with 3 M vanadium electrolyte // *J. Electrochem. Soc.* 2016. Vol. 163. P. A5023–A5028.
75. Prokopius P.R. Model for Calculating Electrolytic Shunt Path Losses in Large Electrochemical Energy Conversion Systems. NASA Technical Memorandum X-3359. Washington, DC: NASA, 1976.
76. Ispas-Gil D.A., Zulueta E., Olarte J., Zulueta A., Fernandez-Gamiz U. Optimization of the shunt currents and pressure losses of a VRFB by applying a discrete PSO algorithm // *Batteries*. 2024. Vol. 10. P. 257.
77. Delgado N.M., Monteiro R., Cruz J., Bentien A., Mendes A. Shunt currents in vanadium redox flow batteries – a parametric and optimization study // *Electrochim. Acta*. 2022. Vol. 403. P. 139667.
78. Zhao X., Kim Y.B., Jung S. Shunt current analysis of vanadium redox flow battery system with multi-stack connections // *J. Energy Storage*. 2023. Vol. 73. P. 109233.
79. Chou H.W., Chang F.Z., Wei H.J., Singh B., Arpornwichanop A., Jienkulsawad P., Chou Y.S., Chen Y.S. Locating shunt currents in a multistack system of all-vanadium redox flow batteries // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2021. Vol. 9. P. 4648–4659.
80. MacDonald M., Darling R.M. Modeling flow distribution and pressure drop in redox flow batteries // *AIChE J.* 2018. Vol. 64. P. 3746–3755.
81. Darling R.M., Shiau H.S., Weber A.Z., Perry M.L. The relationship between shunt currents and edge corrosion in flow batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2017. Vol. 164. P. E3081–E3091.
82. Loktionov P., Kartashova N., Konev D., Abunaeva L., Antipov A., Ruban E., Terent'ev A., Gvozdk N., Lyange M., Usenko A. et al. Fluoropolymer impregnated graphite foil as bipolar plates of vanadium flow battery // *Int. J. Energy Res.* 2022. Vol. 46. P. 10123–10132.
83. Loktionov P., Pichugov R., Konev D., Abunaeva L. Promising material based on paraffin-impregnated graphite foil with increased electrochemical stability for bipolar plates of vanadium redox flow battery // *ChemistrySelect*. 2021. Vol. 6. P. 13342–13349.

84. Lagarteira T., Pacheco P., Almeida C., Bentien A., Monteiro R., Mendes A. In-situ measurement of vanadium crossover for the vanadium redox flow battery // J. Electrochem. Soc. 2019. Vol. 166. P. A4067–A4072.
85. Shirasaki K., Yamamura T. Direct observation of vanadium ion permeation through Nafion 117 using a 48V radiotracer // J. Membr. Sci. 2019. Vol. 592. P. 117367.
86. Boettcher P.A., Agar E., Dennison C.R., Kumbur E.C. Modeling of ion crossover in vanadium redox flow batteries: a computationally-efficient lumped parameter approach for extended cycling // J. Electrochem. Soc. 2016. Vol. 163. P. A5244–A5252.
87. Yang X.G., Ye Q., Cheng P., Zhao T.S. Effects of the electric field on ion crossover in vanadium redox flow batteries // Appl. Energy. 2015. Vol. 145. P. 306–319.
88. Gandomi Y.A., Aaron D.S., Mench M.M. Coupled membrane transport parameters for ionic species in all-vanadium redox flow batteries // Electrochim. Acta. 2016. Vol. 218. P. 174–190.
89. Lawton J.S., Jones A.M., Tang Z., Lindsey M., Zawodzinski T. Ion effects on vanadium transport in Nafion membranes for vanadium redox flow batteries // J. Electrochem. Soc. 2017. Vol. 164. P. A2987–A2991.
90. Lawton J.S., Jones A., Zawodzinski T. Concentration dependence of VO_2^+ crossover of Nafion for vanadium redox flow batteries // J. Electrochem. Soc. 2013. Vol. 160. P. A697–A702.
91. Xi J., Wu Z., Teng X., Zhao Y., Chen L., Qiu X. Self-assembled polyelectrolyte multilayer modified Nafion membrane with suppressed vanadium ion crossover for vanadium redox flow batteries // J. Mater. Chem. 2008. Vol. 18. P. 1232–1238.
92. Darling R.M., Saraidaridis J.D., Shovlin C., Fortin M. Transference numbers of vanadium cations in Nafion // J. Electrochem. Soc. 2020. Vol. 167. P. 020529.
93. Xu Q., Zhao T.S., Leung P.K. Numerical investigations of flow field designs for vanadium redox flow batteries // Appl. Energy. 2013. Vol. 105. P. 47–56.
94. Kumar S., Jayanti S. Effect of flow field on the performance of an all-vanadium redox flow battery // J. Power Sources. 2016. Vol. 307. P. 782–787.

95. Zheng Q., Xing F., Li X., Ning G., Zhang H. Flow field design and optimization based on the mass transport polarization regulation in a flow-through type vanadium flow battery // J. Power Sources. 2016. Vol. 324. P. 402–411.
96. Tang A., Bao J., Skyllas-Kazacos M. Studies on pressure losses and flow rate optimization in vanadium redox flow battery // J. Power Sources. 2014. Vol. 248. P. 154–162.
97. Houser J., Clement J., Pezeshki A., Mench M.M. Influence of architecture and material properties on vanadium redox flow battery performance // J. Power Sources. 2016. Vol. 302. P. 369–377.
98. Dennison C.R., Agar E., Akuzum B., Kumbur E.C. Enhancing mass transport in redox flow batteries by tailoring flow field and electrode design // J. Electrochem. Soc. 2016. Vol. 163. P. A5163–A5169.
99. Houser J., Pezeshki A., Clement J.T., Aaron D., Mench M.M. Architecture for improved mass transport and system performance in redox flow batteries // J. Power Sources. 2017. Vol. 351. P. 96–105.
100. Xiao W., Tan L. Control strategy optimization of electrolyte flow rate for all vanadium redox flow battery with consideration of pump // Renew. Energy. 2019. Vol. 133. P. 1445–1454.
101. Pugach M., Parsegov S., Gryazina E., Bischi A. Output feedback control of electrolyte flow rate for vanadium redox flow batteries // J. Power Sources. 2020. Vol. 455. P. 227916.
102. Aramendia I., Fernandez-Gamiz U., Martinez-San-Vicente A., Zulueta E., Lopez-Guajardo E. Vanadium redox flow batteries: a review oriented to fluid-dynamic optimization // Energies. 2021. Vol. 14. P. 176.
103. Prumbohm E., Becker M., Flaischlen S., Wehinger G.D., Turek T. Flow field designs developed by comprehensive CFD model decrease system costs of vanadium redox-flow batteries // J. Flow Chem. 2021. Vol. 11. P. 461–481.
104. Pichugov R., Konev D., Petrov M., Antipov A., Loktionov P., Abunaeva L., Usenko A., Vorotyntsev M. Electrolyte flow field variation: a cell for testing and

optimization of membrane electrode assembly for vanadium redox flow batteries // ChemPlusChem. 2020. Vol. 85. P. 1919–1927.

105. García-Salaberri P.A., Gokoglan T.C., Ibáñez S.E., Agar E., Vera M. Modeling the effect of channel tapering on the pressure drop and flow distribution of interdigitated flow fields in redox flow batteries // Processes. 2020. Vol. 8. P. 775.

106. Aaron D.S., Liu Q., Tang Z., Grim G.M., Papandrew A.B., Turhan A., Zawodzinski T.A., Mench M.M. Dramatic performance gains in vanadium redox flow batteries through modified cell architecture // J. Power Sources. 2012. Vol. 206. P. 450–453.

107. Su R., Wang Z., Cai Y., Ying J., Li H., Zhao T., Jiang H. Scaling up flow fields from lab-scale to stack-scale for redox flow batteries // Chem. Eng. J. 2024. Vol. 486. P. 149946.

108. Bordignon D., Guarnieri M. Progress in flow-battery shunt current investigations: a species-resolved foundational approach // J. Energy Storage. 2025. Vol. 124. P. 116783.

109. Григорьев С.А. Теоретические основы и современное состояние разработок электролизеров воды с протонообменной мембраной: монография. М.: Издательство МЭИ, 2025. 84 с.

110. Jiang H.R., Sun J., Wei L., Wu M.C., Shyy W., Zhao T.S. A high power density and long cycle life vanadium redox flow battery // Energy Storage Mater. 2020. Vol. 24. P. 529–540.

111. Xie W., Darling R.M., Perry M.L. Processing and pretreatment effects on vanadium transport in Nafion membranes // J. Electrochem. Soc. 2016. Vol. 163. P. A5084–A5089.

112. Jiang B., Yu L., Wu L., Mu D., Liu L., Xi J., Qiu X. Insights into the impact of the Nafion membrane pretreatment process on vanadium flow battery performance // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. Vol. 8. P. 12228–12238.

113. Kamcev J., Sujanani R., Jang E.S., Yan N., Moe N., Paul D.R., Freeman B.D. Salt concentration dependence of ionic conductivity in ion exchange membranes // J. Membr. Sci. 2018. Vol. 547. P. 123–133.

114. Zhang Y., Zhao J., Wang P., Skyllas-Kazacos M., Xiong B., Badrinarayanan R. A comprehensive equivalent circuit model of all-vanadium redox flow battery for power system analysis // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 290. P. 14–24.
115. Barton J.L., Brushett F.R. A One-Dimensional Stack Model for Redox Flow Battery Analysis and Operation // *Batteries*. 2019. Vol. 5, № 1. P. 25.
116. Ho C.-W., Ruehli A.E., Brennan P.A. The modified nodal approach to network analysis // *IEEE Trans. Circuits Syst.* 1975. Vol. CAS-22, № 6. P. 504–509.
117. Wan S., Jiang H., Guo Z., He C., Liang X., Djilali N., Zhao T. Machine learning-assisted design of flow fields for redox flow batteries // *Energy Environ. Sci.* 2022. Vol. 15, № 7. P. 2874–2888.
118. Pan L., Sun J., Qi H., Han M., Dai Q., Xu J., Yao S., Li Q., Wei L., Zhao T. Dead-zone-compensated design as general method of flow field optimization for redox flow batteries // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2023. Vol. 120, № 37. P. e2305572120.
119. Prieto-Díaz P.A., Maurice A.A., Vera M. Measuring density and viscosity of vanadium electrolytes: A database with multivariate polynomial fits // *J. Energy Storage*. 2024. Vol. 94. P. 112429.
120. Brown L.D., Neville T.P., Jervis R., Mason T.J., Shearing P.R., Brett D.J.L. The effect of felt compression on the performance and pressure drop of all-vanadium redox flow batteries // *J. Energy Storage*. 2016. Vol. 8. P. 91–98.
121. Saha S., Maniam K.K., Paul S., Patnaikuni V.S. Hydrodynamic and Electrochemical Analysis of Compression and Flow Field Designs in Vanadium Redox Flow Batteries // *Energies*. 2023. Vol. 16, № 17. P. 6311.
122. Guarnieri M., Trovò A., Picano F. Enhancing the efficiency of kW-class vanadium redox flow batteries by flow factor modulation: An experimental method // *Appl. Energy*. 2020. Vol. 262. P. 114532.
123. König S., Suriyah M.R., Leibfried T. Innovative model-based flow rate optimization for vanadium redox flow batteries // *J. Power Sources*. 2016. Vol. 333. P. 134–144.

124. Han A., Huang Q., Zhang Q., Liu S., Song H., Wu W., Zheng C., Gao X. Effect of Flow Rate Control Modes on a Vanadium Redox Flow Battery Based on a Numerical Model // *Korean J. Chem. Eng.* 2024. Vol. 41, № 6. P. 1703–1714.
125. McCloy R., Li Y., Bao J., Skyllas-Kazacos M. Electrolyte flow rate control for vanadium redox flow batteries using the linear parameter varying framework // *J. Process Control.* 2022. Vol. 115. P. 36–47.
126. Hao H., Zhang Q.-A., Feng Z., Tang A. Regulating flow field design on carbon felt electrode towards high power density operation of vanadium flow batteries // *Chem. Eng. J.* 2022. Vol. 450. P. 138170.
127. Istakova O.I., Konev D.V., Tolstel D.O., Ruban E.A., Krasikova M.S., Vorotyntsev M.A. A High Discharge Power Density Single Cell of Hydrogen-Vanadium Flow Battery // *Russ. J. Electrochem.* 2024. Vol. 60, № 9. P. 716–727.
128. Istakova O.I., Konev D.V., Tolstel D.O., Vorotyntsev M.A. Equilibrium and Discharge Characteristics of a Single Cell of Hydrogen-Vanadium Battery with Electrolyte of Different Acidity // *Russ. J. Electrochem.* 2025. Vol. 61, № 5. P. 208–218.
129. Истакова О.И., Толстель Д.О., Гончарова О.А., Конев Д.В., Воротынцев М.А. Циклические характеристики единичной ячейки водородно-ванадиевой батареи с электролитом различной кислотности // *Электрохимия.* 2026. Т. 62, № 4–5. С. 115–126.
130. Istakova O.I., Konev D.V., Zolotukhina E.V., Vorotyntsev M.A. Bromide crossover through various perfluorinated cation-exchange membranes in the presence of two cationic components in solution // *J. Electroanal. Chem.* 2025. Vol. 988. P. 119139.
131. Istakova O.I., Tolstel D.O., Konev D.V., Vorotyntsev M.A. Transport Characteristics of Perfluorinated Sulfocation-Exchange Membrane with Respect to Vanadium(IV) and (V) Cations // *Russ. J. Electrochem.* 2025. Vol. 61, № 7. P. 380–391.
132. Petukhova E.A., Ershova V.S., Terent'ev A.V. et al. Coulometric analysis method for determining the concentration and degree of oxidation of vanadium in the electrolyte of a vanadium flow battery using a hydrogen vanadium cell // *Condens. Matter Interphases.* 2025. Vol. 27, № 1. P. 128–138.

133. Aaron D., Tang Z., Papandrew A.B., Zawodzinski T.A. Polarization curve analysis of all-vanadium redox flow batteries // *J. Appl. Electrochem.* 2011. Vol. 41, № 10. P. 1175–1182.
134. Lim H., Yi J.S., Lee D. Operando studies on through-plane cell voltage losses in vanadium redox flow battery // *J. Power Sources.* 2019. Vol. 422. P. 65–72.
135. Sun C.-N., Delnick F.M., Aaron D.S., Papandrew A.B., Mench M.M., Zawodzinski T.A. Probing electrode losses in all-vanadium redox flow batteries with impedance spectroscopy // *ECS Electrochem. Lett.* 2013. Vol. 2, № 5. P. A43–A45.
136. Glazkov A., Pichugov R., Loktionov P., Konev D., Tolstel D., Petrov M., Antipov A., Vorotyntsev M.A. Current Distribution in the Discharge Unit of a 10-Cell Vanadium Redox Flow Battery: Comparison of the Computational Model with Experiment // *Membranes.* 2022. Vol. 12, № 11. P. 1167.
137. Anyanwu I.S., Buzzi F., Peljo P., Bischi A., Bertei A. System-Level Dynamic Model of Redox Flow Batteries for Energy Losses Analysis // *Energies.* 2024. Vol. 17, № 21. P. 5324.
138. Chace W.S., Tiano S.M., Arruda T.M., Lawton J.S. Effects of State of Charge on the Physical Characteristics of V(IV)/V(V) Electrolytes and Membrane for the All Vanadium Flow Battery // *Batteries.* 2020. Vol. 6, № 4. P. 49.
139. Roznyatovskaya N., Noack J., Mild H., Fühl M., Fischer P., Pinkwart K., Tübke J., Skyllas-Kazacos M. Vanadium Electrolyte for All-Vanadium Redox-Flow Batteries: The Effect of the Counter Ion // *Batteries.* 2019. Vol. 5, № 1. P. 13.
140. Roznyatovskaya N., Noack J., Mild H., Fühl M., Fischer P., Pinkwart K., Tübke J. The Influence of Free Acid in Vanadium Redox-Flow Battery Electrolyte on “Power Drop” Effect and Thermally Induced Degradation // *Energy Technol.* 2020. Vol. 8. P. 2000445.
141. Skyllas-Kazacos M., Kazacos M. State of charge monitoring methods for vanadium redox flow battery control // *J. Power Sources.* 2011. Vol. 196, № 20. P. 8822–8827.

142. Ding M., Liu T., Zhang Y., Liu H., Pan D., Chen L. Physicochemical and Electrochemical Characterization of Vanadium Electrolyte Prepared with Different Grades of V₂O₅ Raw Materials // *Energies*. 2021. Vol. 14, № 18. P. 5958.
143. Sun J., Guo Z., Pan L., Fan X., Wei L., Zhao T. Redox flow batteries and their stack-scale flow fields // *Carbon Neutrality*. 2023. Vol. 2. P. 30.
144. Gubler L., Vonlanthen D., Schneider A., Oldenburg F.J. Composite Membranes Containing a Porous Separator and a Polybenzimidazole Thin Film for Vanadium Redox Flow Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2020. Vol. 167. P. 100502.
145. Pugach M., Bogdanov S., Vlasov V., Erofeeva V., Parsegov S. Identification of crossover flux in VRFB cells during battery cycling // *J. Power Sources*. 2024. Vol. 610. P. 234745.
146. Oh K., Moazzam M., Gwak G., Ju H. Water crossover phenomena in all-vanadium redox flow batteries // *Electrochim. Acta*. 2019. Vol. 297. P. 101–111.
147. Whitehead A.H., Robertson A., Martin B., Martin E., Wilson E. Experimental Benchmarking of Redox Flow Cells // *Batteries*. 2022. Vol. 8, № 11. P. 207.
148. Guan X., Skyllas-Kazacos M., Menictas C. A Three-Dimensional Hydraulic Stack Model for Redox Flow Batteries Considering Porosity Variations in Porous Felt Electrodes and Bypass Flow in Side Gaps // *Batteries*. 2023. Vol. 9, № 7. P. 359.
149. Ha J., Choi Y.Y., Kim Y., Lee J.-N., Choi J.-I. Two-layer hydrodynamic network model for redox flow battery stack with flow field design // *Int. J. Heat Mass Transf.* 2023. Vol. 201. P. 123626.
150. Cruz-Díaz M.R., Laureano A., Rodríguez F.A., Arenas L.F., Pijpers J.J.H., Rivero E.P. Modelling of flow distribution within spacer-filled channels fed by dividing manifolds as found in stacks for membrane-based technologies // *Chem. Eng. J.* 2021. Vol. 423. P. 130232.
151. Guarnieri M., Trovò A., D'Anzi A., Alotto P. Developing vanadium redox flow technology on a 9-kW 26-kWh industrial scale test facility: Design review and early experiments // *Appl. Energy*. 2018. Vol. 230. P. 1425–1434.

152. Kurilovich A.A., Trovò A., Pugach M., Stevenson K.J., Guarnieri M. Prospect of modeling industrial scale flow batteries – From experimental data to accurate overpotential identification // Renew. Sustain. Energy Rev. 2022. Vol. 167. P. 112559.