

Московский физико-технический институт
Факультет общей и прикладной физики

Моделирование распределения токов в
твердооксидных топливных элементах
планарной геометрии методом конечных
элементов.

Студент:

Смирнов
Денис
Борисович

Научный руководитель:

Бредихин
Сергей
Иванович,
д.ф.-м.н.

Институт Физики Твёрдого Тела Российской Академии Наук
2014 г.

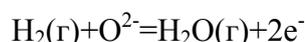
Введение

ТОТЭ

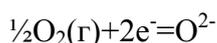
Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) это электрохимические генераторы, преобразующие химическую энергию топлива в электрическую и тепловую энергию. По принципу работы топливные элементы не отличаются от широко используемых в настоящее время химических источников тока (батарейки, аккумуляторы). ЭДС возникает вследствие протекания окислительно-восстановительных реакций с участием свободных электронов на электродах топливного элемента, а электроды разделены электролитом – материалом, хорошо проводящим ионы, участвующие в реакции, и являющимся изолятором для электронов. Однако ТОТЭ обладают рядом ключевых особенностей, выделяющих их на фоне подобных систем:

- 1) В качестве носителей выступают ионы кислорода, в изобилии содержащегося в атмосфере и не являющегося редким или токсичным (в отличие от, например, лития или кадмия, использующихся в аккумуляторах), что позволяет осуществлять реакцию по открытому циклу. Таким образом, на базе ТОТЭ возможно создание генераторов постоянного тока с большим ресурсом, работающих в стационарном режиме при условии подачи топлива.
- 2) Все функциональные части ТОТЭ представляют собой твёрдые оксиды, что отражено в названии, то есть высокостабильные и химически инертные соединения.
- 3) Обратной стороной химической стабильности соединений кислорода является низкая мобильность его ионов в оксидах. Ионная проводимость имеет активационный характер и растёт с температурой. Поэтому рабочие температуры ТОТЭ лежат в диапазоне 700-900°C.

Рассмотрим реакции, протекающие на электродах. Топливо (например, водород) окисляется ионами кислорода, поступающими из мембраны электролита, на аноде по следующей реакции:



Электроны, полученные в реакции, проходят через внешнюю цепь к катоду, где они восстанавливают кислород:



Характерная плотность получаемой мощности: 200-2000 мВт/см² [1]. При этом напряжение открытой цепи одного элемента составляет всего около 1.1 В.

Стек (или батарея)

Соединяя несколько элементов последовательно в батарею (в литературе устоявшимся является термин «стек» от английского stack), можно мультиплицировать напряжение и мощность практически без ограничений. Для эффективной и стабильной работы каждому топливному элементу должен быть обеспечен равномерный постоянный обдув кислородом (обычно используют воздух) с катодной стороны и топливом с анодной стороны, а также равномерный низкоомный токо съём по всей площади электродов. При этом смешивание газов должно быть полностью исключено, как приводящее к бесполезному и опасному неконтролируемому горению топлива. На рис. 1 приведена принципиальная схема чередования различных функциональных слоёв в стеке, опускающая решение проблемы герметизации и газоподвода. Топливные элементы разделены пластинами (интерконнектор, биполярная пластина), служащими проводниками для газов вдоль плоскости элементов и электрического тока в перпендикулярном направлении. Крайние пластины дополнительно выполняют функцию токовых коллекторов, собирая ток со всей площади элементов в токоввод.

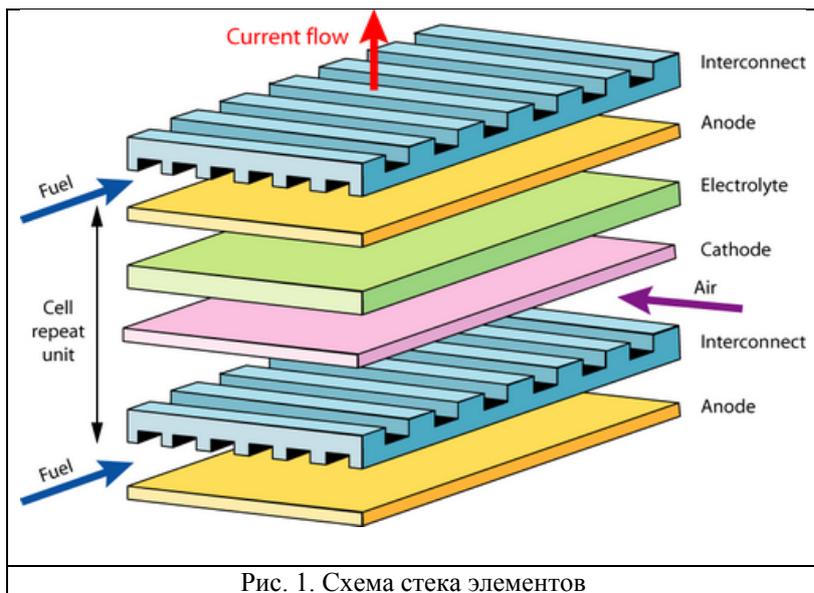


Рис. 1. Схема стека элементов

Существующие технологии позволяют создать серийное производство топливных элементов планарной конструкции с площадью мембраны твёрдого электролита до 100см^2 .

Устройство стека таково, что возникают два конкурирующих требования: уменьшения сопротивления между элементами и увеличения каналов для газов. Элемент должен как можно равномернее обдуваться газами, каналы – достаточно

малы для экономии металла и объёма. В то же время с уменьшением размера каналов растёт газовое сопротивление, препятствующее эффективной работе элемента.

Газ не только поставляет реагенты, но и охлаждает стек, нагревающийся за счёт реакций и джоулевых потерь. При существующей сложной геометрии практически единственным способом учесть все эффекты и просчитать параметры потоков точно является расчёт на компьютере при помощи метода конечных элементов.

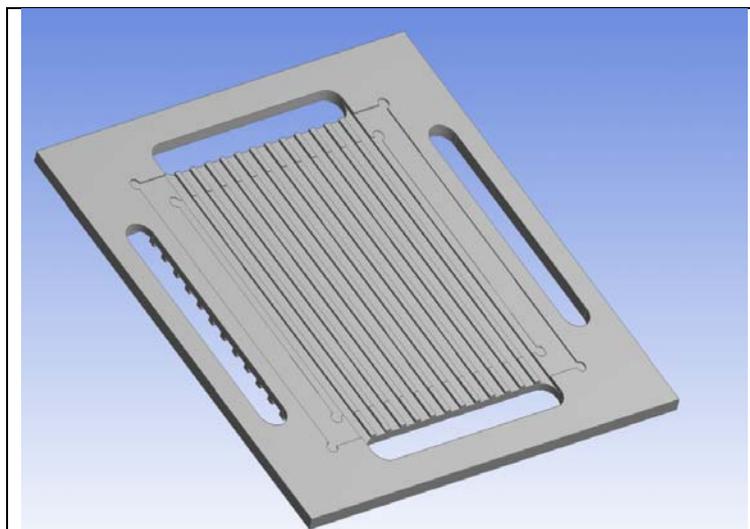


Рис. 2. 3D модель биполярной пластины

На рис. 2 изображена точная геометрическая модель биполярной пластины, используемой в данный момент для измерений. Рис. 3 иллюстрирует часть газовых каналов, образующихся при сборке элемента.

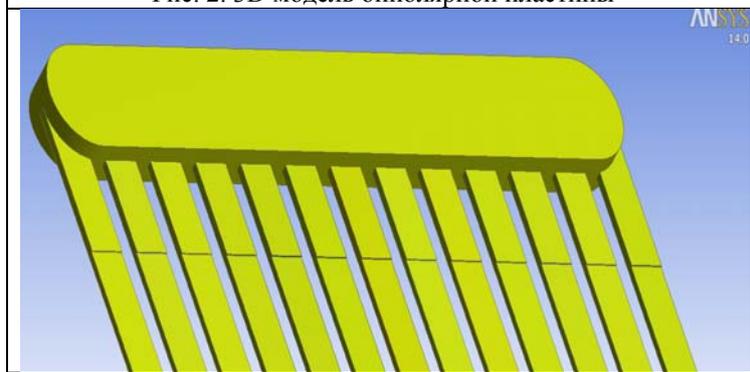


Рис. 3. Модель газового канала

Цель работы:

- 1) Ознакомиться с основами методов вычислительной математики.
- 2) Освоить работу с программным пакетом ANSYS 15.0 для газодинамических и электрохимических расчётов при помощи решателя Fluent.
- 3) Модифицировать базовую электрохимическую модель для учёта влияния локальных концентраций реагентов и температуры на ЭДС.
- 4) Рассчитать распределение токов и температур в ТОТЭ планарной геометрии методом конечных элементов.

Методика

В данной работе использовался метод конечных элементов. Основные свойства метода конечных элементов:

- 1) Физическая область задачи делится на подобласти, или конечные элементы.
- 2) Зависимая переменная (одна или несколько) аппроксимируется функцией специального вида на каждом конечном элементе и, следовательно, на всей области. Параметры этих аппроксимаций в дальнейшем становятся неизвестными параметрами задачи.
- 3) Подстановка аппроксимаций в определяющие уравнения (или эквивалентные им) даёт систему множества уравнений с неизвестными параметрами. Решая эти уравнения, можно определить значения этих параметров и, следовательно, получить приближённое решение задачи.» [2]

Любой расчётная работа по методу конечных элементов состоит из нескольких обязательных этапов: создание виртуальной модели, построение расчётной сетки, задание разностных уравнений и граничных условий, решения уравнений и интерпретации результатов. Индустрия предлагает широкий выбор различных программных продуктов для решения подобных задач. В данной работе использовался пакет программ ANSYS 15.0, включающий все необходимые инструменты, а также его дополнение SOFC.

Построение геометрии

Полученная геометрия проиллюстрирована на рис. 4. Проводилось построение четверти элемента путем вытягивания инструментом Extrude плоских проекций каналов, токовых коллекторов, катода и анода.

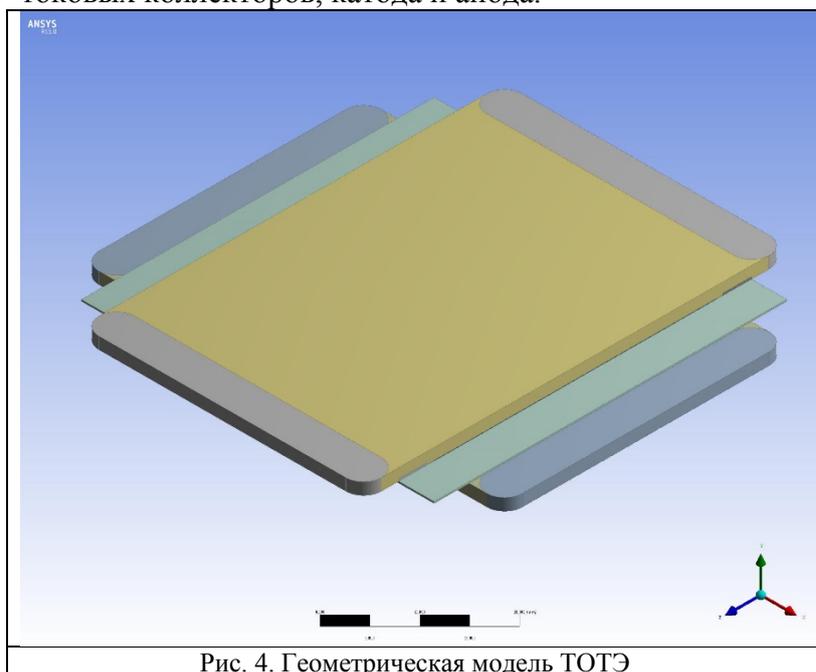


Рис. 4. Геометрическая модель ТОТЭ

Затем, с помощью инструмента Mirror, получены три недостающие части элемента (геометрия симметрична относительно плоскостей, перпендикулярных газовым потокам и делящим их пополам). И, наконец, получена искомая геометрия после объединения кусочков тел посредством инструмента Unfreeze.

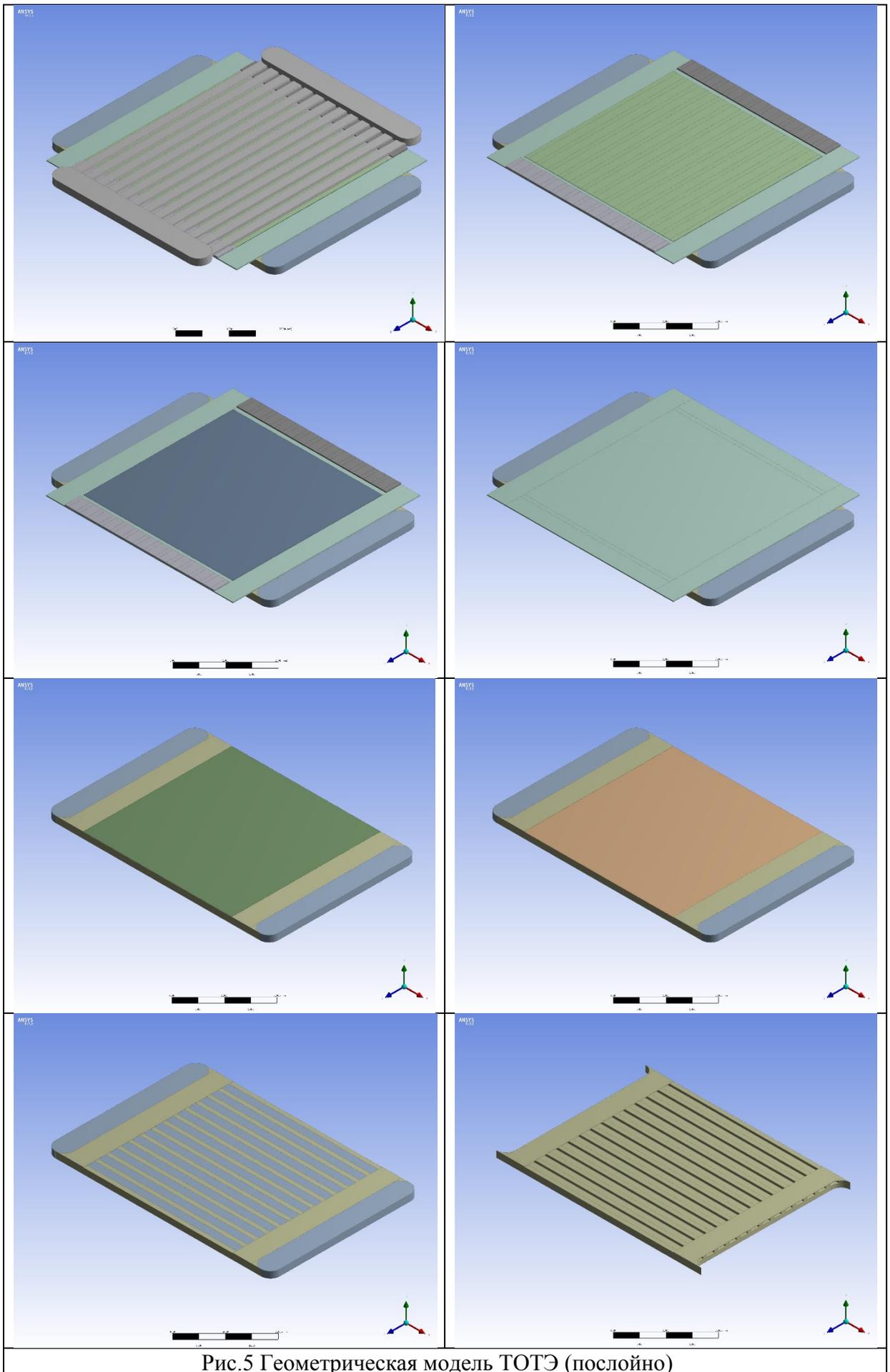


Рис.5 Геометрическая модель ТОТЭ (послойно)

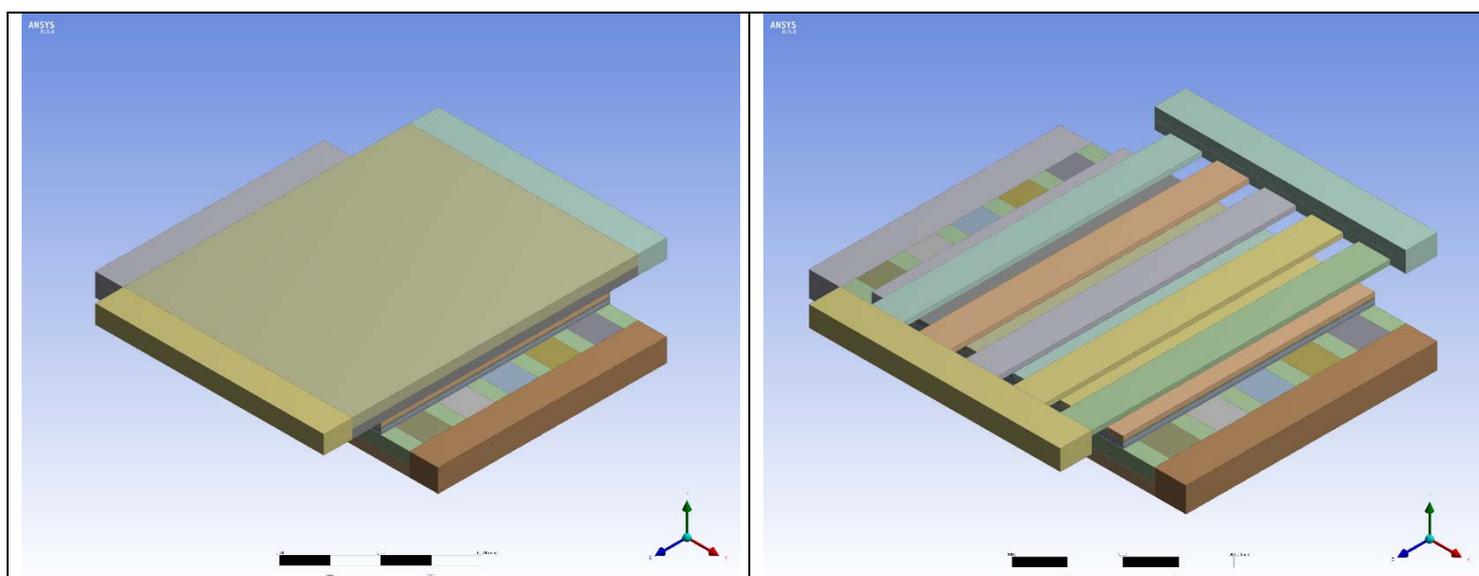
На Рис.5 изображено послойное снятие слоев ТОТЭ (смотреть сверху вниз, слева направо). Цветом выделены различные тела.

Модификация геометрии для вычислений на компьютере с заданными характеристиками

Для разбиения тела на конечные элементы использовался встроенный сеточный процессор AnsysMeshing. Геометрия задачи такова, что при построении сетки стандартными средствами она получается очень неоптимальной с точки зрения ресурсоемкости. Разбиение сетки должно быть более мелким в направлении градиентов вычисляемых величин, чем в областях, где эти величины меняются слабо. Для того, чтобы сделать разбиение, достаточное мелкое для сходимости и “уложиться” в доступный объем оперативной памяти (16 Гб на момент вычислений) вычислительного компьютера пришлось несколько модифицировать модель:

- 1) В силу специфики сеточного процессора AnsysMeshing целые тела разбиты на несколько меньших тел с более простой геометрией для построения оптимальной анизотропной сетки
- 2) Убраны некоторые малозначительные для данной задачи особенности. Например, изменена форма магистральных каналов на прямоугольную (практически не повлияло на распределение газов в газовых каналах), исключены из моделирования крофферные вставки (что незначительно повлияло на распределение токов), и т.п.
- 3) Уменьшено количество элементов. Число газовых каналов уменьшилось с 13 до 5 на каждом, “перешейки” каждого коллектора - с 14 до 6.
- 4) Размеры сторон (анодного токораспределительного слоя, анода, электролита, катода, катодного токораспределительного слоя, внешних граней коллектора) параллельных плоскости контакта электролит-анод сторон уменьшены до 40×40 мм².
- 5) Уменьшена длина газовых каналов за счет участков без особенностей, находящихся вдали от краев электролита.

Далее будет продемонстрирована вышеописанная упрощенная геометрия.



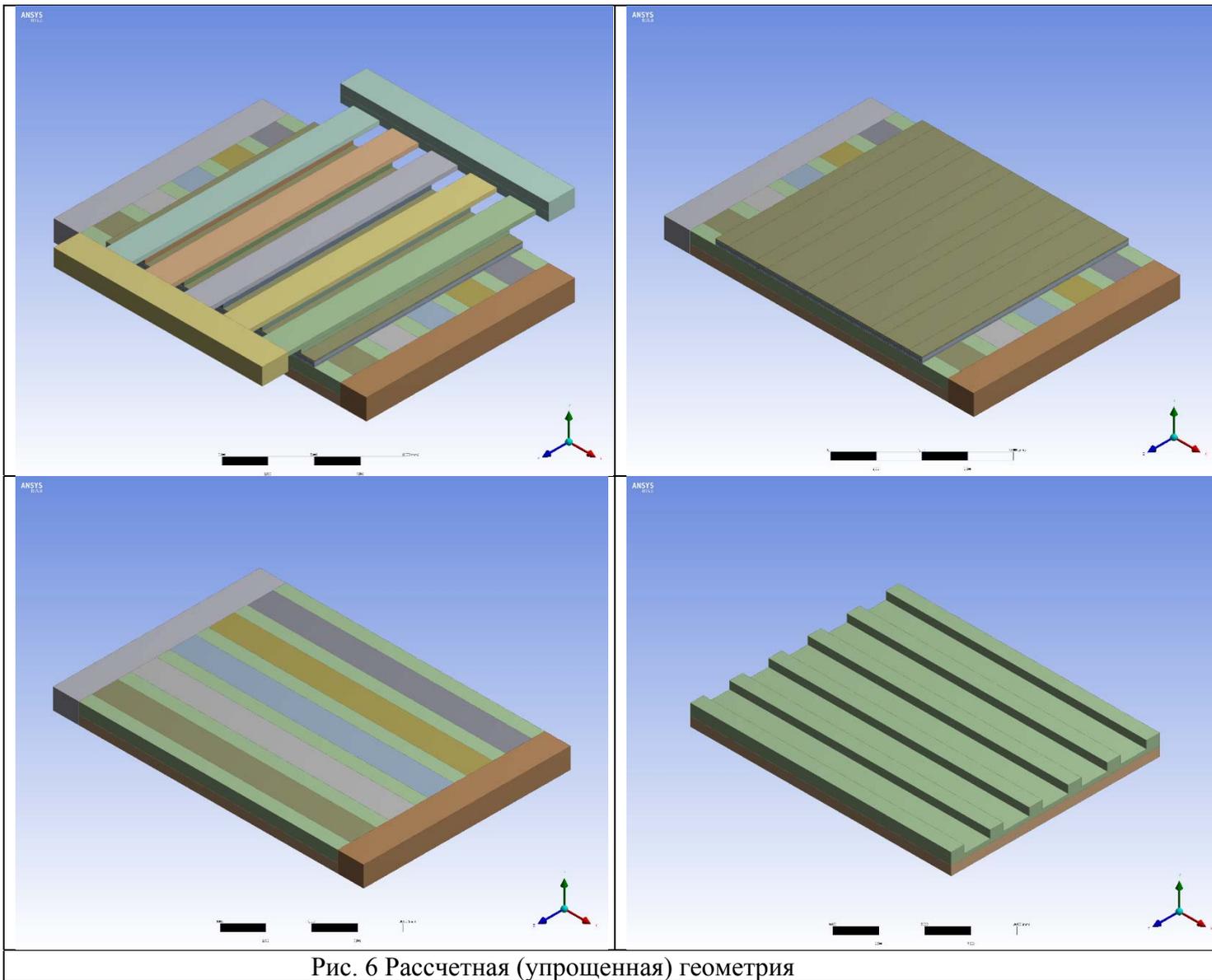
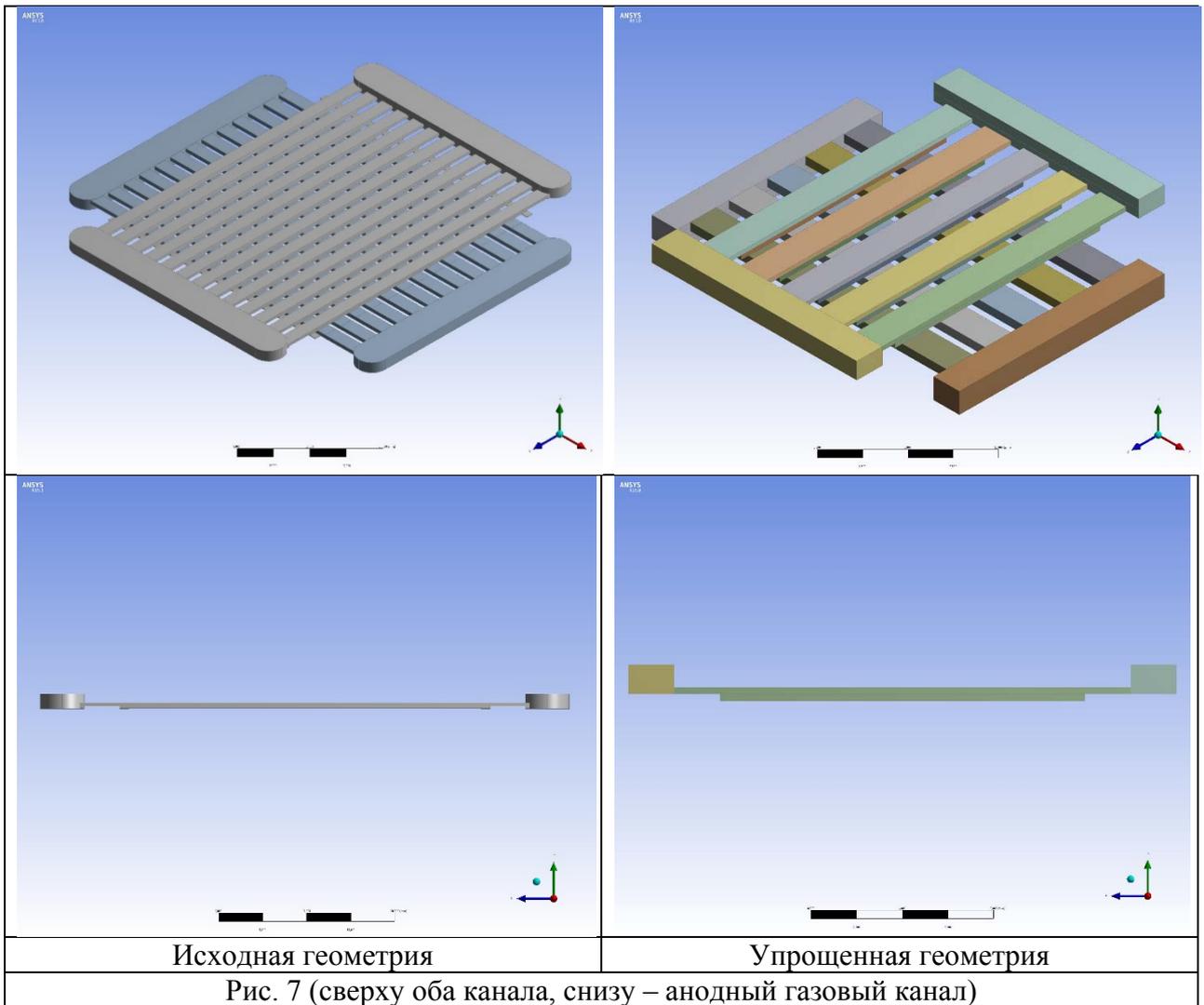


Рис. 6 Расчетная (упрощенная) геометрия

Рис. 6 иллюстрирует упрощенную геометрию, на которой и проводились расчеты. На нем последовательно убирается одно или несколько тел, в итоге остается только катодный токовый проводник. Цветом выделены различные тела. Для лучшего построения сетки некоторые тела разделены на несколько.



На рис. 7 изображены газовые каналы в оригинальной и упрощенной геометриях. Ключевая особенность – “ступенька” на анодном канале – сохранена. Расчетная геометрия меньше по размеру, поэтому изображена в большем масштабе чем первоначальная. Цветом выделены тела (каждый газовый канал разбит на несколько подобластей: анодный на 12, катодный на 7).

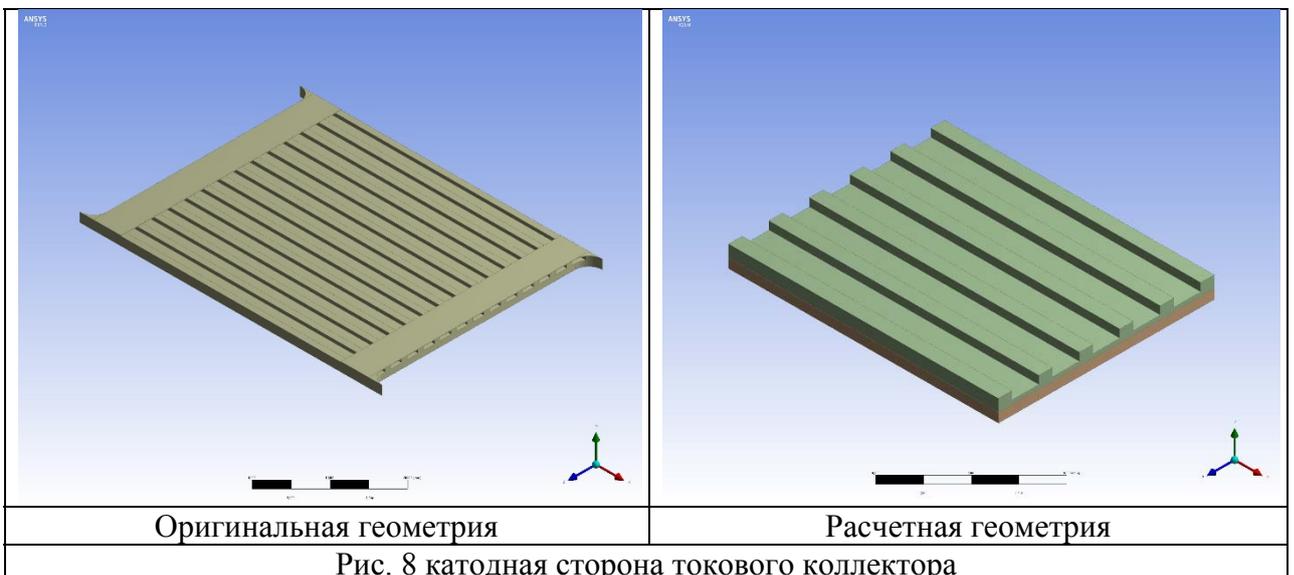
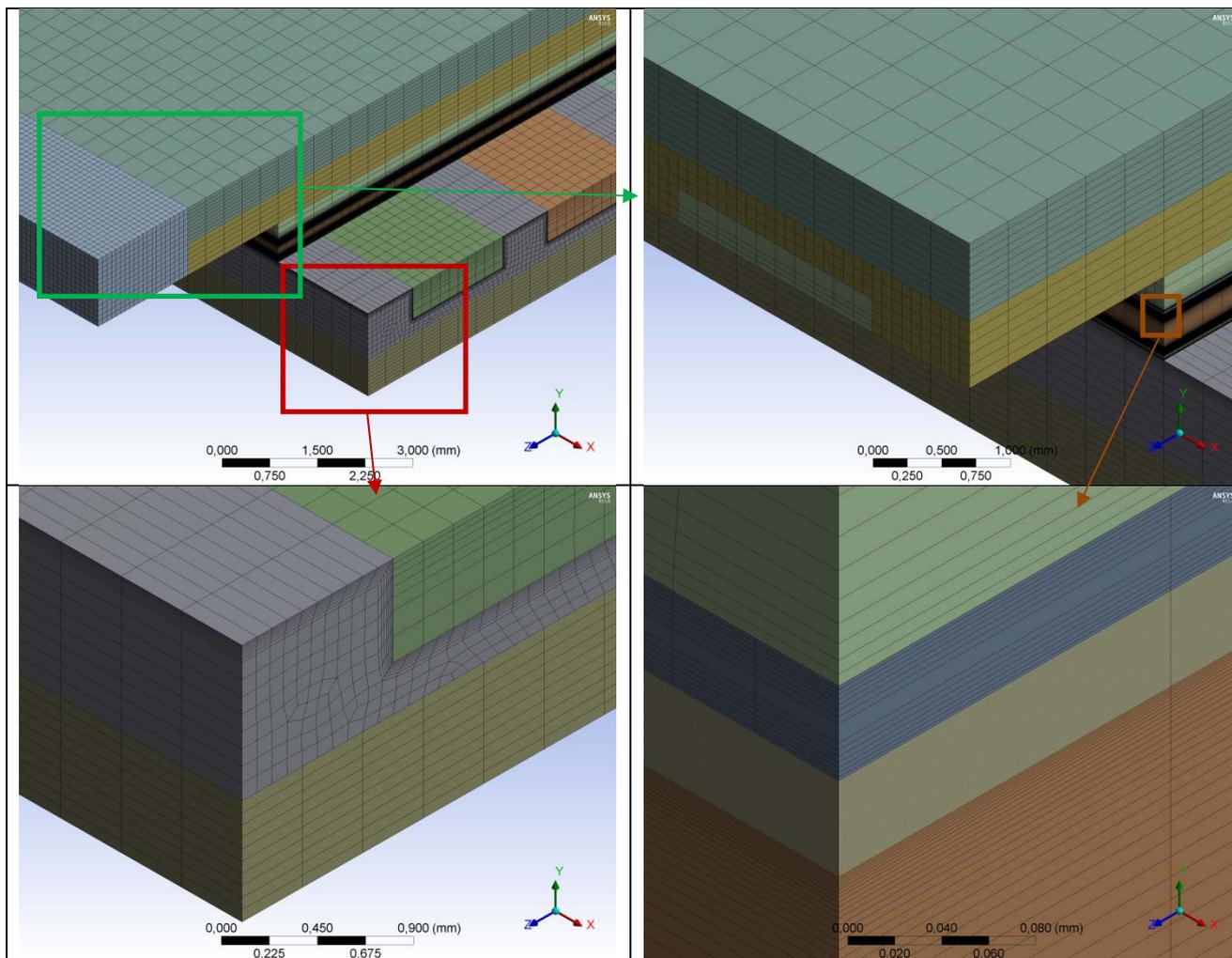


Рис. 8 также показывает разницу между двумя случаями геометрий.

Уменьшено число “перешейков” (с 14 до 6) и длина (итоговые размеры 40мм*40мм*1,6мм), убраны закругления на углах и уплотнительные пластины поперек каналов. Цветом выделены тела (на нижней части токового коллектора сетказначительно крупнее чем на верхней).

Разбиение на конечные элементы



В области скрыта магистральная часть топливного канала (сетка на ней отличается от сетки на продольной части канала).

Рис. 9 Расчетная сетка

На рис. 9 изображено разбиение на конечные элементы ТОГЭ в целом и некоторых его частей более подробно. Видно, что ячейки сильно анизотропны и измельчены в областях наибольших градиентов. Например, коллектор уточнен в области больших градиентов токов, газовые каналы – градиентов концентраций газов и скоростей, электролит – вблизи границ с электродами и т.д.

Построена преимущественно гексагональная сетка, которая даёт лучшие результаты при меньшем числе элементов по сравнению с сеткой из тетраэдров, построение которой не требует усилий. Также построенная сетка отличается выраженной анизотропией и пространственной неоднородностью созданной для оптимизации сетки. Заданы минимальные и максимальные размеры ячеек сетки для каждого тела, области

повышенной детализации, для создания анизотропии использовались методы Sweeri Inflation.

Граничные условия

1. Входные потоки ($T=1024$ K):
 - ✓ Катодный: $O_2:N_2=1:4$ (молей), поток $2 \cdot 10^{-6}$ кг/с
 - ✓ Анодный: $H_2:H_2O=98:2$ (молей), поток $2 \cdot 10^{-7}$ кг/с
2. На выходе:
 - состав температур соответствуют входным потокам,
 - давление атмосферное
3. На остальных поверхностях гран. условия адиабатические
4. Электрические гран. условия:
 - ✓ Анодная сторона: потенциал нулевой
 - ✓ Катодная сторона: задан постоянный потенциал
 - ✓ На остальных поверхностях – нулевой ток

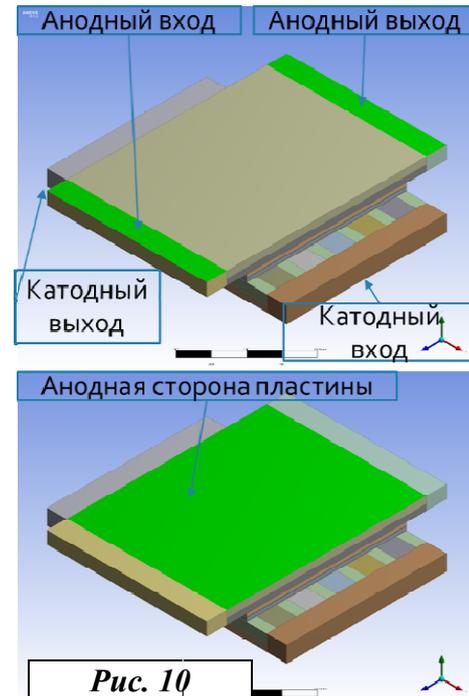


Рис. 10

Уравнения Навье-Стокса

Уравнение сохранения массы

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_i) = -\nabla \cdot \vec{J}_i + R_i + S_i$$

Общий вид уравнения сохранения массы и пригоден для несжимаемых, а также сжимаемых течений. Источник массы $R_i + S_i$ объясняется наличием химической реакции с твёрдой фазой. Причем второй член суммы – источник массы за счет диспергированной фазы и пользовательских функций.

Уравнение сохранения импульса

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \vec{v}) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot (\vec{\tau}) + \rho \vec{g} + \vec{F}$$

Где p это статическое давление, $\vec{\tau}$ - тензор напряжений, $\rho \vec{g}$: \vec{F} гравитационная и внешняя силы, соответственно.

Тензор напряжения $\vec{\tau}$ задан в виде
$$\vec{\tau} = \mu \left[\left(\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T \right) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{v} I \right]$$

Уравнение сохранения энергии.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \nabla \cdot (\bar{v}(\rho E + p)) = \nabla \cdot \left(k_{eff} \nabla T - \sum_j h_j \bar{J}_j + (\bar{\tau}_{eff} \cdot \bar{v}) \right) + S_h$$

Где k_{eff} это эффективная проводимость, и \bar{J}_j диффузионный поток веществ j . Первые три члена в правой стороне уравнения 1 представляют передачу энергии за счет теплопроводности, диффузии веществ и вязкой диссипации, соответственно. S_h включает в себя теплоту химической реакции, и любые другие объемные источники тепла.

В уравнении 1, $E = h - \frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2}$ (2) где подразумеваемая энтальпия h определяется для

идеальных газов как $h = \sum_j Y_j h_j$

В уравнении 2, Y_j это массовая доля веществ j и $h_j = \int_{T_{ref}}^T c_{p,j} dT$

Источники энергии, S_h в уравнении 1 включают источники энергии из-за химических реакций:

Где h_j^0 энтальпия образования веществ j и R_j объемная скорость образования веществ j .

Электрохимические уравнения

	На аноде	На катоде
$\nabla \cdot (\sigma_{sol} \nabla \phi_{sol}) + R_{sol} = 0$	$R_{sol} = -R_{an} (< 0)$	$R_{sol} = +R_{cat} (> 0)$
$\nabla \cdot (\sigma_{mem} \nabla \phi_{mem}) + R_{mem} = 0$	$R_{mem} = +R_{an} (> 0)$	$R_{mem} = -R_{cat} (< 0)$

где σ_{sol} электрическая проводимость, ϕ_{sol} электрический потенциал,

σ_{mem} - ионная проводимость, ϕ_{mem} мембранный потенциал,

R - объемный ток реакции.

Феноменологические выражения Батлера-Фолмера для тока реакции:

$$R_{an} = \left(\zeta_{an}^{j_{ref}} \right) \left(\frac{[A]}{[A]_{ref}} \right)^{\gamma_{an}} \left(e^{a_{an} F \eta_{an} / RT} - e^{-a_{cat} F \eta_{an} / RT} \right)$$

$$R_{cat} = \left(\zeta_{cat}^{j_{ref}} \right) \left(\frac{[C]}{[C]_{ref}} \right)^{\gamma_{cat}} \left(-e^{+a_{an} F \eta_{cat} / RT} + e^{-a_{cat} F \eta_{cat} / RT} \right)$$

Где R – ток реакции, η – перенапряжение

α, γ – безразмерные коэффициенты, ζ – удельная площадь поверхности

Перенапряжения η_{an} , η_{cat} на электродах даются следующими выражениями:

$$\eta_{an} = \phi_{sol} - \phi_{mem}^{n_0}$$

$$\eta_{cat} = \phi_{sol} - \phi_{mem} - V_{oc}$$

Причем объемные источники вещества (kg/m^3 лет реакции):

$$S_{H_2} = -\frac{M_{w,H_2}}{2F} R_{an} < 0$$

$$S_{O_2} = -\frac{M_{w,O_2}}{4F} R_{cat} < 0$$

$$S_{H_2O} = \frac{M_{w,H_2O}}{2F} R_{an} > 0$$

Закон сохранения заряда для тока реакции: $\int_{anode} R_{an} dV = \int_{cathode} R_{cat} dV$

Источник энергии за счет электрохимии: $S_h = h_{react} - R_{an,cat} \eta_{an,cat} + I^2 R_{ohm} + h_L$

Где h_{react} - полное изменение энтальпии вследствие электрохимических реакций, $R_{an,cat} \eta_{an,cat}$ - это омическое сопротивление проводящих тел (media) и h_L - изменение энтальпии из-за конденсации/испарения воды.

Результаты моделирования

Начнем с распределения температуры в газовых каналах. Из-за реакции в электродах и тока, протекающего через проводник элемент нагревается. Граничные условия заданы так, что элемент охлаждается воздушным потоком. Из-за высокой теплопроводности металлических проводников теплообмен в основном идет через них. По рис. 11 видно, что газовый поток резко нагревается, при контакте с коллекторами.

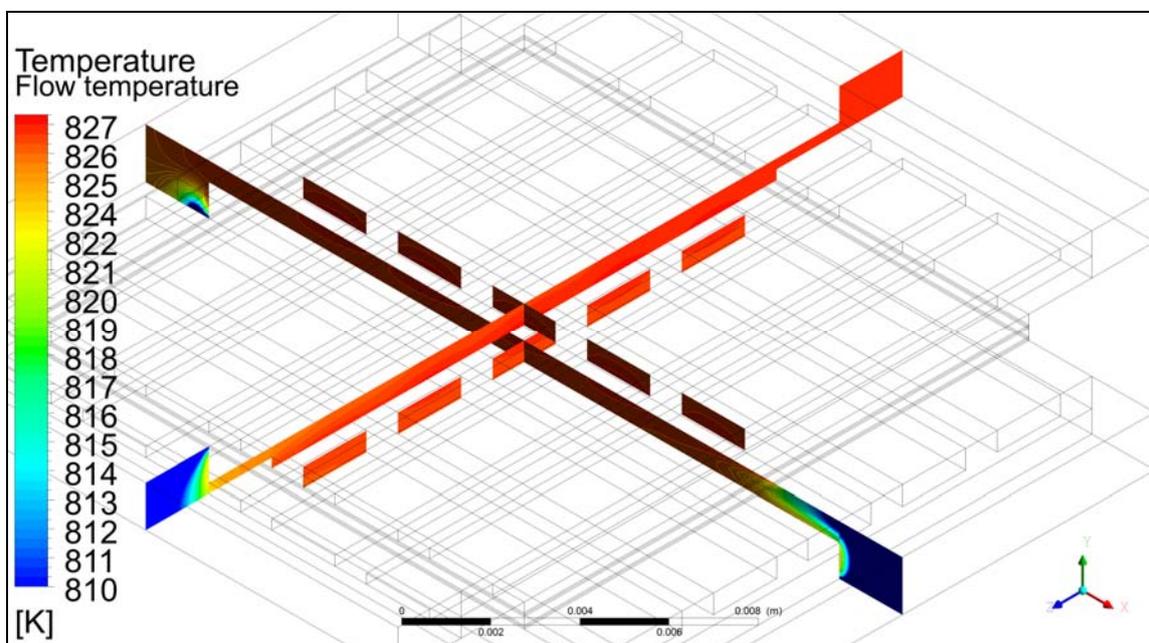


Рис. 11 Распределение температуры в сечениях газовых каналов. Топливный поток движется в направлении “-Z”, воздушный -“-X”

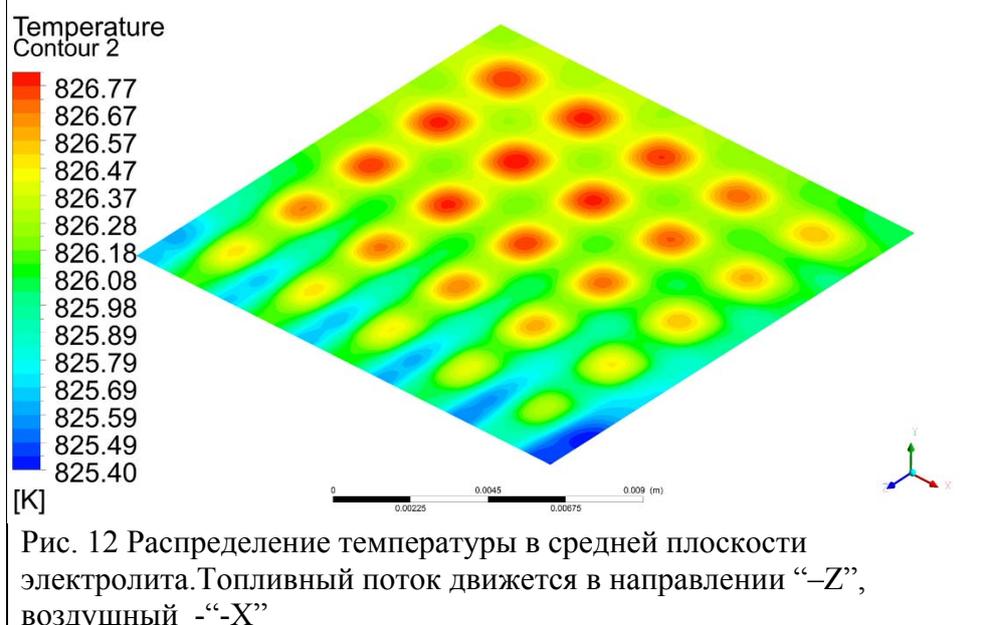
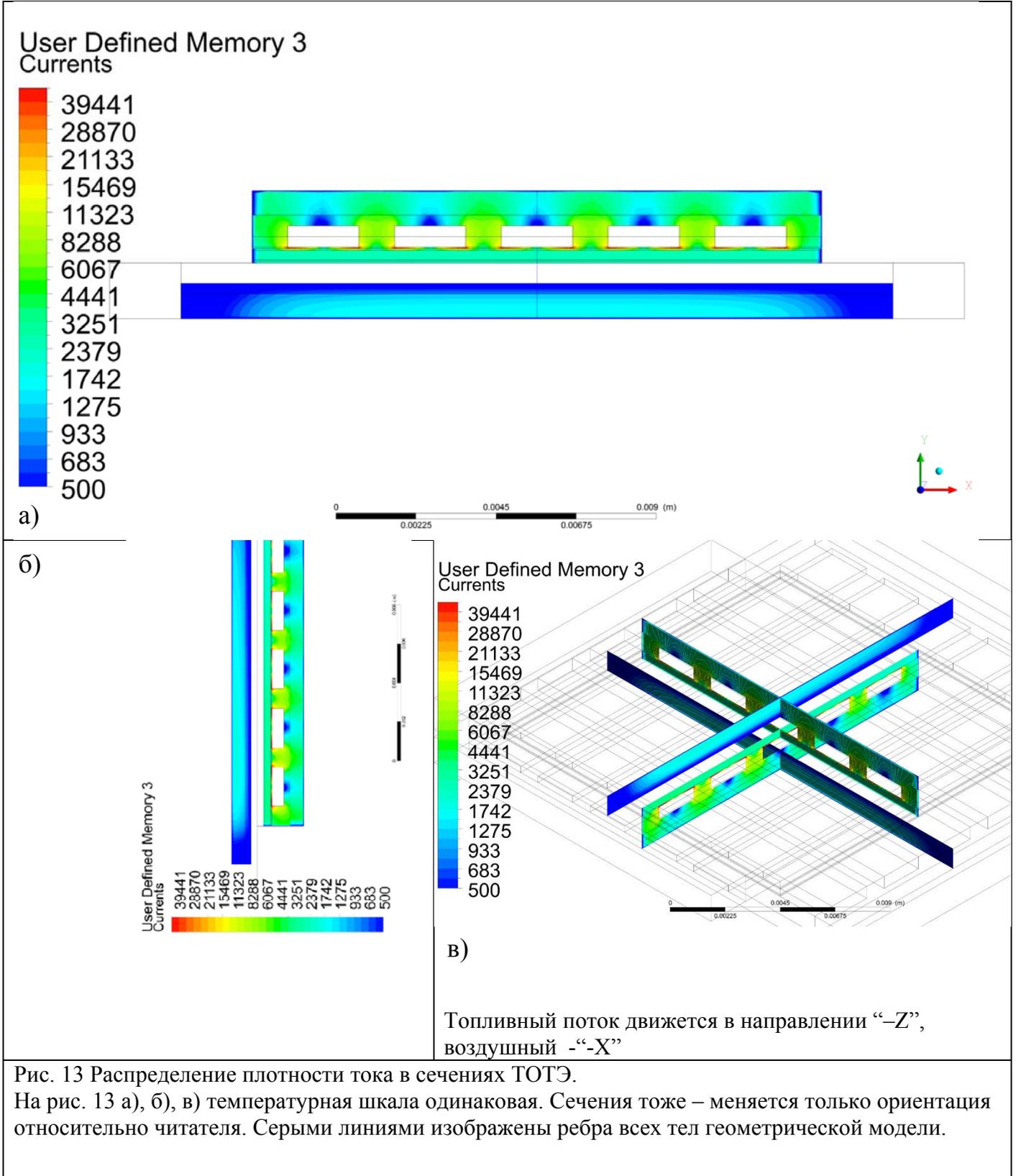


Рис. 12 Распределение температуры в средней плоскости электролита. Топливный поток движется в направлении “-Z”, воздушный -“-X”

Распределение температуры в средней плоскости электролита на рис. 12 анизотропно и имеет ряд локальных максимумов. Они находятся на пересечении проекций газовых каналов. Из-за высокой теплопроводности проводника газ резко нагревается коллектором на входе т.е. температуры газа и коллектора близки. Далее происходит нагрев за счет

реакции, но газ нагревается быстрее, т.к. площадь контакта газовых каналов с электролитом больше, чем соответствующая площадь в коллекторе. Изменение температур больше вдоль топливных каналов т.к. скорость потока топлива значительно меньше чем у воздуха.

Перейдем к анализу распределения плотности тока в ТОТЭ.



Как видно из рис.13 плотность в коллекторе между газовыми каналами плотность тока больше за счет Y компоненты тока и достигает максимума в анодном и катодном токораспределительных слоях за счет Xi Zкомпонент плотности тока соответственно.

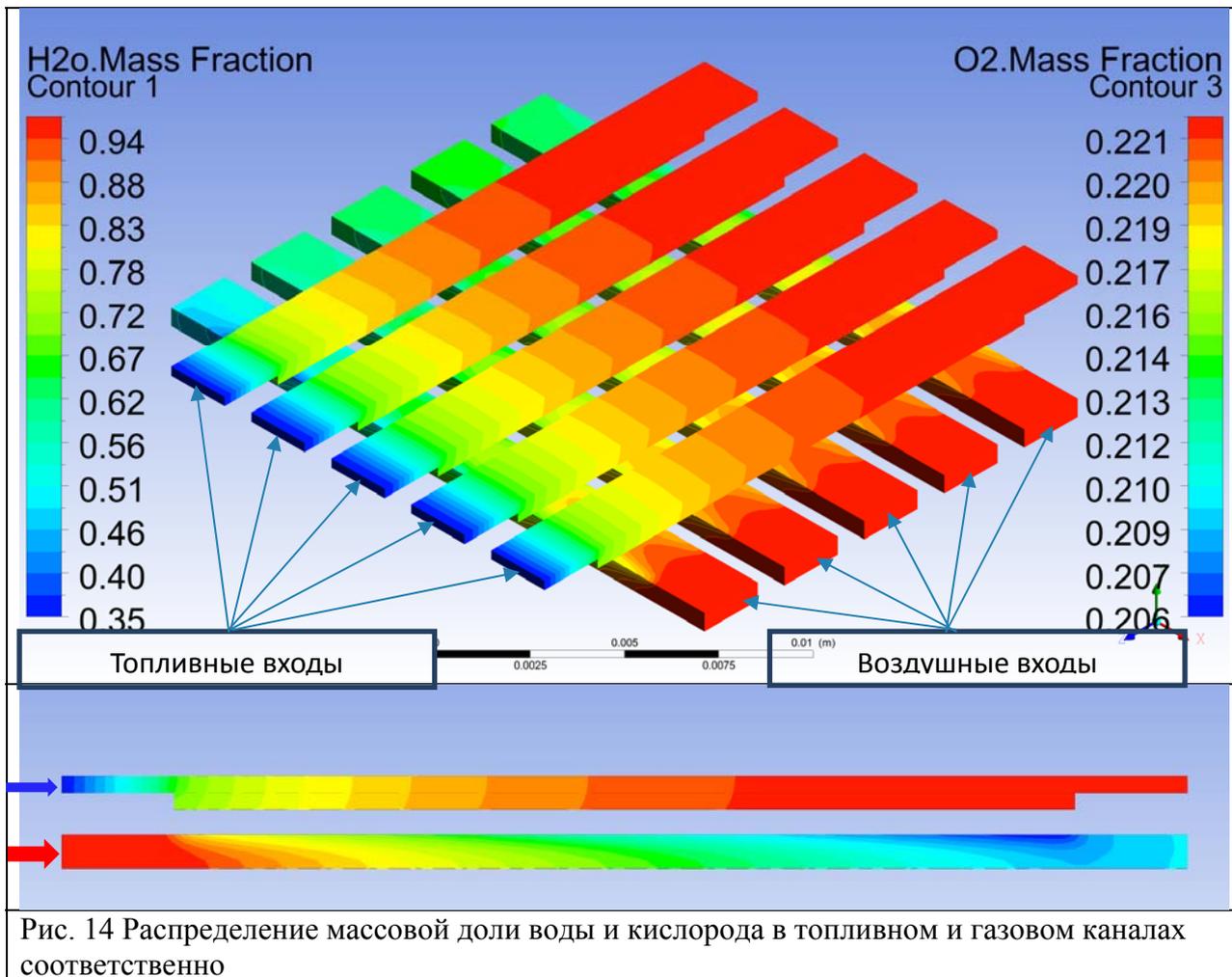


Рис. 14 Распределение массовой доли воды и кислорода в топливном и газовом каналах соответственно

Так как за счет реакции на катоде тратится кислород, на аноде – водород, но образуется вода. Поэтому концентрации упомянутых веществ зависят от координат. По мере продвижения по каналам топливная смесь теряет водород и насыщается водяным паром, аналогично концентрация кислорода в воздушном канале падает (Рис 14).

Соответственно изменяется ЭДС, зависящая от температуры и концентрации реагентов, что и будет продемонстрировано далее.

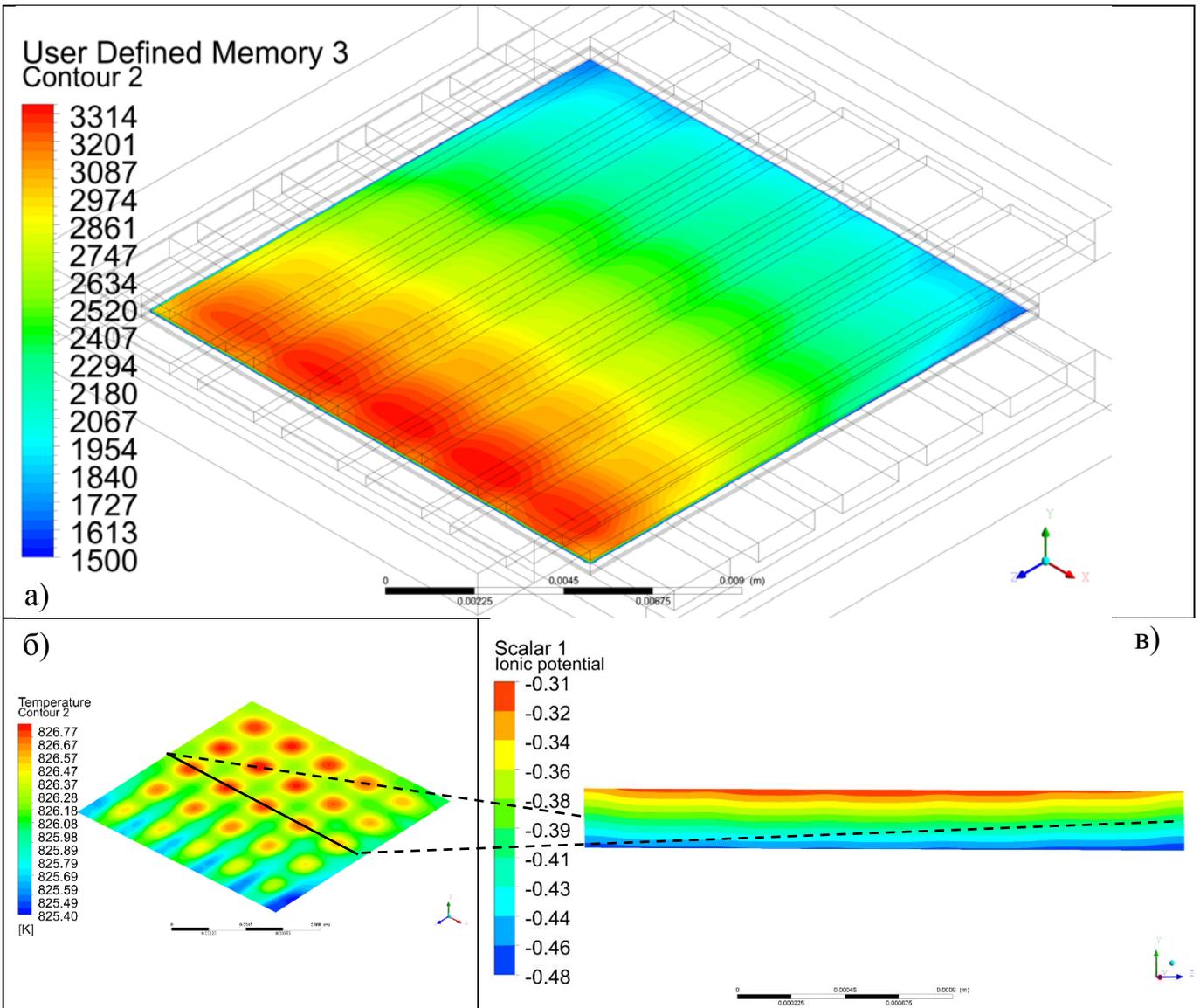


Рис. 15 а) распределение плотности тока в средней плоскости электролита.

Рис. 15 б) распределение температуры в средней плоскости электролита.

Рис. 15 в) распределение ионного потенциала сечения электролита и электродов плоскостью YZ

Так как поток воздуха намного быстрее топливного и температура меняется слабо, то изменение ЭДС в основном происходит из-за изменения концентраций водяного пара и водорода. То есть ЭДС наиболее значительно изменяется в направлении топливного потока (рис. 15 а)).

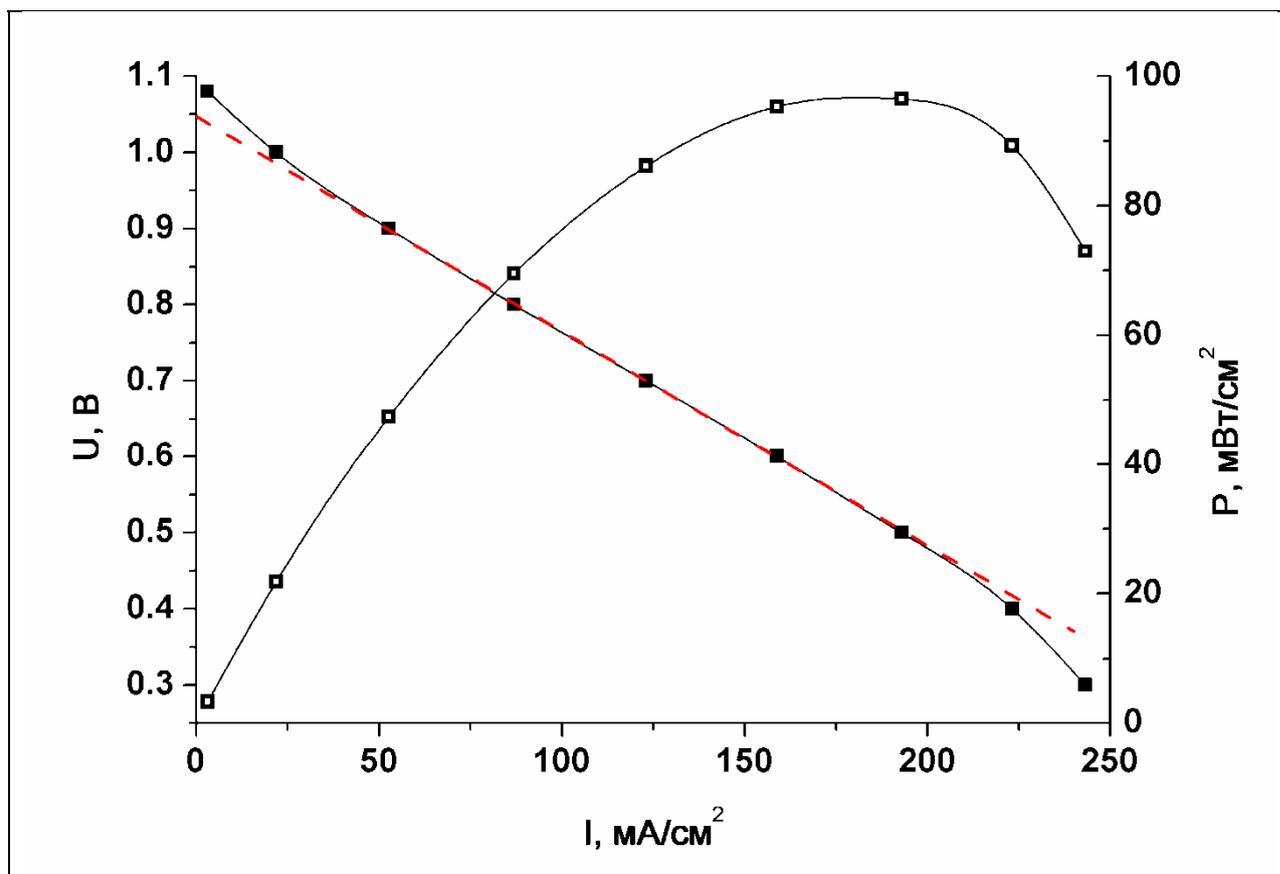


Рис. 16 Вольтамперная и мощностная характеристики модельного ТОТЭ

Однородными квадратами выделены вычисленные точки ВАХ элемента.

Красная пунктирная линия – аппроксимация ВАХ по точкам от 0,5 до 0,9 В.

Квадраты с белой точкой в центре – мощностная характеристика элемента.

Как видно из рис. 16 в районе малых и больших токов возникает нелинейность в ВАХ модельного ТОТЭ. При малых токах (меньше 50 мА/см²) загиб связан с активацией электролита (с ростом температуры ионная проводимость электролита увеличивается). При токах, больших 200 мА/см² проявляется значительное падение концентрации водорода и увеличение концентрации воды, что уменьшает ЭДС элемента.

Закключение.

1. Проверена работоспособность модели
2. В модель добавлена зависимость ЭДС от концентрации и температуры
3. Рассчитано распределение токов, температур и концентраций газов в ТОТЭ в зависимости от напряжения внешней цепи
4. В дальнейшем в модель планируется добавить СО и СН₄ в качестве реагентов и рассчитать вышеуказанные величины в реальной геометрии.

Список литературы

1. Modeling Solid Oxide Fuel Cells: Methods, Procedures and Techniques
Editors: Bove R., Ubertini S.(2008), 4
2. Д.Норри, Ж. де Фриз, «Введение в метод конечных элементов» (1981), 9
3. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 36 (2001) 3003– 3010
Thermal conductivity of dense and porous yttria-stabilized zirconia
K. W. SCHLICHTING, N. P. PADTURE, P. G. KLEMENS
4. Letters
11 June 2006
Three-dimensional reconstruction of a solid-oxide fuel-cell anode
JAMES R. WILSON, WORAWARIT KOB SIRIPHAT , ROBERTO MENDOZA ,
HSUN-YI CHEN , JON M. HILLER, DEAN J. MILLER, KATSUYO THORNTON,
PETER W. VOORHEES , STUART B. ADLER AND SCOTT A. BARNETT
5. Materials Express
Copyright © 2013 by American Scientific Publishers
Analysis of impact of sintering time on microstructure of LSM-YSZ composite cathodes
by X-ray nanotomography
Yong Guan, Yunhui Gong, Gang Liu, Xiangxia Song, Xiaobo Zhang, Ying Xiong,
Haiqian Wang and Yangchao Tian

*[3], [4], [5] статьи использовались для реалистичного задания параметров модели.