Герасименко Е.Ю., Мерабян М.А., Переходов М.В.
Донской Государственный Технический Университет
Ростов-на-Дону, Россия

doi: 10.18411/lj-30-11-2016-3-03
idsp 000001:lj-30-11-2016-3-03

Определение электро-кинетических параметров электро-химической системы при замедленном разряде

Аннотация

В данной работе определяются электро-кинетические параметры электро-химической системы при замедленном разряде, были получены значения идентифицируемых параметров.

Ключевые слова: Двухэлектродная электрохимическая система, плоско-параллельные электроды, математическая модель.

В данной работе исследуется двухэлектродная электро-химическая система

с равными плоско-параллельными электродами площадью S , удаленными друг от друга на расстояние l . Изучение системы производится при выключении ее на постоянное напряжение U_i , $i=\overline{1;M}$. Далее фиксируется установившееся значение тока I_{iv} цепи этой системы. При этом считается, что кинетика электродных процессов контролируется стадией разряда-ионизации. Математической моделью электрохимических процессов в рассматриваемой системе является следующая система уравнений:

$$I = si_0 \left(\exp \left(-\frac{\alpha z F \eta_k}{RT} \right) - \exp \left(+\frac{(1-\alpha) z F \eta_k}{RT} \right) \right); (1)$$

$$I = si_0 \left(\exp \left(-\frac{\alpha z F \eta_a}{RT} \right) - \exp \left(-\frac{(1-\alpha) z F \eta_k}{RT} \right) \right); U = \eta_a - \eta_k + IR_\Omega (2), \quad (3)$$

где i_0 – ток обмена, α – число переноса, z – валентность реакции, η_a – поляризация анода, η_k – поляризация катода, R_Ω – сопротивление электролита, U – питающее напряжение, I – ток во внешней цепи. В модели (1)-(3) идентифицируются параметры α, z, U_0 .

При заданном токе I из уравнений (1) и (2) могут быть найдены (численно) поляризации η_k и η_a . Обозначим:

$$\eta_k = f_1(I; \alpha; z; i_0), \quad \eta_a = f_2(I; \alpha; z; i_0). \quad (4), (5)$$

Подставив (4) и (5) в (3), получим

$$U = f_2(I; \alpha; z; i_0) - f_1(I; \alpha; z; i_0) + IR_3. \quad (6)$$

Применим к последней формуле метод наименьших квадратов. После этого можно записать выражение для суммарной квадратичной ошибки эксперимента

$$\Phi(\alpha; z; i_0) = \sum_{i=1}^M (f_2(I_i; \alpha; z; i_0) - f_1(I_i; \alpha; z; i_0) + I_i R_3 - u_i)^2.$$

Введем обозначение $W_i(\alpha; z; i_0) = f_2(I_i; \alpha; z; i_0) - f_1(I_i; \alpha; z; i_0) + I_i R_3$, после чего получаем

$$\Phi(\alpha; z; i_0) = \sum_{i=1}^M (W_i(\alpha; z; i_0) - u_i)^2.$$

Минимизацию функции $\Phi(\alpha; z; i_0)$ будем вести методом Ньютона с помощью итерационной формулы [1]

$$\begin{aligned} & \Phi(\alpha^{(k+1)}; z^{(k+1)}; i_0^{(k+1)}) = \\ & = \sum_{i=1}^M (W_i(\alpha^{(k)}; z^{(k)}; i_0^{(k)}) + \frac{\partial W_i}{\partial \alpha}(\alpha^{(k)}; z^{(k)}; i_0^{(k)}) \Delta \alpha^{(k)} + \\ & + \frac{\partial W_i}{\partial z}(\alpha^{(k)}; z^{(k)}; i_0^{(k)}) \Delta z^{(k)} + \frac{\partial W_i}{\partial i_0}(\alpha^{(k)}; z^{(k)}; i_0^{(k)}) \Delta i_0^{(k)} - u_i)^2 \quad (7) \end{aligned}$$

где k – номер итерации; $\alpha^{(k)}, z^{(k)}, i_0^{(k)}$ – шаги на k -ой итерации. Выбор шагов $\alpha^{(k)}, z^{(k)}$ и $i_0^{(k)}$ для k -ой итерации производится из условий

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \Phi(\alpha^{(k+1)}; z^{(k+1)}; i_0^{(k+1)})}{\partial \Delta \alpha^k} = 0; \quad \frac{\partial \Phi(\alpha^{(k+1)}; z^{(k+1)}; i_0^{(k+1)})}{\partial \Delta z^k} \\ & = 0; \quad \frac{\partial \Phi(\alpha^{(k+1)}; z^{(k+1)}; i_0^{(k+1)})}{\partial \Delta i_0^k} = 0 \end{aligned}$$

Если ввести символическое обозначение $\bar{X}^k = (\alpha^{(k)}; z^{(k)}; i_0^{(k)})$, то последняя система в развернутом виде окажется такой:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^M (W_i(\bar{X}^k) + \frac{\partial W_i}{\partial \alpha}(\bar{X}^k)\Delta\alpha^{(k)} + \frac{\partial W_i}{\partial z}(\bar{X}^k)\Delta z^{(k)} + \frac{\partial W_i}{\partial i_0}(\bar{X}^k)\Delta i_0^{(k)} - u_i) \frac{\partial W_i}{\partial \alpha}(\bar{X}^k) = 0; \\ \sum_{i=1}^M (W_i(\bar{X}^k) + \frac{\partial W_i}{\partial \alpha}(\bar{X}^k)\Delta\alpha^{(k)} + \frac{\partial W_i}{\partial z}(\bar{X}^k)\Delta z^{(k)} + \frac{\partial W_i}{\partial i_0}(\bar{X}^k)\Delta i_0^{(k)} - u_i) \frac{\partial W_i}{\partial z}(\bar{X}^k) = 0 \\ \sum_{i=1}^M (W_i(\bar{X}^k) + \frac{\partial W_i}{\partial \alpha}(\bar{X}^k)\Delta\alpha^{(k)} + \frac{\partial W_i}{\partial z}(\bar{X}^k)\Delta z^{(k)} + \frac{\partial W_i}{\partial i_0}(\bar{X}^k)\Delta i_0^{(k)} - u_i) \frac{\partial W_i}{\partial i_0}(\bar{X}^k) = 0 \end{array} \right.$$

Выполняя решение данной системы, находят шаги $\alpha^{(k)}, z^{(k)}, i_0^{(k)}$, а далее с помощью формулы (7) вычисляют $\Phi(\bar{X}^{(k+1)})$. Вычислительный процесс продолжается до тех пор, пока не выполнится условие $|\Phi(\bar{X}^{(k+1)}) - \Phi(\bar{X}^{(k)})| \leq \varepsilon$, где ε - допускаемая погрешность.

Для указанной электрохимической системы при $\alpha^{(0)} = 0,2; z^{(0)} = 1; i_0^{(0)} = 7,5$ А/м2 были получены следующие значения идентифицируемых параметров: $\alpha = 0,4; z = 2; i_0 = 10,5$ А/м2. Расхождение с известными данными не превосходит 5%.

Литература

1. Алифанов О.М., Артюхин Е.А., Румянцев С.В. Экстремальные методы решения некорректных задач. М.:Наука, 1998.