

Министерство образования и науки Российской Федерации

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

(государственный университет)

Факультет общей и прикладной физики

Учреждение Российской академии наук Институт физики твёрдого тела РАН

На правах рукописи

УДК 004.942

Смирнов Денис Борисович

**Изучение процессов сопряженного переноса массы, тепла и заряда в батарее  
твердооксидных топливных элементов**

Выпускная квалификационная работа на соискание степени магистра

Направление подготовки 010900 «Прикладные математика и физика»

Научный руководитель д.ф.-м.н. Бредихин Сергей Иванович

2016 г.

# Содержание

## 1. Введение

1. Введение в понятие ТОТЭ
2. Виды ТОТЭ, их плюсы и минусы
3. Роль моделирования батареи из ТОТЭ
  1. Цели
  2. Ожидаемые результаты
4. Роль моделирования импеданса
  1. Цели
  2. Ожидаемые результаты

## 2. Моделирование батареи

1. Постановка задачи
  1. Мотивация
  2. Ожидаемые результаты
2. Реализация
  1. Технические ограничения
  2. Концепция виртуальных тел
  3. Оборудование, используемое для расчетов
  4. Граничные условия
    - 1) Геометрия задачи
    - 2) Формулировка граничных условий 50x50мм
    - 3) Формулировка граничных условий 100x100мм
  5. Реализация
    - 1) Метод реализации
    - 2) Описание системы дифференциальных уравнений
    - 3) Тепловые свойства эффективной среды модели эффективной среды
    - 4) Электрические свойства эффективной среды
3. Результаты
  1. Электричество
  2. Температура
4. Проведенные модификации и их итоги

## 3. Моделирование импеданса

1. Постановка задачи
  1. Мотивация
  2. Цели
  3. Ожидаемые результаты
2. Реализация
  1. Описание процесса в целом
  2. Comsol

- 1) Система уравнений
    - 2) Граничные условия
    - 3) Описание процесса
  3. ZView
    - 1) Описание программы
    - 2) Описание модели импеданса
    - 3) Описание процесса
3. Результаты
  1. Описание
  2. Интерпретация
  3. Выводы
4. Планируемые работы
4. Краткие выводы
  1. Батарея
    1. Прделанная работа
    2. Описание результатов
    3. Ценность результатов
    4. Ценность планируемых работ
  2. Импеданс
    1. Прделанная работа
    2. Описание результатов
    3. Ценность результатов
    4. Ценность планируемых работ
5. Список литературы

# 1 Введение

## 1.1 Принцип работы ТОТЭ

Твердооксидные топливные элементы – разновидность топливных элементов, в которых служит электролит является твердофазным и принадлежит к классу суперионных проводников, обладающий высокой проводимостью по ионам кислорода. Эти элементы работают при высокой температуре (700–1000°C) и имеют целевое применение в основном в стационарных установках мощностью от 1 кВт и выше. Для работы топливного элемента необходимо обеспечить непрерывное снабжение электродов топливом (водород и/или СО) и окислителем (воздух). В процессе работы кислород из воздушного потока абсорбируется на катоде и в виде ионов диффундирует через мембрану, перенося электрический заряд, а на аноде вступает в реакцию с водородом/СО из топливного потока с образованием воды/СО<sub>2</sub> (Рис 1).

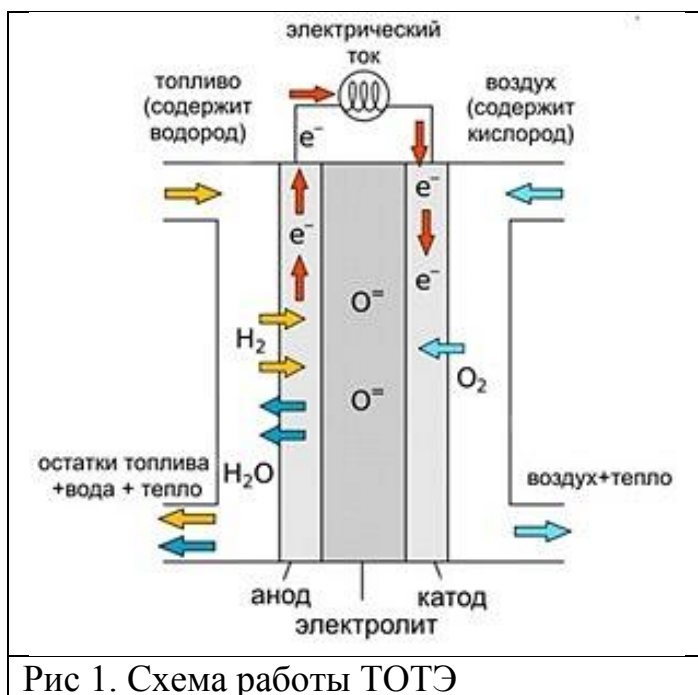
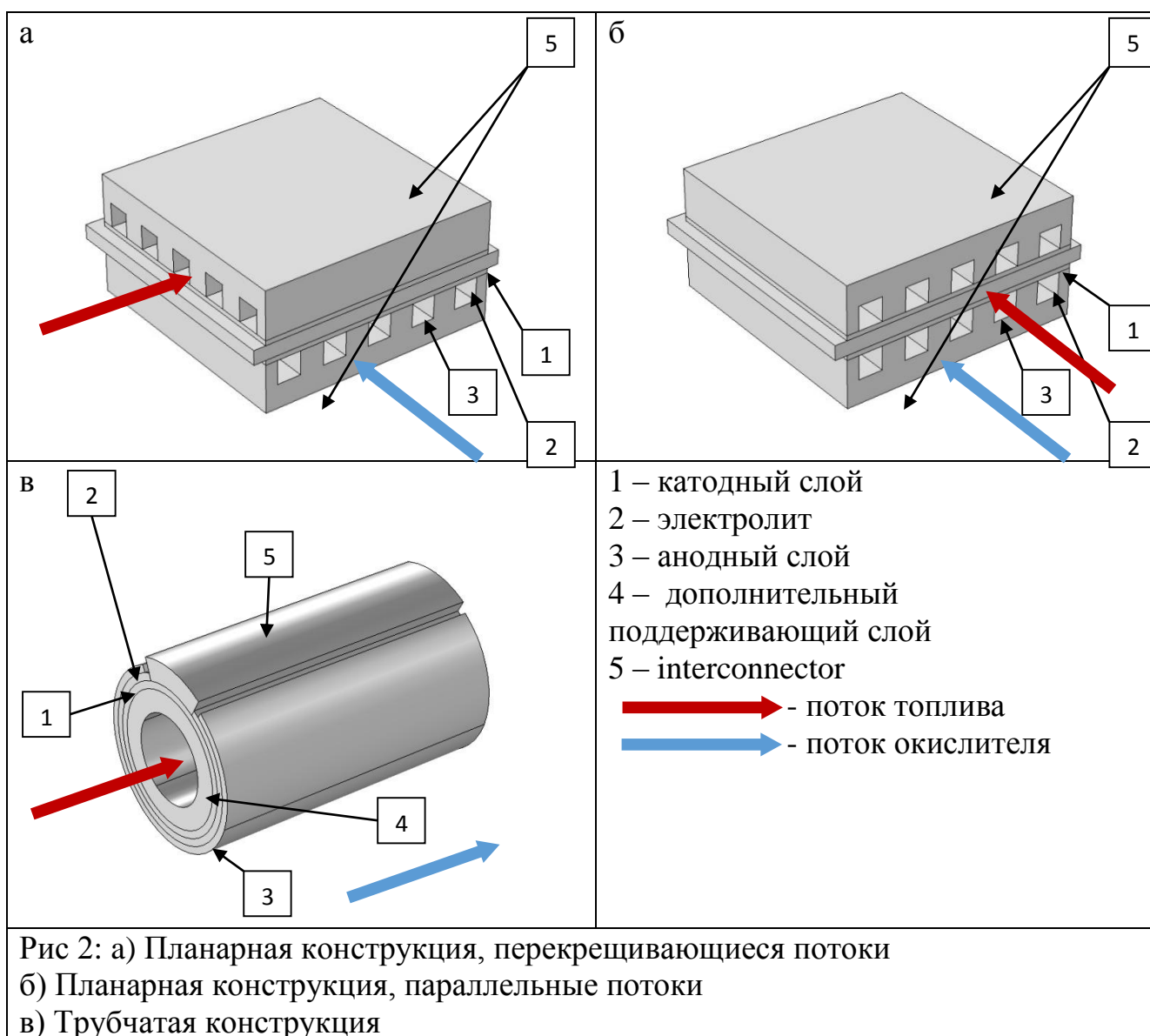


Рис 1. Схема работы ТОТЭ

Процесс производства электроэнергии в топливных элементах значительно более эффективен, чем в тепловых машинах, поскольку его КПД ограничен не идеальным циклом, а термодинамическими параметрами химической реакции. Кроме того, в ТЭ нет движущихся частей, а горение топлива происходит каталитически, без взрывов и пламени, что делает процесс бесшумным и экологически чистым, поскольку в таких условиях не образуются токсичные оксиды азота. Для получения рабочих напряжений и плотностей мощности ТЭ соединяют последовательно в батареи.

## 1.2 Виды конструкций ТОТЭ, их преимущества и недостатки

Отдельный ТЭ, включающий газоплотную мембрану твёрдого электролита, а также анодный и катодный электроды, далее для краткости мы будем называть мембранно-электродным блоком (МЭБ). Для устойчивой работы МЭБ его катод должен обдуваться воздухом (либо другой газовой смесью с существенным содержанием кислорода), анод — топливом, оба электрода должны быть обеспечены качественным токосъёмом со всей площади, а от МЭБ в целом должно эффективно отводиться побочно генерируемое тепло. Пожалуй, одной из самых сложных является проблема герметизации газовых объёмов, поскольку даже малая течь между камерами с окислителем и топливом приводит к интенсивному локальному горению и разрушению конструкции. Существует большое количество концептуальных решений для обеспечения всех потребностей, но к настоящему времени наибольшее распространение получили два типа геометрии МЭБ: планарная и трубчатая (Рис. 2).



Планарная конструкция обеспечивает высокую плотность расположения элементов батареи, в то время как в трубчатой достигнуть ее крайне затруднительно, и простую и эффективную передачу тока от элемента к элементу. Проблема низкой плотности частично решается уменьшением диаметра трубок, поскольку при сохранении толщины стенки и уменьшении диаметра трубок падает доля пустот в конструкции; в итоге в нынешнем состоянии произошёл переход к так называемым микротрубкам с диаметром около миллиметра и длиной несколько миллиметров. Трубчатая конструкция более устойчива к перепадам температуры, ее легче герметизировать при сборке за счет меньшей длины границы соединения (длина окружностей торцов трубок меньше периметра прямоугольника для планарных ТОТЭ). Однако сопротивление трубчатой конструкции выше за счет удлинения токовых путей, также их производство требует применения более дорогих промышленных методов.

Другая важная конструкционная характеристика ТОТЭ – тип слоя, ответственного за обеспечение механической прочности. Этот слой делается значительно более толстым, чем остальные слои (до 2 мм вместо 5-50 мкм). По этому признаку МЭБы разделяются на катод-поддерживающие, анод-поддерживающие, электролит-поддерживающие и элементы, в которых прочность обеспечивается слоем керамики либо металла.

Исторически широкое распространение получили катод-поддерживающие МЭБы, однако впоследствии данное направление было признано бесперспективным вследствие низкой проводимости и низкой температуры спекания большинства катодных материалов, приводящей к необходимости использования «холодных» методов нанесения электролита.

Электролит-поддерживающие схемы хороши тем, что материалы электролитов, как правило, дешевы, и обладают хорошими механическими свойствами. Также важно, что при температурах порядка 1500°C электролит спекается в газоплотную керамику, что позволяет сначала спечь поддерживающий слой, а затем уже наносить на него остальные функциональные слои и спекать их при меньшей температуре, исключая нежелательные химические реакции между слоями. Однако достаточной проводимости электролит достигает при высоких температурах, поэтому электролит-поддерживающие МЭБы работают в диапазоне температур не менее 850°C при толщине не менее 150 мкм. На настоящий момент эта схема получила наибольшее распространение.

Вторая по популярности схема – анод-поддерживающие МЭБы, на основе кермета NiO-YSZ или подобных ему. Благодаря высокой прочности, высокой проводимости и низкой взаимной растворимости оксидов никеля и циркония

кермет на их основе прекрасно выполняет несущие функции, снимая их с мембраны электролита. В результате удается снизить толщину слоя электролита до 2-10 мкм, что приводит к возможности работы при менее высоких температурах (600°C - 800°C). Наиболее существенный недостаток данного типа элементов – подверженность растрескиванию электролита в процессе приготовления и эксплуатации вследствие значительной разницы коэффициентов термического расширения оксидов никеля и циркония (14 и  $11,5 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ ), а также значительного объёмного эффекта восстановления оксида. Регулируя толщину электролита, контролируя процесс восстановления, подбирая оптимальное соотношение составляющих в композите и модифицируя микроструктуру можно нейтрализовать данные проблемы.

Внешняя поддержка (керамическая, либо металлическая) также позволяет снизить рабочие температуры. Основными преимуществами керамической поддержки является высокая химическая стабильность и совместимость с остальными компонентами ТОТЭ (также керамическими), поэтому применима в случае высоких рабочих температур. Недостаток керамики заключается в высокой хрупкости по сравнению с металлами, что делает выбор металл-поддерживающей конструкции предпочтительным для систем, предусматривающих регулярное и резкое термоциклирование. Производство же металл-поддерживающих элементов, также, как и катод-поддерживающих элементов, возможно только с использованием низкотемпературных методов нанесения электролита.

## 1.3 Роль моделирования батареи из ТОТЭ

### 1.3.1 Цели

В ходе разработки конструкции батареи возникает несколько вопросов, на которые нельзя достаточно точно ответить, используя простые оценки. Например, какова максимальная температура в батарее и в какой точке она может быть зафиксирована? Какие максимальные градиенты температуры и где? Какова равномерность распределения тока по плоскости элементов? Каково гидравлическое сопротивление топливных каналов с учётом того, что вдоль них состав газов и температура кардинально меняются? И так далее.

При помощи моделирования батареи из ТОТЭ решались две основные задачи:

- Получение распределений температуры, электрического тока, газовых составов, скоростей и давлений для лучшего понимания процессов, происходящих в батарее в рабочем режиме
- Оптимизация конструкции батареи на основе полученных данных. В частности, обеспечить температуру в допустимом диапазоне (750–900°C), по возможности одинаковые условия работы каждого МЭБа для

максимизации утилизации топлива и эффективности использования батареи, перепад давления не более 5 кПа.

### *1.3.2 Результаты*

Результаты выполненных работ – трехмерные распределения скорости, давления и составов газовых потоков, электрический потенциал вещества мембранно-электродного блока (МЭБа), температуру газовых потоков и МЭБа для батарей 50x50 мм и 100x100 мм. По итогам анализа расчетов батареи 100x100 мм был выявлен ряд недостатков, для устранения которых была изменена конструкция металлической части батареи, температура входного воздушного потока и проведен повторный расчет, показавший, что выявленные проблемы были успешно устранены.

## 1.4 Роль моделирования импеданса

### *1.4.1 Цели*

Импедансная спектроскопия широко используется для исследования электрохимических процессов, поскольку позволяет получить существенно больше информации об образце, нежели обычное измерение сопротивления. Процессы, протекающие с существенно разными временами релаксации, выглядят на спектрах импеданса как отдельные особенности, параметры которых могут быть измерены независимо. В случае пористого электрода ТОТЭ спектр импеданса может иметь достаточно сложную структуру. В литературе встречается большое число моделей для его описания: от простых и общих, до узко специфичных для конкретных семейств материалов. В ЛСДС ИФТТ РАН ранее была построена общая модель пористого электрода, учитывающая неравномерное распределение интенсивности реакции в толще электрода вследствие конкуренции транспортного сопротивления по ионам и электронам и сопротивления реакции. При соблюдении некоторых условий аппроксимация экспериментальных спектров расчётными кривыми позволяет определить удельное ионное сопротивление материала электрода, а также удельные сопротивление и емкость реакции в нём. Однако существует обстоятельство, которое существенно ограничивает применимость и предсказательную ценность данной модели: импеданс модели рассчитывается аналитически только в линейном случае, тогда как в рабочих режимах поляризационные кривые электродов существенно нелинейны. Численный расчёт в этом случае может помочь понять, как меняется спектр импеданса вследствие нелинейности и какие результаты можно получить, если аппроксимировать такие спектры линейной моделью.

### *1.4.2 Ожидаемые результаты*

Определить вид зависимости измеряемых физических параметров электрода от величины нелинейности.



## 2 Моделирование батареи

### 2.1 Постановка задачи

#### 2.1.1 Мотивация

В процессе протекания реакции происходит интенсивный разогрев батареи, в топливном потоке доля углеводородов падает, а водяного пара – растет. Проводимости составных элементов МЭБ, кинетические и термодинамические параметры реакции, теплоёмкость и вязкость газов сильно зависят от температуры и парциальных давлений реагентов, что порождает большое количество обратных связей в системе. Указанные процессы приводят к существенной неравномерности локальных условий протекания реакции. В результате в батарее устанавливается сложное распределение тока, температуры, состава, возникают механические напряжения. Значительные области батареи могут работать в неоптимальном режиме, что выражается в падении коэффициента утилизации топлива и/или в падении мощности, вырабатываемой батареей (в одних местах реакция практически не происходит из-за отсутствия топлива, в других же топливо просто не успевает утилизироваться и уносится с отработанным потоком).

Поэтому для задач разработки батарей ТОТЭ критически важна информация о распределении физических параметров, таких как температура, ток, локальный состав топлива и окислителя, в объёме батареи в различных режимах. Экспериментальное исследование таких распределений очень сложно технически реализовать, учитывая необходимость герметизации при высоких температурах; оно требует значительных затрат и может обеспечить очень ограниченную точность и локальность, поэтому актуально компьютерное моделирование. С его помощью становится возможным получить требуемую информацию, выявить проблемные участки батареи и оптимизировать геометрию, материалы, условия работы, оперативно отслеживая последствия вносимых изменений.

Текущее состояние развития компьютерной техники и программного обеспечения позволяет провести расчет в детальной геометрии, что, однако, требует значительных вычислительной мощности и длительных расчетов. Однако вычисления можно значительно упростить, осуществив переход к модели усреднённой эффективной среды, которая демонстрирует аналогичные распределения на масштабах батареи.

#### 2.1.2 Ожидаемые результаты

Ожидаемые результаты выполненных работ – трехмерные распределения скорости, давления и состава газовых потоков, электрического потенциала,

температуры, которые позволят лучше понять процессы, происходящие в работающей батарее и по итогам анализа которых можно выявить конструкционные недостатки при наличии таковых.

## 2.2 Реализация

### *2.2.1 Технические ограничения*

Вычисления газовых потоков, электрохимических реакций, протекающих в электродах МЭБ, процессов транспорта заряда и массы в геометрически точной модели потребовали бы значительных вычислительных мощностей (минимум 30 Gb оперативной памяти для одного повторяющегося элемента размером 50x50 мм или около 600-900 Gb для расчета батареи из 20 МЭБов и 2.5-3 Тб для батареи из 20 элементов 100x100 мм). Такие объёмы данных требуют для своей обработки соответствующих вычислительной процессорной мощности и времени.

Также для выполнения расчета с использованием строгой геометрии требуется большое число локальных материальных параметров, в том числе поляризационные кривые электродов, найти или измерить которые крайне затруднительно.

### *2.2.2 Концепция виртуальных тел*

Оказывается, возможно существенно упростить геометрическую модель батареи, в несколько раз снизив требования к вычислительным ресурсам, что позволит справиться с задачей силами небольшого расчётного сервера и получить адекватную картину распределения токов и температур на масштабе всей батареи. Упрощение состоит в том, что слоистая структура батареи заменяется на несколько виртуальных однородных тел, обладающих на масштабах батареи аналогичными свойствами. При этом теряется тонкая структура распределений физических величин на масштабах одного периода батареи, например, разница температур между анодом и катодом. Достаточно минимум четырёх типов таких тел: активная зона реакции, магистральный газовый канал, газораспределитель, внешний пояс. Активная зона должна, словно пористое тело, пропускать топливо и воздух в строго определённых направлениях, генерировать ЭДС и тепло при протекании электрохимической реакции, проводить электрический ток и тепло. Магистральный газовый канал служит только для вмещения газового потока, газораспределитель находится между активной зоной и магистральными газовыми каналами и также моделируется пористым телом. Внешний пояс непроницаем для газов, но проводит тепло и электрический ток.

### 2.2.3 Оборудование, используемое для расчётов

Таблица 1 - Оборудование, используемое для расчётов

<b>НАИМЕНОВАНИЕ КОМПОНЕНТЫ</b>	<b>ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОНЕНТЫ</b>
<b>ПРОЦЕССОР</b>	2x Intel® Xeon® CPU E5-2630 v2 @2.60 GHz (12 физических или 24 виртуальных ядра)
<b>ОПЕРАТИВНАЯ ПАМЯТЬ</b>	256 Gb DDR3
<b>ЖЕСТКИЙ ДИСК</b>	4 Тб
<b>ВИДЕОКАРТА</b>	GeForce GX 750 2Gb DDR5
<b>МАТЕРИНСКАЯ ПЛАТА</b>	Z9PE-D16 Series

### 2.2.4 Граничные условия

#### 2.2.4.1 Геометрия задачи

а) 50x50 мм

Одними из основных параметров, используемых для компьютерного моделирования батарей из ТОТЭ размером 50×50 мм, являются геометрические параметры батареи, включая геометрию элементов корпуса батареи с системой газовых каналов.

Схематический вид конструкции батареи из двух ТОТЭ представлен на Рисунке 3. Батарея с большим числом элементов может быть получена умножением повторяющегося узла (2,6,7,8): 1 – анодная концевая пластина, 2 – разделительные вкладыши, 3 – катодная концевая пластина, 4 – воздушные магистральные отверстия, 5 – топливные магистральные отверстия, 6 – топливный элемент, 7 – биполярная пластина, 8 – высокотемпературный герметик (Рисунок 3).

Указанная конструкция и число ТОТЭ в батарее полностью определяют требуемые геометрические размеры виртуальных тел модели, а также внутренние размеры слоёв, влияющие на эффективные усреднённые параметры виртуальных тел.

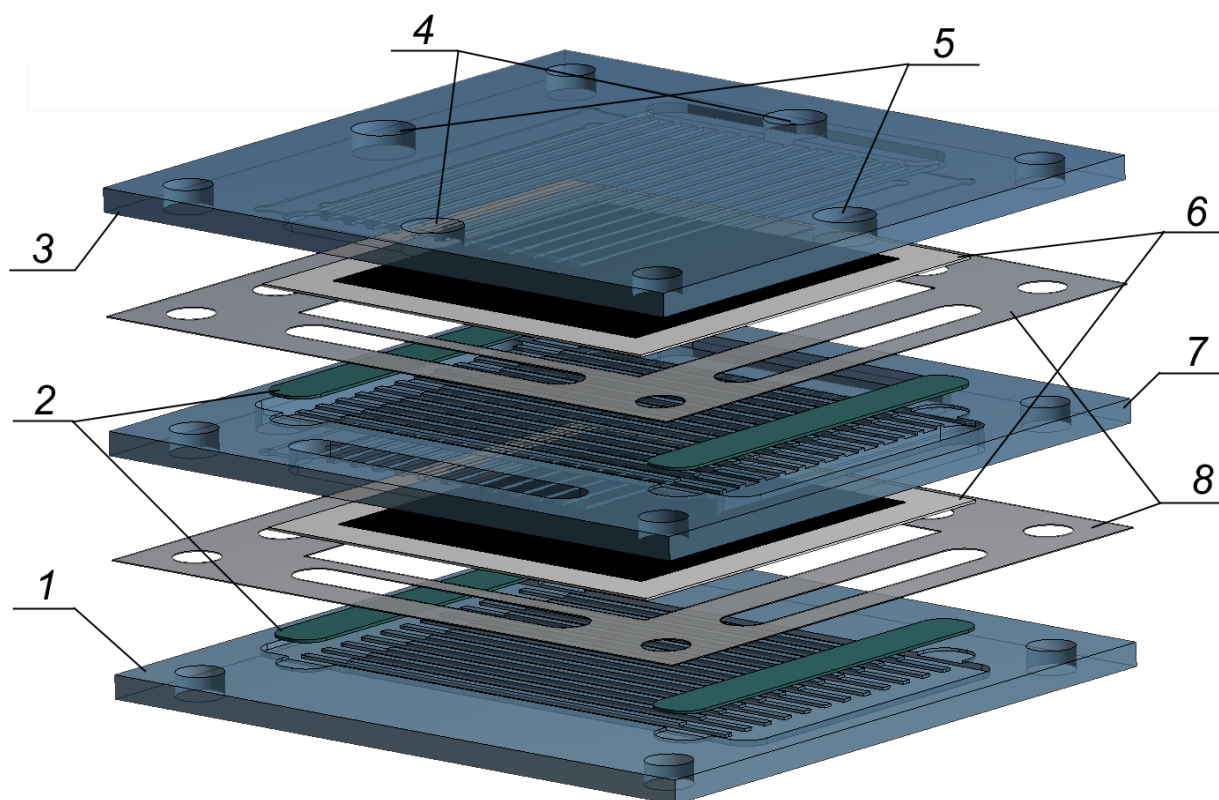


Рисунок 3 — Конструкция минимальной батареи из двух ТОТЭ. 1 – анодная концевая пластина, 2 – разделительные вкладыши, 3 – катодная концевая пластина, 4 – воздушные магистральные отверстия, 5 – топливные магистральные отверстия, 6 – топливный элемент, 7 – биполярная пластина, 8 – высокотемпературный герметик

Геометрические размеры составных частей батареи приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Геометрические размеры составных частей батареи 50x50мм

Виртуальное тело	Размеры (Д×Ш×В), мм
Активная зона реакции	38×38×53
Магистральный газовый канал	38×5×53
Газораспределитель 1	38×5×53
Газораспределитель 2	38×9×53
Внешний пояс	74×70×53
Концевая пластина	74×70×5

При этом активная зона реакции и газораспределители моделируются пористыми телами, внешний пояс и концевые пластины — сплошные твёрдые тела. Геометрические размеры слоёв батареи, влияющие на усреднённые параметры виртуальных тел, представлены в Таблице 3

Таблица 3 – Геометрические размеры слоёв батареи

Компонент батареи	Толщина (ширина)
Клеевой слой	150 мкм
Биполярная пластина	2,5 мм
Пластина электролита	150 мкм
Электроды	50 мкм
Токовые гребни	0,45 мм (1 мм)
Газовые каналы	0,45 мм (2 мм)

На рисунке 4 приведено модельное представление батареи в виде набора виртуальных тел.

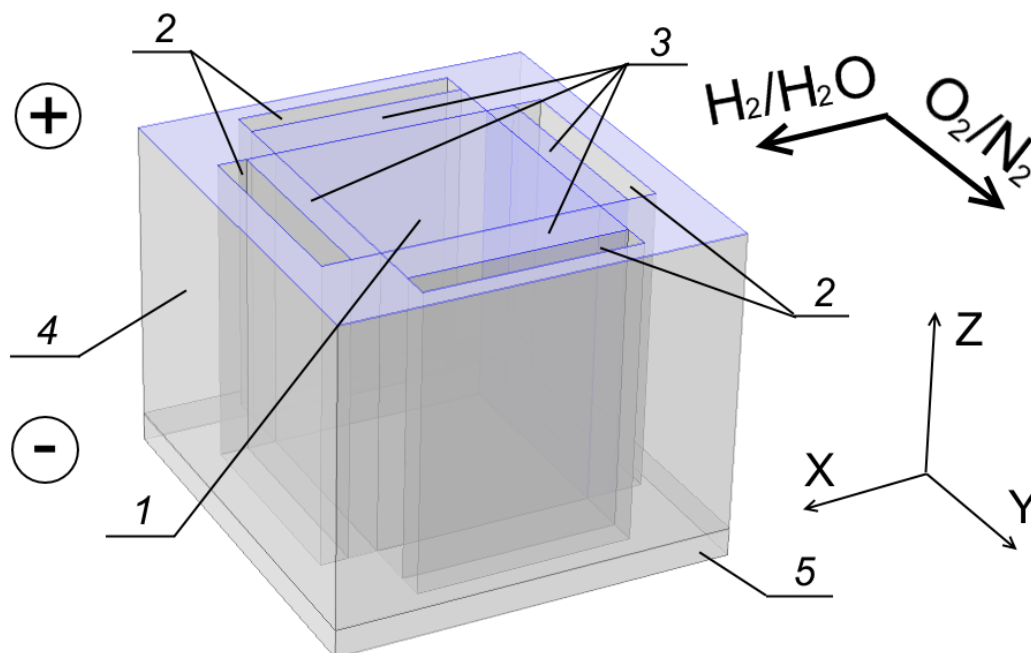


Рисунок 4 — Модель батареи ТОТЭ 50x50мм в представлении виртуальных тел:

1 – активная зона реакции; 2 – магистральные газовые каналы;  
3 – газораспределители; 4 – внешний пояс; 5 – концевая пластина.

Стрелками указаны полярность и направления течения газовых смесей в активной зоне реакции относительно осей координат

б) 100x100 мм

Таблица 4 – Геометрические размеры составных частей батареи 100x100мм

Виртуальное тело	Размеры (Д×Ш×В), мм
Активная зона реакции	90×90×53
Магистральный газовый канал	90×5×53
Газораспределитель 1	90×5×53
Газораспределитель 2	90×9×53
Внешний пояс	126×122×53
Концевая пластина	126×122×5

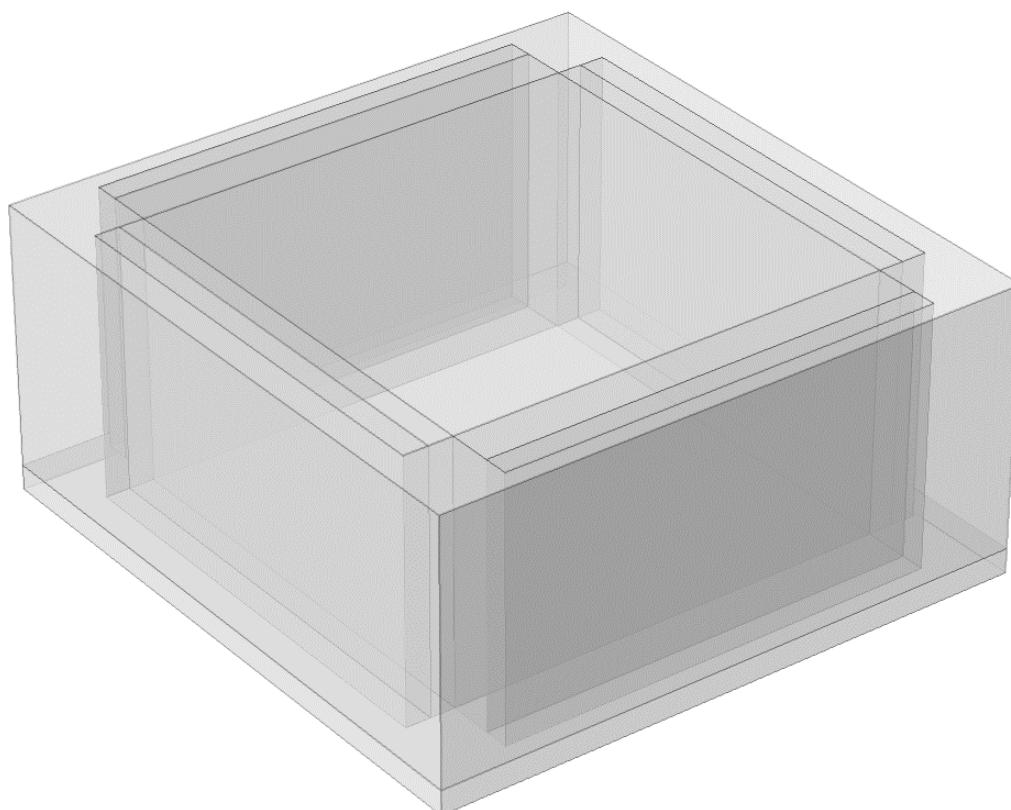


Рис. 5 Модель батареи ТОТЭ 50x50мм в представлении виртуальных тел

### 2.2.4.2 Формулировка граничных условий 50x50 мм

Таблица 5 Граничные условия для моделирования газовых потоков

ГАЗЫ	АНОД	КАТОД
<b>СОСТАВ ГАЗА НА ВХОДЕ</b>	86% H <sub>2</sub> , 14% H <sub>2</sub> O	21% O <sub>2</sub> , 79% N <sub>2</sub>
<b>РАСХОД ГАЗА, Л/С</b>	0,11	1,2
<b>ТЕМПЕРАТУРА НА ВХОДЕ, °С</b>	850	850
<b>ДАВЛЕНИЕ НА ВЫХОДЕ, АТМ</b>	1	1

Таблица 6 Граничные условия для моделирования распределения токов

ЭЛЕКТРИЧЕСТВО	НАПРЯЖЕНИЕ, В	НОРМАЛЬНЫЙ ТОК, А
<b>ВЕРХНЯЯ ПОВЕРХНОСТЬ</b>	10, 12.5, 15, 17.5	N/A
<b>НИЖНЯЯ ПОВЕРХНОСТЬ</b>	0	N/A
<b>ОСТАЛЬНАЯ ВНЕШНЯЯ ПОВЕРХНОСТЬ</b>	N/A	0

### Граничные условия для расчета температурного распределения

В качестве граничных условий задавалась температура газов на входах, равная 850°С, и радиационный закон теплообмена на внешних поверхностях, поскольку при высоких температурах именно излучение является основным механизмом теплообмена:

$$Q_s = \sigma_{SB}(T_{\text{печи}}^4 - T^4),$$

$Q_s$  — входящий поток тепла,

$\sigma_{SB}$  — постоянная Стефана — Больцмана,

$T_{\text{печи}}$  — температура печи, внутри которой находится батарея,

$T$  — температура батареи

### 2.2.4.3 Формулировка граничных условий 100x100 мм

Таблица 7 Граничные условия для моделирования газовых потоков

<b>ГАЗЫ</b>	<b>АНОД</b>	<b>КАТОД</b>
<b>СОСТАВ ГАЗА НА ВХОДЕ</b>	97% H <sub>2</sub> , 3% H <sub>2</sub> O	21% O <sub>2</sub> , 79% N <sub>2</sub>
<b>РАСХОД ГАЗА, Л/С</b>	0.62	6.7
<b>ТЕМПЕРАТУРА НА ВХОДЕ, °С</b>	850	850
<b>ДАВЛЕНИЕ НА ВЫХОДЕ, АТМ</b>	1	1

Таблица 8 Граничные условия для моделирования распределения токов

<b>ЭЛЕКТРИЧЕСТВО</b>	<b>НАПРЯЖЕНИЕ, В</b>	<b>НОРМАЛЬНЫЙ ТОК, А</b>
<b>ВЕРХНЯЯ ПОВЕРХНОСТЬ</b>	12.5, 15, 17.5	N/A
<b>НИЖНЯЯ ПОВЕРХНОСТЬ</b>	0	N/A
<b>ОСТАЛЬНАЯ ВНЕШНЯЯ ПОВЕРХНОСТЬ</b>	N/A	0

#### Граничные условия для расчета температурного распределения

В качестве граничных условий задавалась температура газов на входах, равная 850°С, и радиационный закон (закон Стефана — Больцмана) теплообмена на внешних поверхностях

$$Q_s = \sigma_{SB} (T_{\text{печи}}^4 - T^4)$$



## 2.2.5 Реализация

### 2.2.5.1 Метод реализации

#### а) Метод конечных элементов

Метод конечных элементов (МКЭ) — это численный метод решения дифференциальных уравнений с частными производными, а также интегральных уравнений, возникающих при решении задач прикладной физики.

Суть метода следует из его названия. Область, в которой ищется решение дифференциальных уравнений, разбивается на конечное количество подобластей (элементов). В каждом из элементов произвольно выбирается вид аппроксимирующей функции. В простейшем случае это полином первой степени (в ходе расчётов в данной работе использовались полиномы первой и второй степеней). Вне своего элемента аппроксимирующая функция равна нулю. Значения функций на границах элементов (в узлах) являются решением задачи и заранее неизвестны. Коэффициенты аппроксимирующих функций обычно ищутся из условия равенства значения соседних функций на границах между элементами (в узлах). Затем эти коэффициенты выражаются через значения функций в узлах элементов. Составляется система линейных алгебраических уравнений. Количество уравнений равно количеству неизвестных значений в узлах, на которых ищется решение исходной системы, прямо пропорционально количеству элементов и ограничивается только возможностями ЭВМ. Так как каждый из элементов связан с ограниченным количеством соседних, система линейных алгебраических уравнений имеет разрежённый вид, что существенно упрощает её решение.

#### б) Программный пакет для мультифизического моделирования Comsol

Программное обеспечение пакета COMSOL® предназначено для моделирования любых физических систем. COMSOL Multiphysics® включает в себя графический пользовательский интерфейс (GUI) COMSOL Desktop® и набор предварительно сконфигурированных пользовательских интерфейсов и инструментов моделирования (т.н. физические интерфейсы), которые предназначены для стандартных задач моделирования. Дополнительные модули расширяют возможности платформы мультифизического моделирования, обеспечивая моделирование для специфических областей применения и интеграцию с программными пакетами сторонних разработчиков и их функциями.

Нами использовались следующие физические интерфейсы: free and porous media flow, electric currents, transport of concentrated species и heat transfer in solids.

## 2.2.5.2 Описание системы дифференциальных уравнений модели

### • Потоки

**Определяемые переменные:**  
 $p, \vec{u}$  - давление и скорость газа

В газовых каналах (50x50 мм и 100x100 мм) решались уравнения Навье-Стокса для свободного потока (протекающего не в пористом веществе)

$$\rho(\vec{u} \cdot \nabla)\vec{u} = \nabla \cdot \left( -p\vec{l} + \mu(\nabla\vec{u} + (\nabla\vec{u})^T) - \frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot \vec{u})\vec{l} \right)$$
$$\nabla \cdot (\rho\vec{u}) = 0$$

$\rho$  – плотность газа,

$\mu$  – динамическая вязкость газа,

$\vec{l}$  – направление движения газа

Плотность и динамическая вязкость газа рассчитывались на основе известных давлений, составов и температур газов. Их формулы приведены в разделе, описывающем изменение химических составов газов.

В пористом теле добавляются переменные, описывающие пористость, проницаемость материала и источник массы реакции.

Для моделирования потоков, разрешённых только вдоль направления газовых каналов, устанавливались низкие (в 10 раз меньшие) значения проницаемости пористой среды во всех направлениях, кроме разрешённого. В разрешённом направлении проницаемость для анодного и катодного потоков принималась равной  $1 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2$ . Пористость рассчитывалась, исходя из геометрической доли площади сечения каналов, и составляла 0,156.

В уравнениях Навье-Стокса для пористых тел в двух сериях вычислений использовались различные упрощения: для батареи 50x50 мм мы полагали поток несжимаемым, тогда как в батарее 100x100 мм мы пренебрегли инерционным членом для сжимаемого потока в пористой среде.

## 1) Батарея из МЭБов 50x50 мм

При моделировании потоков в батарее 50x50 мм решалось уравнение Навье-Стокса для несжимаемого течения через пористую среду:

$$\frac{\rho}{\varepsilon_p} (\vec{u} \cdot \nabla) \frac{\vec{u}}{\varepsilon_p} = \nabla \cdot \left( -p\vec{l} + \frac{\mu}{\varepsilon_p} (\nabla\vec{u} + (\nabla\vec{u})^T) - \frac{2\mu}{3\varepsilon_p} (\nabla \cdot \vec{u})\vec{l} \right) - \left( \mu k^{-1} + \frac{Q_v}{\varepsilon_p^2} \right) \vec{u}$$

$$\nabla \cdot \vec{u} = Q_v$$

$$Q_v = V_m \sum_i R_{i,m}$$

$$R_{i,m} = \frac{\nu_{i,m} i_{loc}}{n_m F}$$

$Q_v$  – источник объема

$V_m$  – молярный объем

$R_{i,m}$  – молярные потоки (источники) реакций

$i_{loc}$  – локальная плотность тока (А/м<sup>2</sup>)

$\nu_{i,m}$  – стехиометрический коэффициент

$n_m$  – число электронов, участвующих в процессе

$F$  – постоянная Фарадея

## 2) Батарея из МЭБов 100x100 мм

При расчете батареи 100x100 мм пренебрегаем инерционным членом в пористом теле в силу его малости (для лучшей сходимости решения):

$$0 = \nabla \cdot \left( -p\vec{l} + \frac{\mu}{\varepsilon_p} (\nabla\vec{u} + (\nabla\vec{u})^T) - \frac{2\mu}{3\varepsilon_p} (\nabla \cdot \vec{u})\vec{l} \right) - \left( \mu k^{-1} + \frac{W}{\varepsilon_p^2} \right) \vec{u} + F$$

$$\nabla \cdot (\rho\vec{u}) = W$$

$$W = \sum_m \sum_i R_{i,m} M_i$$

$$R_{i,m} = \frac{\nu_{i,m} i_{loc}}{n_m F}$$

$W$  – источник массы (суммируется по источникам веществ реакций и реакциям)

• Химия

**Определяемые переменные:**

$\omega_i$  - массовые доли веществ, образующих газы

Уравнения, описывающие изменения состава газовых смесей:

$$\nabla \cdot \vec{j}_i + \rho(\vec{u} \cdot \nabla)\omega_i = 0$$

$$\vec{j}_i = -\rho\omega_i \sum_k D_{ik} \vec{d}_k$$

$$\vec{d}_k = \nabla x_k + \frac{1}{p} [(x_k - \omega_k)\nabla p]$$

$$x_k = \frac{\omega_k}{M_k} M, \quad M = \left( \sum_i \frac{\omega_i}{M_i} \right)^{-1}$$

$\vec{j}_i$  – относительный поток массы  $i$  компоненты газа

$D_{ik}$  – коэффициенты диффузии Фика

$\vec{d}_k$  – движущая сила диффузии

$x_k$  – мольные доли веществ

$M_i$  – молярные массы веществ, образующих газ

Уравнение состояния, связывающее плотность с давлением и температурой, соответствует уравнению состояния идеального газа:

$$\rho = \frac{p}{RT} \sum_i x_i M_i$$

$R$  - универсальная газовая постоянная

Вязкость вычислялась по формуле для вязкости многокомпонентной смеси, полученной в рамках МКТ [9], на основе вязкостей кислорода, азота, паров воды и водорода при 850°C:

$$\mu = \sum_i \frac{x_i \mu_i}{\sum_j x_j \phi_{ij}}$$

$$\phi_{ij} = \frac{\left[ 1 + \left( \frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{M_j}{M_i} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2}{\left[ 8 \left( 1 + \frac{M_i}{M_j} \right) \right]^{\frac{1}{2}}}$$

Значения вязкости в зависимости от температуры для чистых веществ содержатся в базе данных, встроенной в ПО COMSOL, так же, как и точные значения молярной массы и некоторые другие параметры.

### • Электричество

**Определяемая переменная:**

**$\varphi$  - электрический потенциал эффективных сред**

Нахождение распределения электрического потенциала и, соответственно, токов требует решения уравнения Лапласа, которое в развёрнутом виде выглядит следующим образом:

$$\nabla \cdot (\sigma \vec{E}) = 0$$

$$\vec{E} = -\nabla \varphi + \vec{E}_{EMF}$$

$\sigma$  – электрическая проводимость материала

Значение электрического поля, моделирующего ЭДС реакции, вычисляется, исходя из того, что на толщине, приходящейся ровно на одну пластину ТОТЭ, должна набираться разность потенциалов, равная ЭДС единичного ТОТЭ, при этом отлична от нуля только z-компонента вектора:

$$E_{EMFz} = \frac{\mathcal{E}}{2,65 \text{ мм}}$$

От температуры в данных уравнениях зависят проводимость  $\sigma$  и ЭДС элемента  $\mathcal{E}$ .  
От состава газовых смесей зависит только  $\mathcal{E}$

• Температура

Определяемая переменная:

$T$  - температура газов и эффективных сред

Уравнение теплопроводности с учётом конвективного переноса газов в пористых телах:

$$\rho C_p \vec{u} \cdot \nabla T + \nabla \cdot \vec{q} = Q_V$$
$$\vec{q} = -\mathbf{k}_p \nabla T$$

$\mathbf{k}_p$  – матрица теплопроводности

Задавалось два объёмных источника тепла: тепловой эффект реакции и омический нагрев:

$$Q_V = iE_q + iE$$

Удельная массовая теплоёмкость газовых смесей вычислялась как среднее массовых теплоёмкостей компонент с весами, равными массовым долям.

Теплопроводностью газов в пористых телах можно пренебречь по сравнению с теплопроводностью стали.

В магистральных каналах решалось то же основное уравнение с одним отличием: коэффициент теплопроводности становится изотропным (в них не требуется вводить эффективную среду).

$$\vec{q} = -k \nabla T$$

$k$  – коэффициент теплопроводности

Теплопроводность газовых смесей вычислялась с помощью выражения из МКТ:

$$k = \sum_i \frac{x_i k_i}{\sum_j x_j \phi_{ij}}$$
$$\phi_{ij} = \frac{\left[ 1 + \left( \frac{k_i}{k_j} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{M_j}{M_i} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2}{\left[ 8 \left( 1 + \frac{M_i}{M_j} \right) \right]^{\frac{1}{2}}}$$

### 2.2.5.3 Тепловые свойства эффективной среды

Для компьютерного моделирования процессов переноса заряда и тепла, происходящих в твёрдых телах, были подготовлены исходные данные по электрическим и теплофизическим свойствам составных материалов батареи. Коэффициенты теплопроводности материалов, используемых при изготовлении батареи, указаны в таблице 9.

Таблица 9 – Коэффициент теплопроводности материалов, составляющих батарею

Функция	Материал	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м*К)
Пластина анионного проводника (Твёрдый электролит)	10Sc1YSZ	1,7[1]
Элементы корпуса батареи (Биполярная пластина)	Сталь Crofer 22APU	$22,95 + 0,03539e^{0.00657(T-550)}$ [2]
Высокотемпературный герметик	Стекло, сложная смесь оксидов	1,1 [3]
Электроды ТОТЭ	LSM/10Sc1YSZ, Ni/10Sc1YSZ	3 [4]

Выражение для коэффициента теплопроводности стали было получено методом аппроксимации экспериментальных данных подходящей функцией. Электропроводность стали Crofer 22APU в интересующем нас диапазоне температур может быть принята равной  $0,9 \times 10^6$  См/м [2] (пренебрегаем слабой зависимостью от температуры).

На основе данных по коэффициентам теплопроводности исходных материалов (таблица 9) и геометрических размеров (таблицы 3) можно вычислить эффективные коэффициенты теплопроводности, задаваемые для виртуальных тел модели. Поскольку батарея имеет выраженную слоистую структуру, каждое тело описывается двумя коэффициентами: для направлений вдоль слоёв и перпендикулярно слоям. Алгоритм вычисления одинаков для различных виртуальных тел. Эффективный коэффициент теплопроводности вдоль слоёв получается усреднением коэффициентов теплопроводности материалов слоёв с весами, пропорциональными их толщине; величина, обратная эффективному коэффициенту теплопроводности перпендикулярно слоям, находится усреднением соответствующих обратных величин с весами, пропорциональными

толщинам слоёв. В случае, если слой не сплошной (токовые гребни), теплопроводность материала данного слоя корректируется с учётом геометрического фактора, равного в случае токовых гребней 1/3.

1) Активная зона.

Слои в активной зоне, приходящиеся на 1 элемент: анионный проводник (твёрдый электролит), два электрода, два набора токовых гребней и газовых каналов, элемент корпуса батареи ТОТЭ (биполярная пластина). В плоскости коэффициенты теплопроводности различных слоёв суммируются:

$$\kappa_{\parallel} = \frac{0,15*1,7 + \left(1,4 + \frac{0,45}{3}\right)*Cr_f + 0,1*3}{2,65} = 0,21 + 0,585Cr_f \quad (1)$$

При этом второй член почти на два порядка превышает первый, что означает, что теплопроводность вдоль слоёв в активной зоне почти полностью определяется сталью, и первый член можно отбросить. Перпендикулярно плоскости суммируются обратные величины:

$$\kappa_{\perp} = \frac{2,65}{\frac{0,15}{1,7} + \frac{1,4 + 0,9*3}{Cr_f} + \frac{0,1}{3}} = \frac{2,65}{0,122 + \frac{4,1}{Cr_f}} \quad (2)$$

2) Газораспределитель.

Расчёты проводятся аналогично, но вместо электродов — утолщённые токовые гребни.

3) Внешний пояс состоит из чередующихся слоёв стали и герметика, теплопроводность вдоль слоёв также определяется сталью с учётом её относительной толщины:  $2,5/2,65 = 0,94$ , вклад в неё слоёв герметика пренебрежимо мал. В направлении, перпендикулярном слоям, это же уже не так, поскольку суммируются обратные величины.

4) Концевые пластины полностью состоят из стали.

Основываясь на полученных выше формулах расчета коэффициентов теплопроводности были получены выражения для эффективных значений коэффициентов теплопроводности, выраженные через коэффициент теплопроводности стали Crofer 22APU ( $Cr_f$ ). Полученные выражения приведены в таблице 10.



Таблица 10 – Эффективные коэффициенты теплопроводности виртуальных тел, составляющих батарею

Виртуальное тело	В плоскости	Перпендикулярно слоям
Активная зона реакции	$0,59 * Crf$	$2,65 / (0,1216 + 4,1 / Crf)$
Газораспределитель	$0,63 * Crf$	$2,65 / (0,225 + 3,35 / Crf)$
Внешний пояс	$0,94 * Crf$	$2,65 / (0,1363 + 2,5 / Crf)$
Концевая пластина	$Crf$	$Crf$

При работе батареи ТОТЭ существует два источника тепловыделения. Первый обусловлен тепловым эффектом электрохимической реакции, протекающей в электродах. Второй — джоулевыделяющееся при протекании тока. Для корректной постановки задачи нахождения температурного поля необходимо знать тепловой эффект электрохимической реакции, который будет суммироваться с омическим источником тепла. В расчёте на один ТОТЭ тепловой эффект электрохимической реакции напрямую связан с изменением энтропии в ходе реакции и плотностью тока:

$$Q_r = -\frac{j}{2F} T \Delta S = j * U_q$$

Используя табличные значения изменения энтропии в ходе реакции окисления водорода, мы вычислили значения  $U_q$  при температурах 1000 К, 1100 К и 1200 К, а затем аппроксимировали при парциальных давлениях реагентов, равных 1 атм, линейной функцией:

$$U_q = -0,0282 + 3,15 * 10^{-4} * T - \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} \sqrt{\frac{p_{O_2}}{p_0}} \right)$$

#### 2.2.5.4 Электрические свойства эффективной среды

Хотя многочисленные модели электрохимического поведения ТОТЭ и существуют в литературе, они довольно сложны и содержат множество параметров, с трудом поддающихся измерению или вычислению, и потому определяемых с некоторой степенью произвольности. В нашей модели мы будем использовать эмпирическое выражение для плотности тока, протекающего через элемент, в зависимости от температуры и отклонения напряжения от равновесного значения. Эмпирическое выражение получено с помощью аппроксимации экспериментальных вольтамперных характеристик модельных образцов ТОТЭ, измеренных в ЛСДС ИФТТ РАН. Экспериментально измеренные вольтамперные характеристики модельных образцов приведены на Рисунке 6.

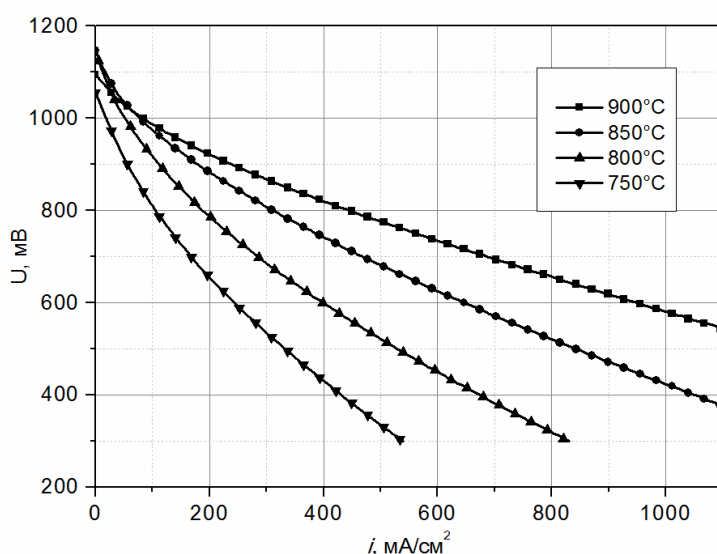


Рисунок 6 — Экспериментальные вольтамперные характеристики модельного образца ТОТЭ

На основе этих данных были построены зависимости плотности тока, протекающего через элемент, от падения напряжения на внутреннем сопротивлении, изображённые на рисунке 7, которые при каждом значении температуры аппроксимировались функцией вида:

$$i = \frac{U}{B + Ae^{-\frac{U}{b}}} \quad (5)$$

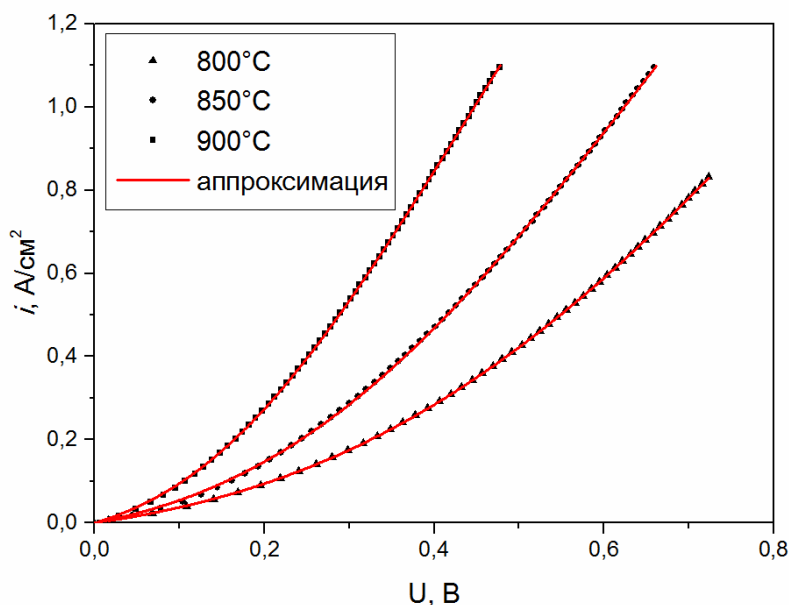


Рисунок 7 — Кривые перенапряжения ТОТЭ, вычисленные на основе экспериментальных данных

Значения коэффициентов аппроксимации  $A$ ,  $b$  и  $B$  были вычислены на основе сопоставления экспериментальных зависимостей кривых перенапряжения с аппроксимационными зависимостями. Рассчитанные значения коэффициентов аппроксимации приведены в таблице 11, а их зависимость от температуры аппроксимирована квадратичной функцией.

Таблица 11 – Коэффициенты аппроксимации экспериментальных поляризационных кривых

	800°C	850°C	900°C	Аппроксимация
A	2,87584	2,08166	1,29107	$19,88-0,01585 \cdot T$
b	0,33113	0,23256	0,1548	$7,4616-1,1112 \cdot 10^{-2} \cdot T+4,16 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
B	0,54941	0,48132	0,37532	$-7,1255+0,01529 \cdot T-7,582 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$

Полученная поляризационная кривая описывает связь между электрическим полем, перпендикулярным слоям батареи, и соответствующей компонентой тока в активной зоне реакции. Во всех остальных зонах проводимость устанавливается низкой, что моделирует диэлектрические слои стекла между биполярными пластинами. Для продольной компоненты основной вклад будет вносить проводимость биполярной пластины, поэтому слоевая проводимость батареи с учётом геометрического фактора для каждого виртуального тела считается аналогично теплопроводности в таблице 10. Кроме поляризационных кривых нам

требуется также зависимость ЭДС от температуры и парциальных давлений газов, участвующих в реакции.

Данная величина вычисляется по формуле Нернста [6]:

$$\varepsilon = \frac{-1}{2F} \left( \Delta G(T) + RT \ln \left( \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \sqrt{\frac{p_0}{p_{O_2}}} \right) \right) = \varepsilon_0(T) + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} \sqrt{\frac{p_{O_2}}{p_0}} \right) \quad (6)$$

ЭДС элемента  $\varepsilon_0(T)$  при стандартных парциальных давлениях была вычислена при температурах 1000 К, 1100 К и 1200 К на основе табличных данных по свойствам реакции окисления водорода из [5], а затем аппроксимирована следующей линейной функцией:

$$\varepsilon_0(T) = 1,286 - 2,8815 * 10^{-4} * T$$

## 2.3 Результаты

### 2.3.1 Электричество

#### 50x50мм

В результате проведенного компьютерного моделирования получена карта распределения токов в плоскости каналов батареи из ТОТЭ 50×50 мм. В качестве иллюстрации на рисунке 8 приведены расчётные карты распределения плотности тока в батарее 50×50 мм при различных коэффициентах утилизации топлива. Как видно из рисунка 8, распределение токов практически не зависит от места в батарее, что объясняется равномерным газораспределением. Градиент плотности тока в направлении оси Y вызван уменьшением доли водорода и увеличением доли воды в топливной смеси: по ходу топливного канала топливо расходуется, ЭДС реакции уменьшается и обеспечивает меньший ток на выходе, чем на входе. Небольшой градиент в направлении оси Y вызван изменением доли кислорода в воздушных каналах, однако этот эффект выражен гораздо слабее как из-за большего потока воздуха, так и из-за более слабой зависимости ЭДС от доли кислорода.

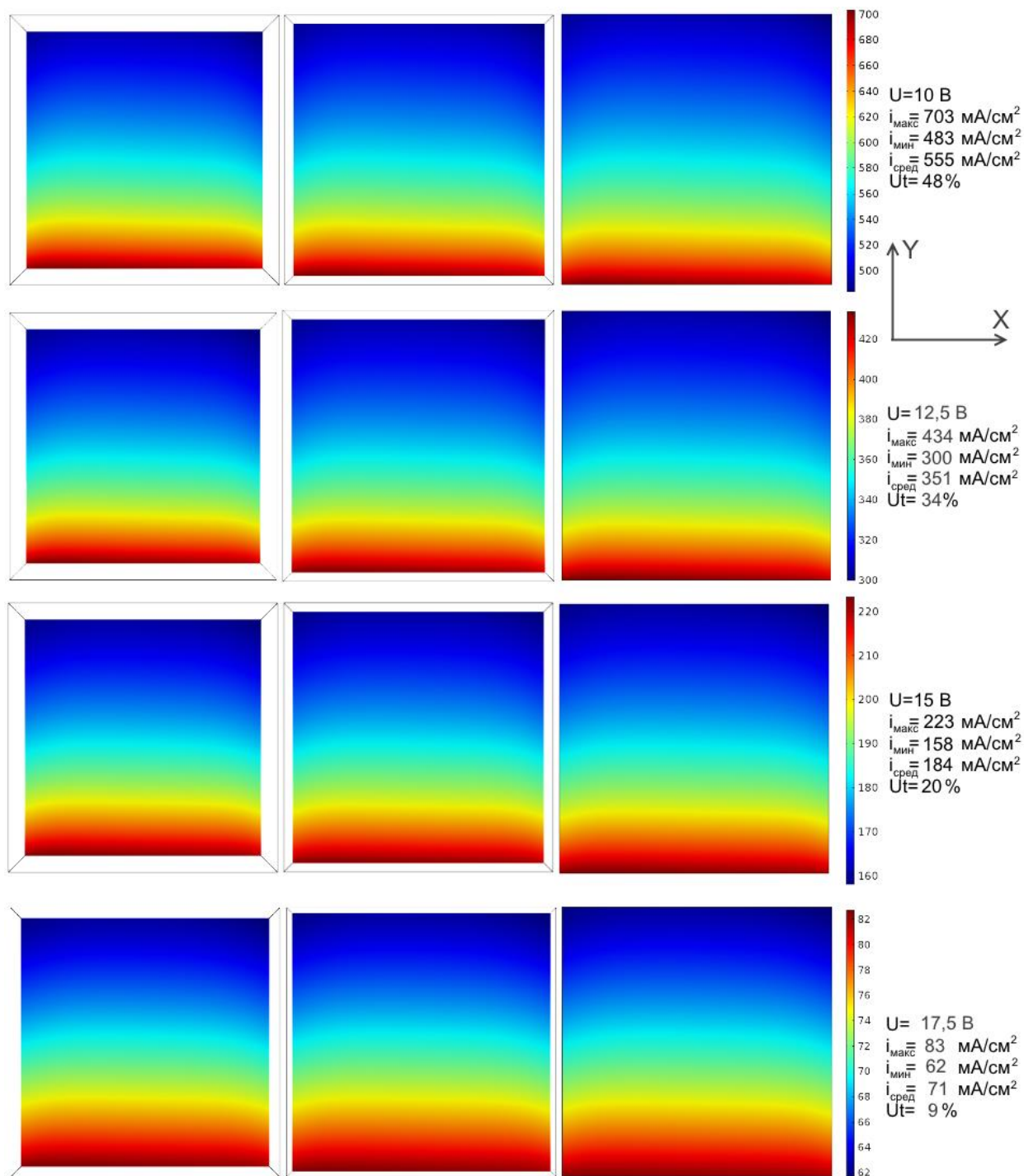


Рисунок 8 — Расчётные карты распределения плотности тока в батарее из ТОТЭ размером 50×50 мм при различных коэффициентах утилизации топлива: слева – нижняя часть батареи, по центру – средняя часть, справа – верхняя часть

С ростом коэффициента утилизации топлива увеличивается разница между максимальным и минимальным током. При этом центр масс токового распределение также смещается к входам топливных каналов вследствие нелинейности поляризационной кривой, что на рисунке 8 выражается в сжатии зоны больших токов.

#### Выводы:

- проведено компьютерное моделирование распределения токов в батарее из ТОТЭ размером  $50 \times 50$  мм при разных коэффициентах утилизации топлива.
- получена карта распределения токов в плоскости каналов батареи из ТОТЭ размером  $50 \times 50$  мм. Установлено, что распределение по высоте батареи равномерное, неравномерность по длине топливных каналов возрастает с ростом коэффициента утилизации, однако отношение плотностей тока не превышает 1,45, что удовлетворяет предъявляемым требованиям.

## 100x100 мм

По результатам компьютерного моделирования построена трёхмерная карта распределения плотности тока в объёме батареи. С точки зрения распределения плотности тока наиболее интересна активная зона, через которую ток в основном и течёт. Для иллюстрации полученных результатов на рисунках 9,10,11 изображены двумерные карты распределения плотности тока в двух срединных сечениях активной зоны: в плоскости слоёв и перпендикулярно воздушному потоку при напряжениях 17,5 В, 15 В и 12,5 В соответственно.

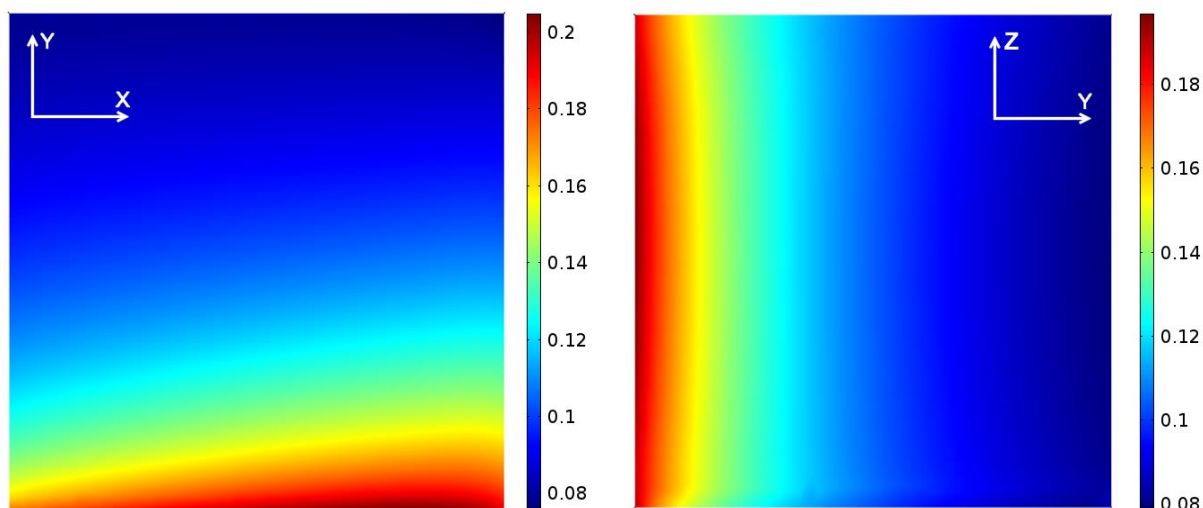


Рисунок 9— Карта распределения плотности тока в срединном сечении: в плоскости слоёв (слева) и перпендикулярно воздушному потоку (справа); напряжение на батарее 17,5 В

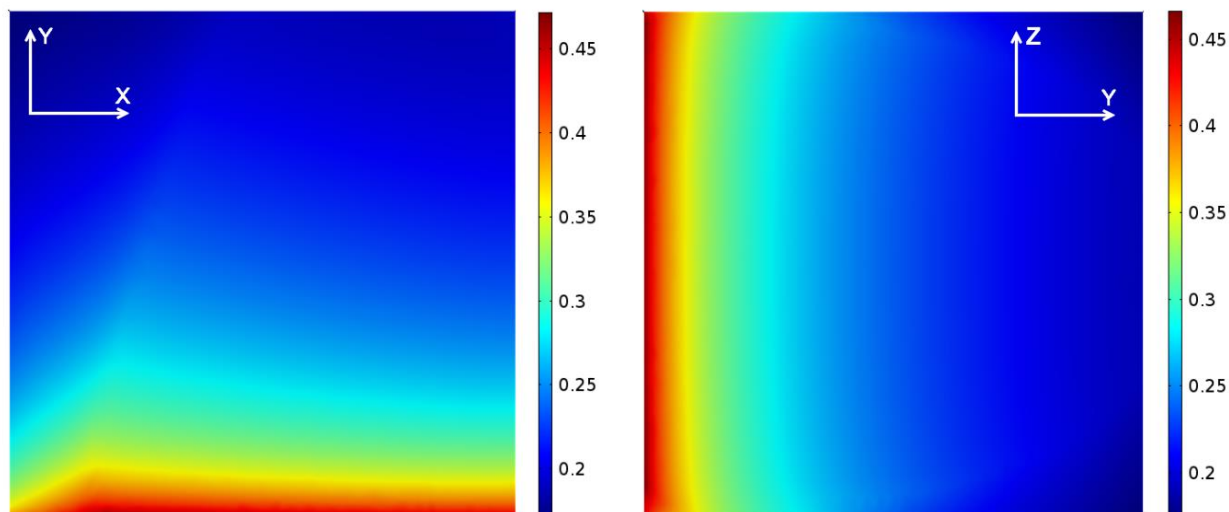


Рисунок 10— Карта распределения плотности тока в срединном сечении: в плоскости слоёв (слева) и перпендикулярно воздушному потоку (справа); напряжение на батарее 15 В

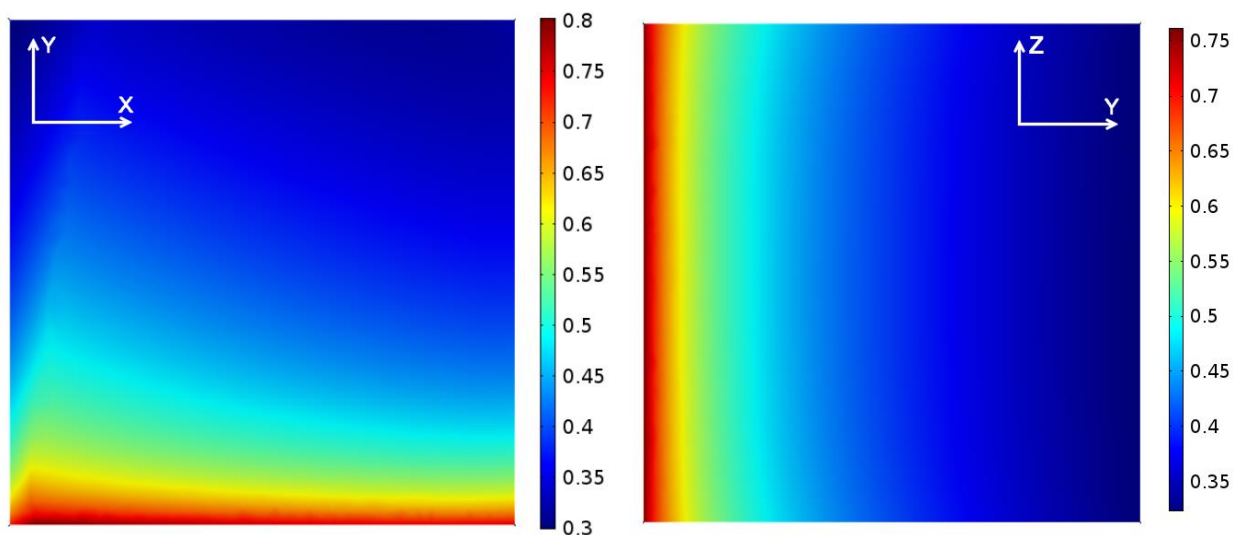


Рисунок 11 — Карта распределения плотности тока в срединном сечении: в плоскости слоёв (слева) и перпендикулярно воздушному потоку (справа); напряжение на батарее 12,5 В

Как видно из карт в плоскости слоёв, распределение плотности тока довольно заметно зависит от режима работы ТОТЭ. Вдоль оси  $Y$ , то есть в направлении потока топлива, плотность тока монотонно снижается, что обусловлено расходом топлива и накоплением паров воды. В направлении воздушного потока ситуация менее однозначная. При малых токах плотность тока в направлении оси  $X$  растёт благодаря росту температуры по мере нагрева воздуха. При увеличении тока картина несколько меняется и, начиная с определённого момента, наблюдается максимум температуры вдоль оси  $X$ . По всей видимости, это объясняется фактором изменения парциального давления кислорода в воздухе. Также меняется и картина в плоскости, перпендикулярной слоям. Если при малых токах виден небольшой изгиб фронта из-за меньших температур на периферии активной зоны, при больших токах изгиб меняет направление — меньшие токи по краям пластин вблизи топливного входа приводят к меньшему расходу топлива и потому к менее резкому падению тока с ростом  $Y$  по сравнению со средней частью.

Для проектирования батареи и разработки режимов её работы от моделирования токовых распределений в первую очередь требуются значения максимального, минимального и среднего токов в батарее. Эти величины для трёх напряжений перечислены в таблице 12.



Таблица 12 — Основные численные результаты моделирования распределения токов в батарее из ТОТЭ 100x100 мм

Напряжение	$\eta$ , %	$i_{\text{средн}}$ , мА	$i_{\text{макс}}$ , мА	$i_{\text{мин}}$ , мА
17,5	14,6%	113	204	61
15	32%	251	472	160
12,5	55%	431	803	267

Выводы:

- проведено компьютерное моделирование распределения токов в батарее из ТОТЭ размером 100×100 мм при разных коэффициентах утилизации топлива;
- получены трёхмерные карты распределения плотности тока в батарее из 20 ТОТЭ при напряжениях 17,5 В, 15 В и 12,5 В;
- обнаружено, что картина распределения плотности тока зависит от режима работы: при больших токах наблюдается максимум плотности тока в направлении воздушного потока, обусловленный конкуренцией нагрева и кислородного обеднения;
- в согласии с предыдущими результатами, распределение тока наиболее равномерно при средних токах (напряжение 15 В), однако отношение максимального тока к минимальному составляет около 3, что является показанием к увеличению доли паров воды в подаваемой топливной смеси.

### 2.3.4 Температура

50x50

**Распределение токов, требуемое для задания объёмных источников тепла, передавалось из предыдущих вычислений при напряжении 15 В, что соответствует среднему току 184 мА/см<sup>2</sup>**

В результате проведенного компьютерного моделирования получена карта распределения температурного поля в батарее из ТОТЭ размером 50×50 мм. В качестве иллюстрации на рисунке 12 изображены температурные поля в перпендикулярных сечениях батареи, проходящих через её центр, а также трёхмерное изображение поверхностей постоянной температуры. На основании проведенного моделирования показано, что максимум температуры наблюдается вблизи выходов воздушных каналов, что объясняется большим потоком воздуха, переносящим тепло от центра батареи, выделяющего тепло. Также заметно смещение горячей области к входам топливных каналов. Это связано с неравномерностью распределения токов в плоскости ТОТЭ и вызвано большими плотностями тока вблизи входов топливных каналов по сравнению с выходами (Рисунок 8). Смещение относительно слабое из-за наличия противоположного эффекта от переноса тепла топливным газом.

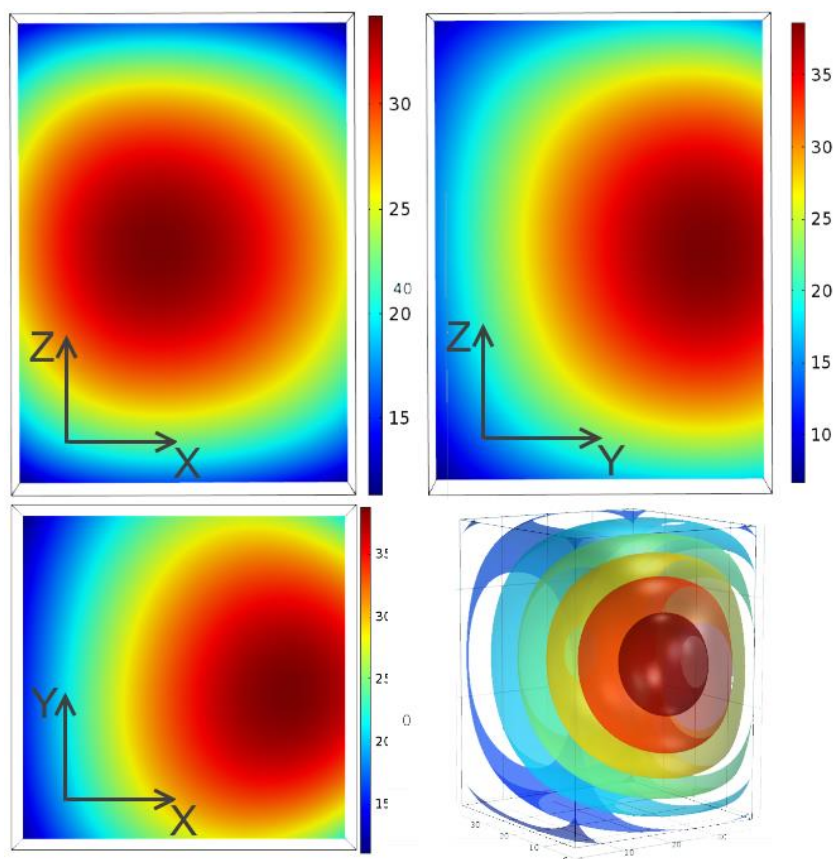


Рисунок 12 — Карты распределения температуры в плоскостях XZ, YZ, XY и трёхмерное изображение поверхностей постоянной температуры в батарее из ТОТЭ размером 50x50 мм.

## Выводы:

- выполнено компьютерное моделирование температурных полей в батареях из ТОТЭ размером 50×50 и 100×100 мм;
- получена карта температурных полей в батарее из ТОТЭ размером 50×50 мм, установлено, что зона максимальной температуры имеет форму, близкую к шару и расположена вблизи центра области выходов воздушных каналов;
- показано, что при средней величине плотности тока  $184 \text{ мА/см}^2$  в самой горячей области батареи температура повышается на  $38^\circ\text{С}$ , тем самым оставаясь в пределах допустимых  $900^\circ\text{С}$  для батареи 50×50 мм

## 100x100

Распределение токов, требуемое для задания объёмных источников тепла, передавалось из предыдущих вычислений при напряжении 15 В, что соответствует среднему току  $132 \text{ mA/cm}^2$

Вышеперечисленные эффекты значительно ярче проявляются в батарее 100x100 мм (рис. 13).

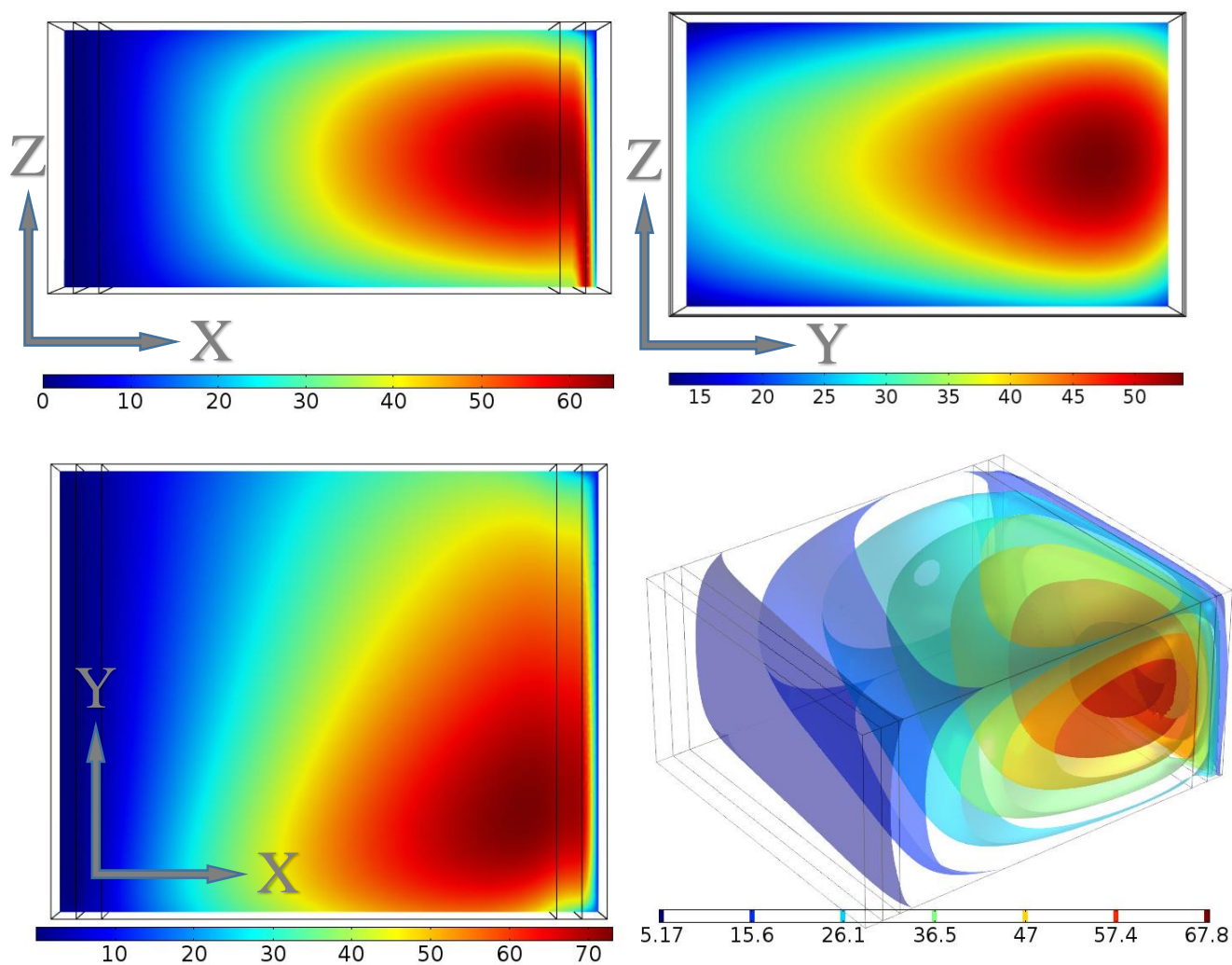


Рисунок 13 — Карты распределения температуры в плоскостях XZ, YZ, XY и трёхмерное изображение поверхностей постоянной температуры в батарее из ТОТЭ размером 100x100 мм.

По результатам компьютерного моделирования построена трёхмерная карта распределения температуры в объёме батареи. На рисунках 14, 15, 16 изображены распределения температуры в срединном сечении батареи вдоль слоёв и трёхмерные виды поверхностей постоянной температуры для значений напряжения на батарее 17,5 В, 15 В и 12,5 В соответственно.

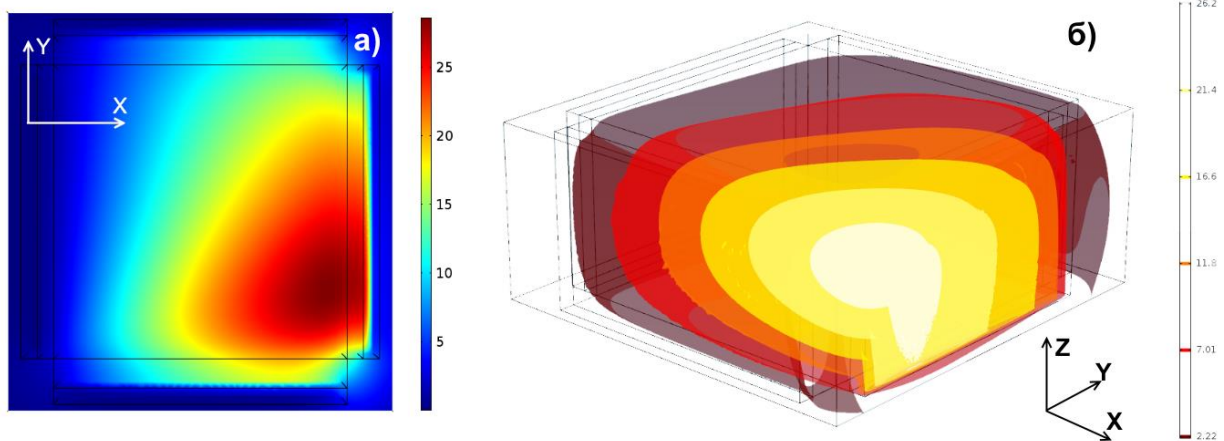


Рисунок 14— Карта распределения температуры в срединном сечении батареи (а) и трёхмерное изображение поверхностей постоянной температуры (б); напряжение на батарее 17,5 В

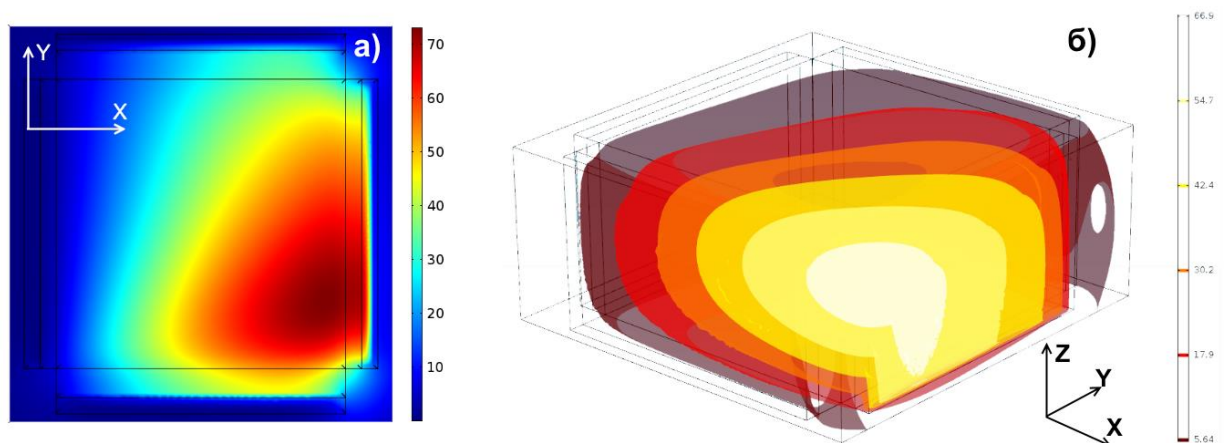


Рисунок 15— Карта распределения температуры в срединном сечении батареи (а) и трёхмерное изображение поверхностей постоянной температуры (б); напряжение на батарее 15 В

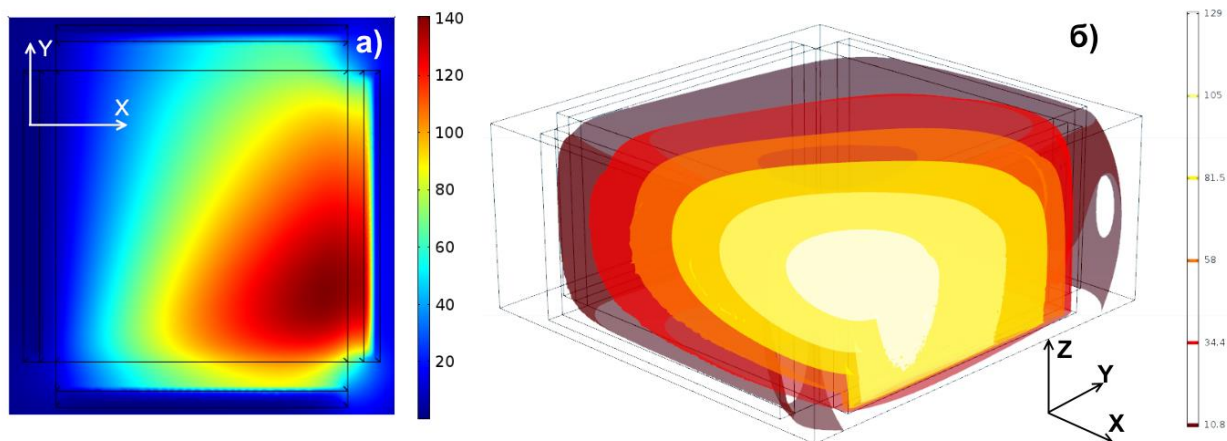


Рисунок 16— Карта распределения температуры в срединном сечении батареи (а) и трёхмерное изображение поверхностей постоянной температуры (б); напряжение на батарее 12,5 В

Из температурных карт видно, что относительное распределение температуры слабо зависит от режима работы. Максимум температуры во всех случаях расположен вблизи выходного воздушного торца, примерно в 25 мм от входного топливного торца. Точное положение максимума по оси X определяется балансом конвективного теплопереноса воздуха и теплопроводности твёрдых элементов. Как видим, вследствие большой величины воздушного потока, максимум расположен очень близко от торца активной зоны. Положение по оси Y менее тривиально: здесь важен фактор ослабления тока вдоль оси Y с расходом топлива при относительно постоянном охлаждении воздушным потоком. Из-за теплопроводности твёрдых элементов батареи максимум температуры не находится на входном топливном торце, где плотность тока максимальна.

Для проектирования батареи и разработки режимов её работы от моделирования температурных распределений в первую очередь требуются значения максимального и среднего отклонения температуры от базовой температуры. Эти величины для трёх напряжений перечислены в таблице 13.

Таблица 13 — Основные численные результаты моделирования температурных полей в батарее из ТОТЭ 100x100 мм

Напряжение	$\eta$ , %	$\Delta T_{\text{макс}}$ , °C	$\Delta T_{\text{средн}}$ , °C
17,5	14,6%	28,5	12,5
15	32%	73	33,4
12,5	55%	140	66



В целом нагрев батареи при умеренных значениях напряжения следует признать выходящим за рамки нормального режима работы. Это означает недостаточность охлаждения. При размерах ТОТЭ 50x50 мм тех же удельных потоков было достаточно благодаря большому влиянию теплообмена через поверхность. Увеличение размера до 100x100 мм приводит к снижению роли теплообмена через поверхность и выявляет дефицит воздушного охлаждения.

Выводы:

— показано, что при средней величине плотности тока  $132 \text{ mA/cm}^2$  в самой горячей области батареи температура повышается на  $70^\circ\text{C}$ , тем самым выходя за пределы допустимых  $900^\circ\text{C}$  для батареи 100x100 мм

## 2.4 Проведенные модификации и их итоги

Для устранения вышеуказанных недостатков было решено модифицировать конструкцию батареи:

- 1) была увеличена толщина металлической пластины на 1 мм (с 2.65 мм до 3.65 мм), глубина воздушных каналов выросла с 0,6 мм до 1 мм для увеличения пропускаемого потока без увеличения перепада давлений
- 2) увеличена ширина магистральных воздушных каналов с 5 до 7.5 мм, а топливных – с 5 до 6 мм для обеспечения равномерности поступления газов в зону реакции
- 3) для увеличения прочности механической конструкции и эффективной теплопроводности к внешним стенкам были добавлены поперечные перемычки в магистральные газовые каналы
- 4) уменьшена температура входного воздушного потока до  $750^\circ\text{C}$  для лучшего охлаждения.

В комплексе предпринятые меры позволили удовлетворить требованиям:

- 1) Максимальная температура в работающей батарее не должна превысить  $900^\circ\text{C}$
- 2) Для топливного и воздушного потоков падение потока через верхнюю пластину относительно потока, протекающего через нижнюю не должно превышать 10-15%.
- 3) Перепад температур в батарее не должен превышать  $150^\circ\text{C}$

В итоге при плотности тока  $268.6 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$  максимальная температура в батарее составила  $895.2^\circ\text{C}$ , тем самым не превысив допустимые  $900^\circ\text{C}$ .

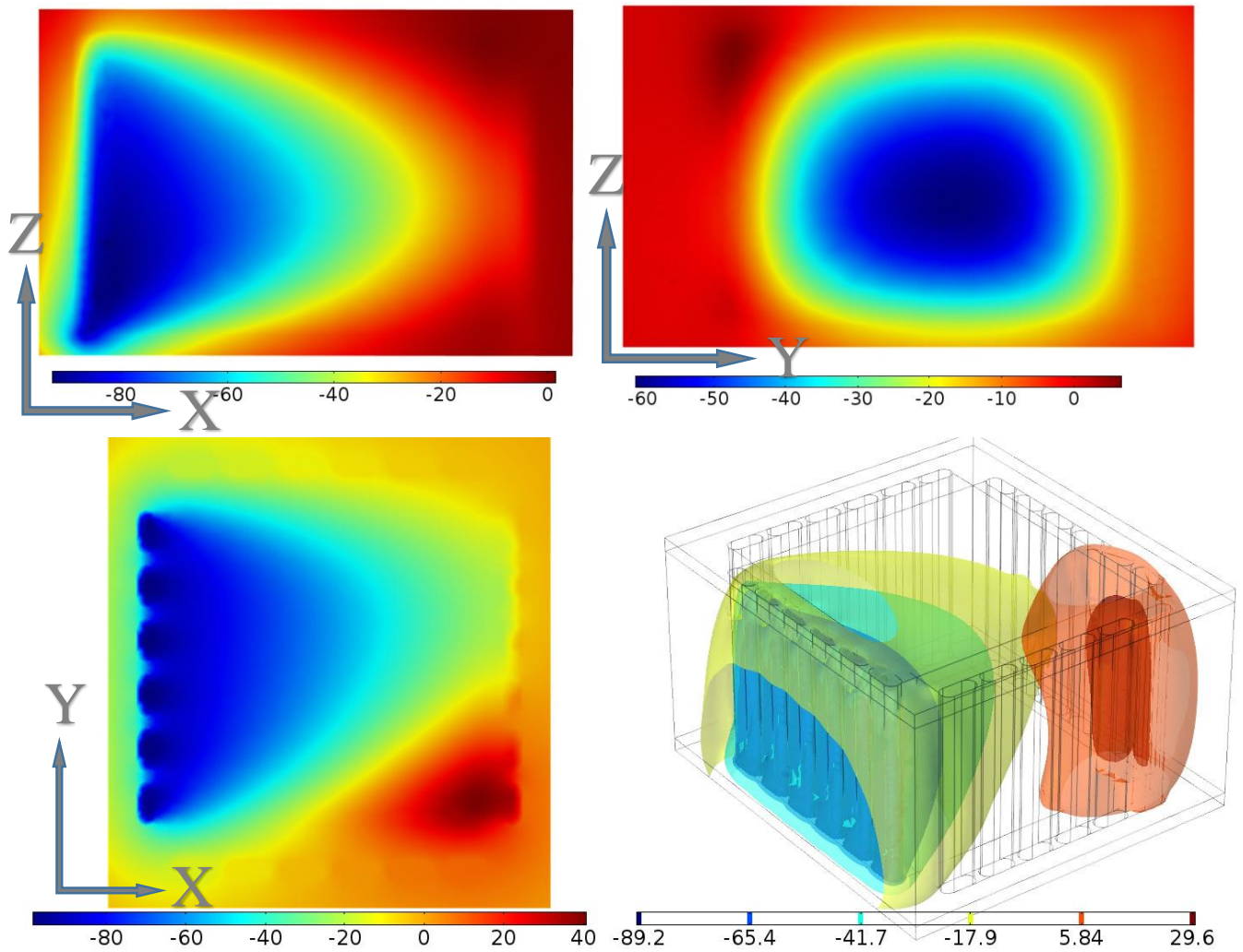


Рисунок 17 — Карты распределения температуры в плоскостях XZ, YZ, XY и трёхмерное изображение поверхностей постоянной температуры в батарее из ТОГЭ размером 100x100 мм.

При этом удалось достичь высокой степени равномерности подачи воздушного потока: поток через верхнюю пластину на 8.6% меньше соответствующего потока через нижнюю пластину.



## 3 Моделирование импеданса

### 3.1 Постановка задачи

#### 3.1.1 Мотивация

С помощью аппроксимации спектров импеданса пористых электродов, полученных в линейном режиме при малых токах возможно определить удельное ионное сопротивление материала электрода, а также удельные сопротивление и ёмкость реакции. Эта информация полезна для оптимизации геометрии электродов и сравнения различных материалов друг с другом. Проблема состоит в том, что наибольший интерес представляют параметры в рабочем режиме, который, как правило, нелинеен из-за нелинейной зависимости локального объёмного тока реакции от локального перенапряжения — так называемой поляризационной функции электрода. Аналитические выражения для импеданса моделей могут быть получены только в линейном режиме работы (область токов, при которых для уравнения Батлера-Волмера применимо линейное приближение). Обойти ограничение линейности можно, воспользовавшись численными расчётами

#### 3.2.2 Цели

Проверить возможность применения аналитического выражения, полученного в линейно приближении, для аппроксимации спектров импеданса в нелинейном режиме и оценить размер поправок оцениваемых величин, а также проверить возможность вычисления параметров уравнения Батлера-Волмера на основе серии измерений импедансов при различных токах с помощью компьютерного моделирования методами программного комплекса COMSOL Multiphysics.

#### 3.2.3 Ожидаемые результаты

Серия спектров импеданса, рассчитанных при различных значениях постоянного тока через пористый электрод.

## 3.2 Реализация

### 3.2.1 Описание процесса в целом

На первом этапе были подобраны параметры уравнения Батлера-Фолмера таким образом, чтобы модельный импеданс приближал экспериментальный, измеренный ранее в ЛСДС ИФТТ РАН. Затем была вычислена серия импедансов в различных режимах работы (варьировали ток). Полученные данные были обработаны программой ZView с использованием линейной модели пористого электрода, а результаты – проанализированы.

### 3.2.2 Comsol

#### 3.2.2.1 Система уравнений

Система уравнений разделяется электронную (электроды) и ионную (электроды, электролит) подсистемы.

Токовое взаимодействие происходит в пористых электродах, которые обладают одновременно ионной и электронной проводимостями. Обменный ток реакции (в пористых электродах) между подсистемами описывается уравнением Батлера-Фолмера.

$$\begin{aligned}\nabla \vec{i}_l &= i_v & \vec{i}_l &= -\sigma_l \nabla \varphi_l \\ \nabla \vec{i}_s &= -i_v & \vec{i}_s &= -\sigma_s \nabla \varphi_s \\ i_v &= i_{loc} a_v \\ i_{loc} &= i_0 \left( e^{\frac{\alpha_a F \eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha_c F \eta}{RT}} \right) \\ \eta &= \varphi_s - \varphi_l - E_{eq}\end{aligned}$$

$\varphi_l$ ,  $\varphi_s$  – Электрохимический и электрический потенциалы ионов соответственно (phil, phys)

$i_v$  – объемная локальная плотность обменного тока

$a_v$  – отношение площади границы между подсистемами внутри электрода к его объему

$i_0$  – плотность обменного тока

$\alpha_a$ ,  $\alpha_c$  – анодный и катодный коэффициенты переноса заряда соответственно

$\eta$  – локальное перенапряжение (разность потенциалов)

$E_{eq}$  – равновесный потенциал реакции

#### 3.2.2.2 Граничные условия

Граничные условия, использовавшиеся в модели представлены в таблице 14.

Таблица 14 – граничные условия при моделировании импеданса

Левый конец	Правый конец
$\varphi_{l,bnd} = 0$	$i_s = i_{s,bnd} + i_{pert} e^{-i\omega t}$ $i_{pert} = 5[\text{mA/cm}^2]$ – плотность синусоидального тока
	$i_{s,bnd} = -0.01 * \text{mult} [\text{A/cm}^2]$ - плотность постоянного тока mult = 1, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 – множитель тока

### 3.2.2.2 Описание процесса

Процесс расчета импеданса для одного тока разделялся на два этапа:

- 1) Сначала проводилось вычисление стационарного режима работы (при заданной плотности постоянного тока)
- 2) Проводилось измерение импеданса вблизи точки линеаризации (на этом этапе к постоянному току добавляется малый синусоидальный член)

### 3.2.3 ZView

#### 3.2.3.1 Описание программы

Стандартный программный пакет, предназначенный для анализа импедансов с использованием встроенных моделей.

#### 3.2.3.2 Описание модели импеданса

Импедансы аппроксимировались формулой de Levie Pore – Finite Length. [7, 8]

$$Z(\omega) = \left( \frac{R}{\Lambda^{1/2}} \right) \coth(\Lambda^{1/2})$$

$$\Lambda = \frac{1}{A} + B(j\omega)\phi$$

Параметры модели связаны с физическими величинами соотношениями

$$r_s = A * R * h$$

$$r_i = \frac{R}{h}$$

$$c_s = \frac{R}{B * h}$$

### 3.2.3.3 Описание процесса

## 3.3 Результаты

### 3.3.1 Описание

Визуально при увеличении тока годограф импеданса сжимается при приблизительно неизменной форме (рис. 18) в области токов 1-500 мА/см<sup>2</sup>. Эволюция импеданса с ростом тока очень похожа на серию спектров с разными сопротивлениями реакции. Для проверки данного факта полученные спектры импеданса аппроксимировались выражением для линейной модели в программе ZView.

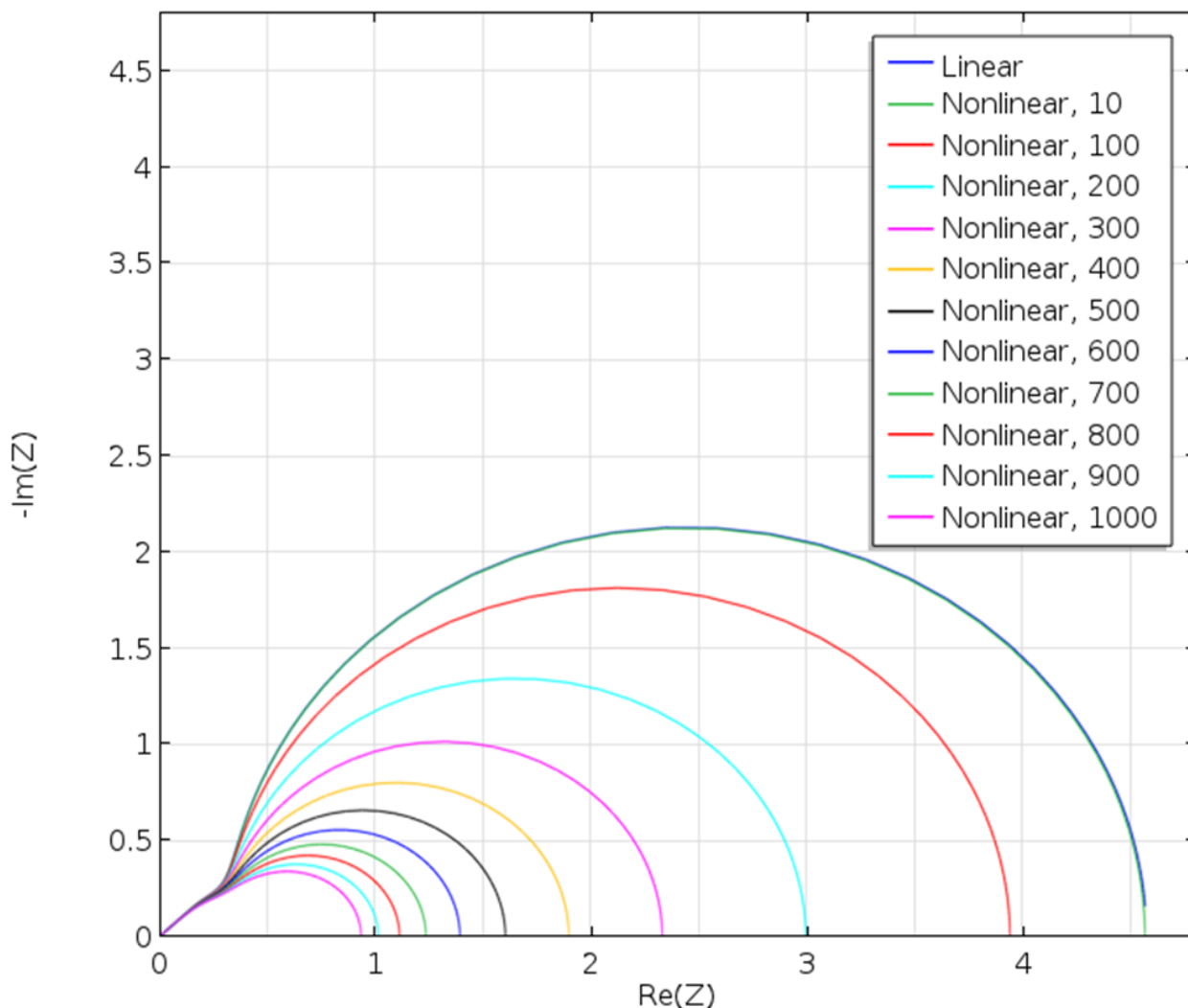


Рис 18. Зависимость формы импеданса пористого электрода от величины плотности тока, протекающего через него (мА/см<sup>2</sup>)

Ниже представлена таблица коэффициентов аппроксимации.

Таблица 15 – Аппроксимационные коэффициенты

A	B	Phi	R
4,243	0,0013989	0,99995	0,99952

3,617	0,0014013	0,99985	0,99973
2,67	0,0014088	0,99951	1
2,007	0,0014215	0,99893	1,001
1,574	0,0014395	0,99809	1,002
1,281	0,0014626	0,99702	1,004
1,072	0,0014902	0,99573	1,006
0,9165	0,0015213	0,99427	1,007
0,79663	0,0015544	0,99265	1,008
0,70222	0,0015873	0,99092	1,009
0,62676	0,0016168	0,98914	1,007

### 3.3.2 Интерпретация

По измеренным аппроксимационным коэффициентам были вычислены значения сопротивления реакции, емкости реакции и ионного сопротивления (рисунки 19, 20, 21).



Рис 19. Зависимость сопротивления реакции от величины тока

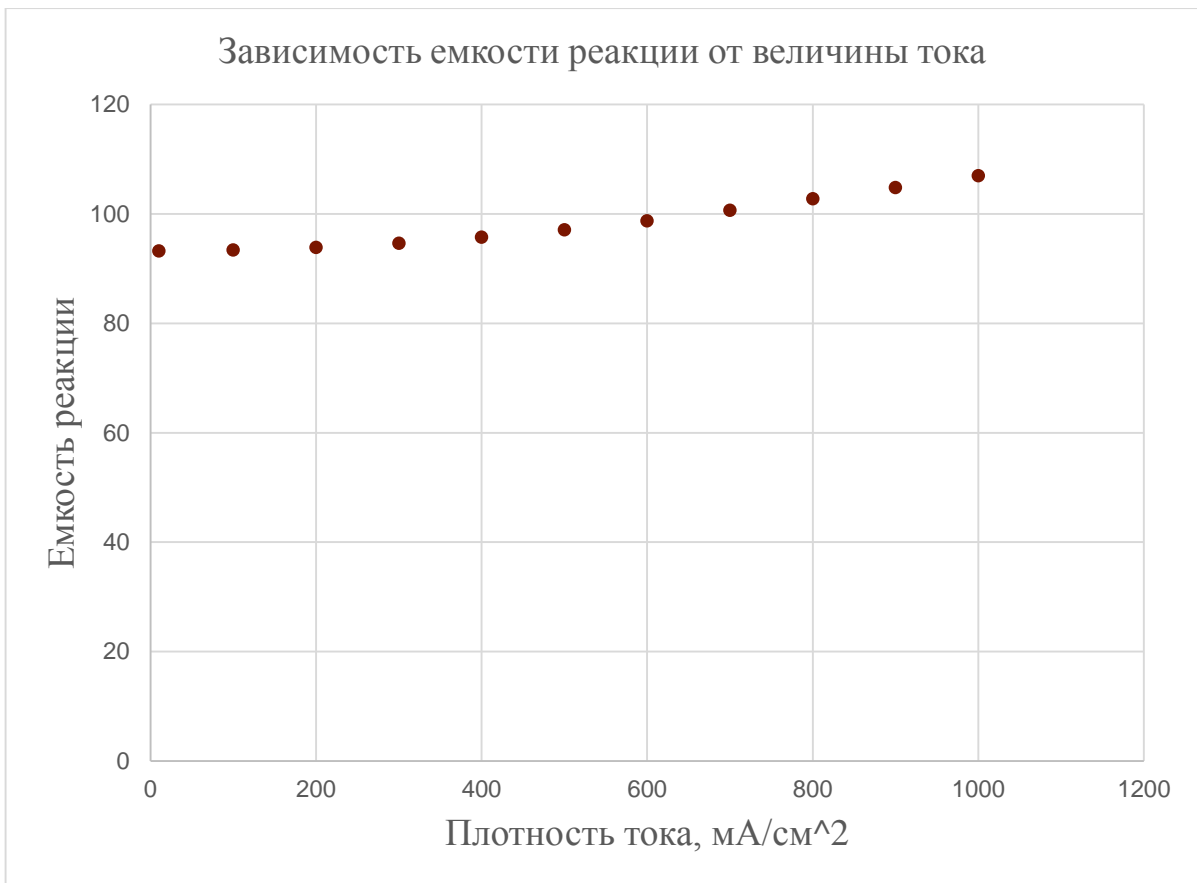


Рис 20. Зависимость емкости реакции от величины тока

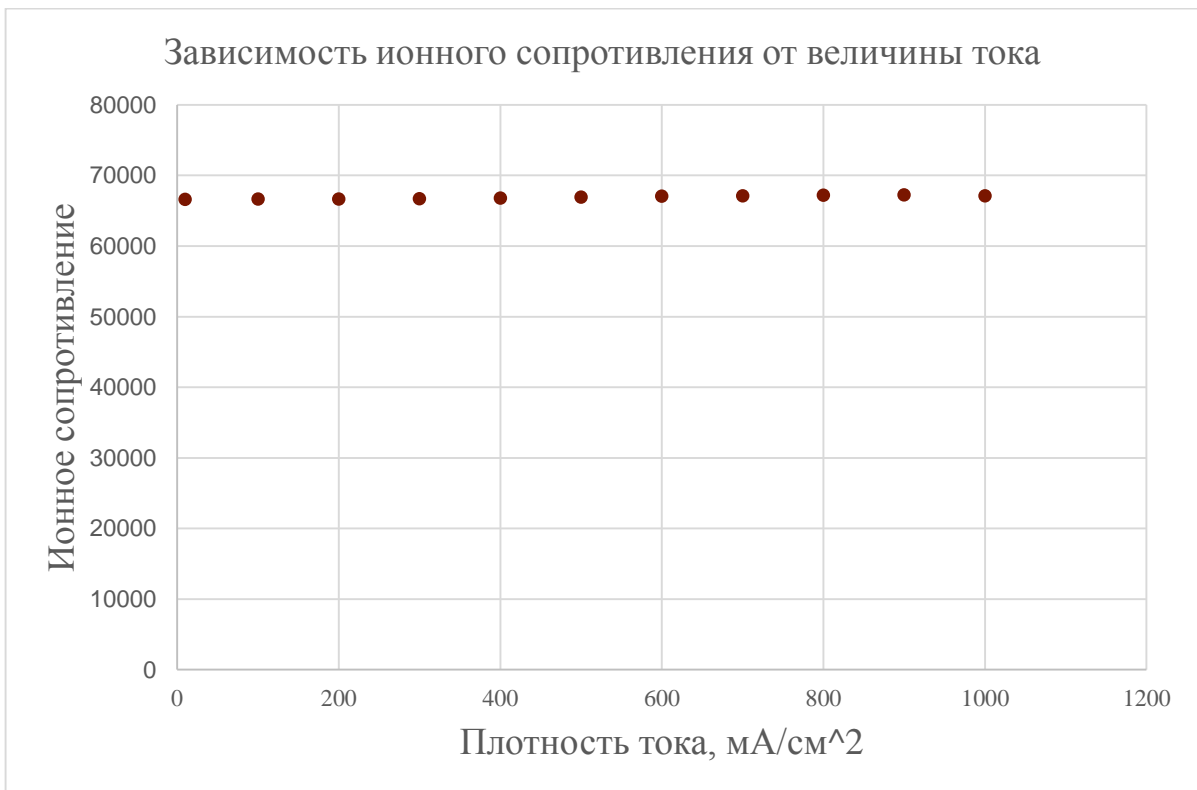


Рис 21. Зависимость ионного сопротивления от величины тока

Сопротивление реакции значительно зависит от величины протекающего тока, в то время как ионное сопротивление и емкость реакции демонстрируют незначительное изменение в диапазоне 10-700 мА/см<sup>2</sup>.

### *3.3.3 Выводы*

Как минимум в некоторых случаях для достаточно точной оценки ёмкости реакции и ионного сопротивления пористого электрода приемлема аппроксимация спектров импеданса, измеренных в нелинейном режиме (в области токов на порядок превышающих линейные) с помощью линейных выражений.

### 3.4 Планируемые работы

Требуется проведение серии экспериментов для проверки модельной зависимости.

## 4 Краткие выводы

### 4.1 Моделирование батарей ТОТЭ

#### *4.1.1 Прделанная работа*

- Проведен расчет батареи ТОТЭ 50x50 мм
- Проведен расчет батареи ТОТЭ 100x100 мм
- По результатам предыдущих вычислений были внесены значительные изменения как в геометрию ТОТЭ, так и в режим работы батареи
- Проведен расчет улучшенной батареи ТОТЭ 100x100 мм

#### *4.1.2 Описание результатов*

- Результаты расчета батареи ТОТЭ 50x50 мм признаны удовлетворительными
- Результаты расчета батареи ТОТЭ 100x100 мм признаны неудовлетворительными из-за нагрева батареи до 970°C вследствие недостаточного охлаждения при токе 132 мА/см<sup>2</sup>
- Оптимизирована конструкция и режим работы батареи ТОТЭ 100x100 мм
- Результаты расчета улучшенной батареи ТОТЭ 100x100 мм признаны удовлетворительными, так как при плотности тока 268.6 [мА/см<sup>2</sup>] максимальная температура в батарее составила 895.2°C, тем самым не превысив максимально допустимые 900°C

## 4.2 Расчёт импеданса пористого электрода

### 4.2.1 *Проделанная работа*

- Подобраны параметры уравнения Батлера-Фолмера таким образом, чтобы модельный импеданс приближал экспериментальный, измеренный ранее. Вычислена серия импедансов в различных режимах работы (варьировали ток).
- Полученные данные были обработаны программой ZView с использованием стандартной модели de Levie Pore – Finite Length, а результаты – проанализированы.

### 4.2.2 *Описание результатов*

Установлено, что как минимум в некоторых случаях для определения емкости реакции и ионного сопротивления пористого электрода приемлемо использование формул, выведенных в предположении линейности режима работы элемента, в нелинейном режиме.



## 5 Список литературы

1. S. Xiwen, X. Min, Z. Fen, J. Guixiao, H. Xihong, A. Shengli “High-temperature thermal properties of yttria fully stabilized zirconia ceramics”, JOURNAL OF RARE EARTHS, Feb. 2011, Vol. 29, No. 2, p. 155
2. Crofer 22 APU Material Data Sheet No. 4046 May 2010 Edition
3. Kaokanya Sudaprasert, Rowland P. Travis, Ricardo F. Martinez-Botas, “A Study of Temperature Distribution Across a Solid Oxide Fuel Cell Stack”, Journal of Fuel Cell Science and Technology, 2010, Vol. 7 / 011002-1.
4. J.R. Ferguson, J.M. Fiard, R. Herbin, Three-dimensional numerical simulation for various geometries of solid oxide fuel cells, Journal of Power Sources 58 (1996) 109-122.
5. D.W. Green, R.H. Perry, Perry’s Chemical Engineers Handbook, 8<sup>th</sup> edition, DOI: 10.1036/0071511245
6. R. Bove, S. Ubertini, Modeling Solid Oxide Fuel Cells, глава 2, Springer Science+Business Media B.V. 2008
7. Lasia, “Impedance of porous electrodes”, Modern Aspects of Electrochemistry, “Modeling and Numerical Simulations,” vol. 43, p. 67-138, M. Schlesinger, Ed., Springer, 2009, ISBN: 978-0-387-49580-4
8. R De Levie, Adv. Electrochem. Electrochem. Eng., 6 (1967) 329
9. C.R. Wilke, A Viscosity Equation for Gas Mixtures, The Journal of Chemical Physics, 1950, 18(4), pp. 517-519