



Kauno technologijos universitetas
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

**Dujų mišinio sudėties įtakos deguonies jonų difuzijai
elektrolite modeliavimas, vienos kameros kietojo oksido
vandenilio kuro elementuose**

Baigiamasis magistro studijų projektas

Paulius Andriūnas
Projekto autorius

Prof. habil. dr. Arvidas Galdikas
Vadovas

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

**Dujų mišinio sudėties įtakos deguonies jonų difuzijai
elektrolite modeliavimas, vienos kameros kietojo oksido
vandenilio kuro elementuose**

Baigiamasis magistro studijų projektas

Medžiagų mokslas (6211FX009)

Paulius Andriūnas

Projekto autorius

Prof. habil. dr. Arvidas Galdikas

Vadovas

Lekt. Marius Kaminskas

Recenzentas

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

Paulius Andriūnas

**Dujų mišinio sudėties įtakos deguonies jonų difuzijai
elektrolite modeliavimas, vienos kameros kietojo oksido
vandenilio kuro elementuose**

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Pauliaus Andriūno, baigiamasis projektas tema „Dujų mišinio sudėties įtakos deguonies jonų difuzijai elektrolite modeliavimas, vienos kameros kietojo oksido vandenilio kuro elementuose“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

Paulius, Andriūnas. Dujų mišinio sudėties įtakos deguonies jonų difuzijai elektrolite modeliavimas, vienos kameros kietojo oksido vandenilio kuro elementuose. Magistro studijų baigiamasis projektas/ vadovas Prof. habil. dr. Arvidas Galdikas; Kauno technologijos universitetas, Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų kryptių grupė): technologijų mokslai, Medžiagų technologijos (F03).

Reikšminiai žodžiai: dujų sudėtis, deguonies jonų difuzija, modeliavimas, VK – KOKE, konstrukcija.

Kaunas, 2020. 46 p.

Santrauka

Šio darbo tyrimų objektas buvo vienos kameros kietojo oksido kuro elementas su skirtinga darbine dujų sudėtimi ir konstrukcija: a) 2 katodai ir 1 anodas sudėti lygiagrečiai pakaitomis, b) 5 katodai ir 4 anodai sudėti, kaip šachmatai. Šio tyrimo aktualumas yra atlikti modeliavimą su elementu, kuris turi tik daugiau nei vieną anodą ir katodą ant vienos elektrolito pusės. Gauti rezultatai, keičiant dujų sudėtį, a) variantui rodo, kad didžiausias difuzijos greitis gaunamas, kuomet dujų mišinį sudaro dujos $H_2O:O_2:CH_4$ dalimis 1:1:10, gaudami didžiausią vertę $6,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/(\text{s.v.}^3 \cdot \text{s})$. Kito bandymo metu buvo didinamas katodų plotas, kuris parodė, kad didėjant plotui, kartu didėja ir didžiausias deguonies jonų difuzijos greitis, kuris kinta nuo 1,6 iki $3,7 \text{ mol}/(\text{s.v.}^3 \cdot \text{s})$, kai vieno katodo plotas kinta nuo $2 \cdot 10^{-7}$ iki $5 \cdot 10^{-7} \text{ s.v.}$. Tačiau pasiekus pusiausvyrą, matomas nežymus pusiausvyros difuzijos greičio mažėjimas, kintant katodo plotui. Rezultatai gauti, keičiant anodo plotą, parodė, kad didėjant plotui, didėja ir didžiausias deguonies jonų difuzijos greitis, kuris kinta nuo 1,6 iki $7,4 \text{ mol}/(\text{s.v.}^3 \cdot \text{s})$, kai plotas kinta nuo $2 \cdot 10^{-7}$ iki 10^{-6} s.v. , kartu didėja ir pusiausvyros difuzijos greitis, kurio vertė kyla nuo $2,87 \cdot 10^{-3}$ iki $14,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/(\text{s.v.}^3 \cdot \text{s})$. Taip pat parodė, kad a) konstrukcijoje mažiausios koncentracijos sritis traukiasi arčiau anodo, ir laikui einant mažiausia koncentracija didėja nuo $0,1674 \cdot 10^{-3}$ iki $0,3981 \text{ mol}/(\text{s.v.}^3)$. Tačiau b) konstrukcijoje jonų pasiskirstymas elektrolite išlieka beveik nepakitęs, kol nėra pasiekta būsena artima pusiausvyrai, po to ši sritis susitraukia arti anodų, jos vertė kinta nuo $6,41 \cdot 10^{-4}$ iki $0,31539 \text{ mol}/(\text{s.v.}^3)$. Taip pat sritis prie centrinio katodo turi mažiausią koncentraciją, lyginant su sritimis prie likusių katodų. Paskutiniu bandymu, buvo keičiamas atstumas tarp elektrodų a) ir b) variantais. Rezultatai parodė, kad mažėjant atstumui tarp elektrodų, didėja didžiausias deguonies jonų difuzijos greitis. Pasiiekus pusiausvyrą, matoma, kad kartu mažėjant atstumui tarp elektrodų mažėja ir pusiausvyros difuzijos greitis. Lyginant a) ir b) konstrukcijos pusiausvyros difuzijos greičius, to paties dydžio anodui, gauta, kad konstrukcija įtakos greičiui nedaro. Taip pat pastebėta, kad didžiausias difuzijos greitis matomas prie katodų ir šis greitis mažėja tolstant nuo elektrodų. Tačiau laikui einant, ši sritis įgauna mažiausią greitį. Difuzijos greitis laikui einant, mažėja ir ryškaus skirtumo nesimato tarp sluoksnių difuzijos greičio, tolstant nuo elektrodų.

Andriūnas, Paulius. Modeling Influence of Gas Mixture Composition on Oxygen Ion Diffusion in Electrolyte of One-Chamber Solid Oxide Hydrogen Fuel Cells. Master's Final Degree Project supervisor Prof. habil. dr. Arvidas Galdikas; Faculty of Mathematics and Science, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Technological Sciences, Materials Technology (F03).

Keywords: gas composition, oxygen ion diffusion, modeling, SC – SOFC, structure.

Kaunas, 2020. 46 pages.

Summary

The object of research in this work was a single-chamber solid oxide fuel cell with different working gas composition and construction: a) 2 cathodes and 1 anode were placed in parallel alternately, b) 5 cathodes and 4 anodes were placed as chess. The relevance of this study is to perform modeling with an element that has more than one anode and cathode on one side of the electrolyte. The results obtained by changing the gas composition for variant a) show that the maximum diffusion rate is obtained when the gas mixture consists of gases $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{CH}_4$ in the proportions 1:1:10, obtaining the highest value $6.4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/(\text{a.u.}^3 \text{ s})$. In another experiment, the cathode area was increased, which showed that as the area increases, so does the maximum rate of oxygen ion diffusion, which ranged from 1.6 to $3.7 \text{ mol}/(\text{a.u.}^3 \text{ s})$ when the area of one cathode varies from $2 \cdot 10^{-7}$ to $5 \cdot 10^{-7} \text{ a.u.}$. However, when equilibrium is reached, a slight decrease in the equilibrium diffusion rate is seen as the cathode area changes. The results obtained by changing the area of the anode showed that as the area increases, the maximum rate of oxygen ion diffusion increases, which varies from 1.6 to $7.4 \text{ mol}/(\text{a.u.}^3 \text{ s})$ when the area varies from $2 \cdot 10^{-7}$ to 10^{-6} a.u. , at the same time the equilibrium diffusion rate increases, the value of which increases from $2.87 \cdot 10^{-3}$ to $14.4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/(\text{a.u.}^3 \text{ s})$. It was also shown that in structure a) the region of minimum concentration shrinks closer to the anode, and over time the minimum concentration increases from $0.1674 \cdot 10^{-3}$ to $0.3981 \text{ mol}/(\text{a.u.}^3)$. However, in structure b) the distribution of ions in the electrolyte remains almost unchanged until a state close to equilibrium is reached, after which this area shrinks close to the anodes, its value varies from $6,41 \cdot 10^{-4}$ iki $0,31539 \text{ mol}/(\text{a.u.}^3)$. Also, the areas at the central cathode have the lowest concentration compared to the areas at the remaining cathodes. In the last test, the distance between the electrodes in variants a) and b) was changed. The results showed that as the distance between the electrodes decreased, the maximum rate of oxygen ion diffusion increased. When equilibrium is reached, it can be seen that as the distance between the electrodes decreases, so does the equilibrium diffusion rate. Comparing the equilibrium diffusion rates of structures a) and b) for an anode of the same size, it was found that the structure does not affect the diffusion rate. It has also been observed that the maximum diffusion rate is visible at the cathodes and this rate decreases with distance from the electrodes. However, over time, this area gains the lowest speed. The diffusion rate decreases over time and no significant difference is seen between the diffusion rates of the layers as they move away from the electrodes.

Turinys

Lentelių sąrašas	7
Paveikslų sąrašas	8
Santrumpų ir terminų sąrašas	10
Įvadas.....	11
1. Literatūros apžvalga	12
2. Matematinis modelis	25
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas.....	29
Išvados	41
Literatūros sąrašas	42

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Sąlygos, naudojamos adsorbicijai ir cheminėms reakcijoms apskaičiuoti	28
2 lentelė. Deguonies jonų difuzijai naudojamos sąlygos	28

Paveikslų sąrašas

1 pav. Kietojo oksido kuro elemento schema [3].....	12
2 pav. Trijų tipų konfigūracijos VK – KOKE [2]	13
3 pav. Perspektyvių kietojo oksido laidininkų jonų laidumas kaip atvirkštinės temperatūros funkcija [10]	14
4 pav. Gryno SDC, 1CLSCrF-9SDC, 3CLSCrF-7SDC ir 4CLSCrF-6SDC elemento I-V (srovės tankis ir įtampa) ir I-P (srovės tankis ir galios tankis) charakteristikos [12].....	15
5 pav. Tūrio laidumo priklausomybė nuo temperatūros, esant įvairiems technologiniams parametrams (P yra elektronų spindulio galia, T_s yra substrato temperatūra nusėdimo metu) [18].	15
6 pav. a) Joninio laidumo padidėjimo logaritmo grafikai, palyginti su Youngo moduliu, trims artimiausiems gardelės sluoksniams nuo sąsajos, esant 573 K, esant 3% tempiamajai deformacijai YSZ. b) Joninio laidumo padidėjimo logaritmo grafikai, palyginti su gardelės konstanta, esant 573 K, esant 3% tempiamajai deformacijai YSZ [21].....	16
7 pav. a) Ca pakeistų geležies granato mišraus joninio ir elektroninio laidumo kitimas, atsižvelgiant į temperatūrą. b) Mišriojo jonio-elektroninio laidumo Arrhenijaus grafikas. Palyginimui taip pat įtraukti pradinio itrio geležies granato laidumas [26].....	17
8 pav. Kuro elementų I – V ir I – P kreivės su iš anksto redukuotu NiO – YSZ anodu (a) ir NiO – YSZ anodų, modifikuotų RuO ₂ (b), CeO ₂ (c) ir Co ₃ O ₄ (d), veikiančiu, esant skirtingam CH ₄ - O ₂ dujų mišinio santykiui, esant 650 °C krosnies temperatūrai [9].....	19
9 pav. Scheminis anodo dalelių dydžio gradientinis keitimas, esant pastoviam poringumui [31] ...	20
10 pav. (a) Atviros grandinės įtampos kitimas ir (b) VK – KOKE charakteristika, veikiant dviejų elektrodų porai su skirtingais atstumais tarp porų, esant 900 °C temperatūroje, naudojant šlapią dujų mišinį, kurių $R_{mix} = 3,75$ [6].....	21
11 pav. Galios tankis atsižvelgiant į srovės tankį, kai elementas turi vieną elektrodų porą, kai 700 °C temperatūroje, $R_{mix} = 2$, o bendras dujų srautas yra 150 sccm [33].....	22
12 pav. (a) tuščia kamera, (b) pilnai užpildyta kamera, (c) pusiau užpildyta kamera, (d) dalinai užpildyta kamera [35].....	23
13 pav. VK – KOKE schema su V ir apverstos V formos konfigūracijomis [38].....	24
14 pav. Vienos kameros kieto oksido kuro elementai a) ir b) atvejai, kur mėlyna – anodas, geltona – katodas, pilkas – elektrolitas.....	27
15 pav. Atvejo a) deguonies jonų difuzijos greičio iš katodo į anodą priklausomumas nuo dujų sudėties, čia x nurodo atitinkamų dujų kintančią dalį mišinyje, kai dujų sudėtis H ₂ O:O ₂ :CH ₄ = x :10:1 arba 1: x :10, arba 1:10: x	29
16 pav. Galios tankio priklausomybės nuo CH ₄ ir O ₂ tūrių santykio, rasti kitų autorių [5, 9, 42] ...	29
17 pav. Deguonies jonų difuzijos greičio prie anodo priklausomybė nuo CH ₄ frakcijos pokyčio dujų mišinyje, keičiantis H ₂ O susidarymo greičiui [41].....	30
18 pav. Optimalios CH ₄ frakcijos priklausomybė nuo reakcijos greičio konstantos k_3 (arba temperatūros) $a = 0,79$, $b = 104,7$, $c = 621,51$ [41].....	30
19 pav. Atvejo a) deguonies jonų koncentracijos pasiskirstymo elektrolite kitimas, laikui bėgant (0,01s, 0,05s, 1s, 5s, 10s), vaizduojama $z=1$, xy plokštuma, taip pat 3D atvaizdas, kai dujų sudėtis H ₂ O:O ₂ :CH ₄ = 1:10:10	31
20 pav. Atvejo a) deguonies jonų koncentracijos pasiskirstymo elektrolite kitimas, laikui bėgant (0,01s, 0,05s, 1s, 5s, 10s), vaizduojama $y=1$, xz plokštuma, kai dujų sudėtis H ₂ O:O ₂ :CH ₄ = 1:10:10	32

21 pav. Atvejo a) deguonies jonų difuzijos greičio iš katodo į anodą kitimas nuo atstumo tarp elektrodų – d , s.v., dujų sudėtis $H_2O:O_2:CH_4 = 1:10:10$	33
22 pav. Atvejo a) deguonies jonų difuzijos greičio iš katodo į anodą kitimas nuo katodų ploto – lk , s.v., dujų sudėtis $H_2O:O_2:CH_4 = 1:10:10$	34
23 pav. Atvejo a) deguonies jonų difuzijos greičio iš katodo į anodą kitimas nuo anodų ploto – la , s.v., dujų sudėtis $H_2O:O_2:CH_4 = 1:10:10$	35
24 pav. Atvejo b) deguonies jonų difuzijos greičio iš katodo į anodą kitimas nuo atstumo tarp elektrodų – d , s.v., kai elektrodai sudėti kaip šachmatų lenta xy 10×10 , 12×12 , 14×14 ir dujų sudėtis $H_2O:O_2:CH_4 = 1:10:10$	36
25 pav. Atvejo b) deguonies jonų pasiskirstymas elektrolite, kai atstumas tarp elektrodų $d=2 \cdot 10^{-7}$ s.v., laikas kinta $0,01 - 65$ s ir dujų sudėtis $H_2O:O_2:CH_4 = 1:10:10$	37
26 pav. Atvejo b) bendras deguonies jonų koncentracijos elektrolite kitimas laikui einant, kai atstumas tarp elektrodų nuo $d=2 \cdot 10^{-7}$ s.v. iki $d=4 \cdot 10^{-7}$ s.v. ir dujų sudėtis $H_2O:O_2:CH_4 = 1:10:10$	38
27 pav. Atvejo b) difuzijos greičio pasiskirstymas elektrolite, kai atstumas tarp elektrodų $d=2 \cdot 10^{-7}$ s.v., laikas kinta $0,01 - 10$ s ir dujų sudėtis $H_2O:O_2:CH_4 = 1:10:10$	39
28 pav. Atvejo b) bendro difuzijos greičio sluoksnyje priklausomybė nuo gylis z , kai atstumas tarp elektrodų $d=2 \cdot 10^{-7}$ s.v., laikas kinta $0,01 - 10$ s ir dujų sudėtis $H_2O:O_2:CH_4 = 1:10:10$	40

Santrumpų ir terminų sąrašas

Santrumpos:

AGI – atviros grandinės įtampa;

A-A – anodai buvo atsukti vienas į kitą;

A-K – anodas buvo atsukti vienas į katodą;

CLSCrF – p-tipo puslaidininkis $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{Ce}_{0.05}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$;

KOKE – kietojo oksido kuro elementas;

K-K – katodai buvo atsukti vienas į kitą;

NBT – natrio bismuto titanatas;

SDC – $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$;

s.v. – ilgio santykiniai vienetai;

VK – KOKE – vienos kameros kietojo oksido kuro elementas.

Įvadas

Problema. Kylantis energijos poreikis reikalauja geresnių ir švaresnių energijos gavimo būdų. Vienos kameros kietojo oksido kuro elementas yra plačiai nagrinėjama technologija, kuri padės efektyviau ir švariau išgauti energiją. Ši technologija pasižymi tuo, kad joje tiekiamos dujos elektrochemiškai sąveikauja ir kuria įtampą ir srovę tarp elektrodų. Tačiau šie elementai turi trūkumų, kurie susieja su deguonies ir kuro tiekimu į vieną kamerą prie visų elektrodų, tai mažina elemento efektyvumą ir galią. Mokslininkai norėdami išspręsti šią problemą ieško geresnių elektrodų, elektrolitų, geresnes elemento konstrukcijos ir darbo sąlygų. Taip pat daug tyrimų modeliavimuose naudoja elementą, kuris turi tik vieną anodą ir katodą priešingose elektrolito pusėse. Todėl formuluojama problema – kokia tiekiamą dujų sudėtis ir elemento konstrukcija duoda geriausius rezultatus.

Tyrimų aktualumas, naujumas. Šio darbo naujumas yra sukurti pradžią modeliui, kuris galėtų sumodeliuoti elemento elektrines savybes, kuris turi didelį skaičių elektrodų vienoje elektrolito pusėje.

Tikslas – ištirti dujų mišinio sudėtis, atstumo tarp elektrodų su skirtingomis konstrukcijomis ir anodų, katodų plotų įtaką deguonies jonų pernašai vienos kameros kieto oksido vandenilio kuro elementuose.

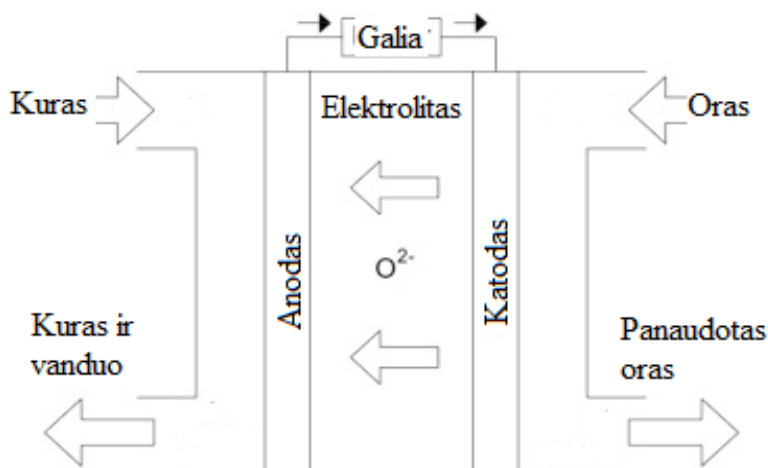
Uždaviniai:

1. sukurti 3D matematinį modelį, aprašantį masės pernašos ir katalizės procesų kinetiką;
2. pagal pasirašytą matematinį modelį, sukurti algoritmą masės pernašos ir katalizės procesams;
3. modeliuoti dujų mišinio sudėtis, ir konstrukcijos įtaką, deguonies jonų difuzijos kinetikai.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Kietojo oksido kuro elementas

Kietojo oksido kuro elementas (KOKE), tai prietaisas, kuris dėl elektrocheminių reakcijų kuria elektros srovę tarp savo elektrodų, čia elektronai keliauja išorine grandine, taip leidžiant panaudoti sugeneruotą energiją darbui. Prie katodo vyksta deguonies redukcija, o prie anodo – vandenilio oksidacija. Susidarę deguonies jonai prie katodo keliauja elektrolitu link anodo, taip užbaigdami grandinę. Šių elementų elektrolitas turi praleisti tik deguonies jonus, kad tinkamai veiktų [1, 2, 3].



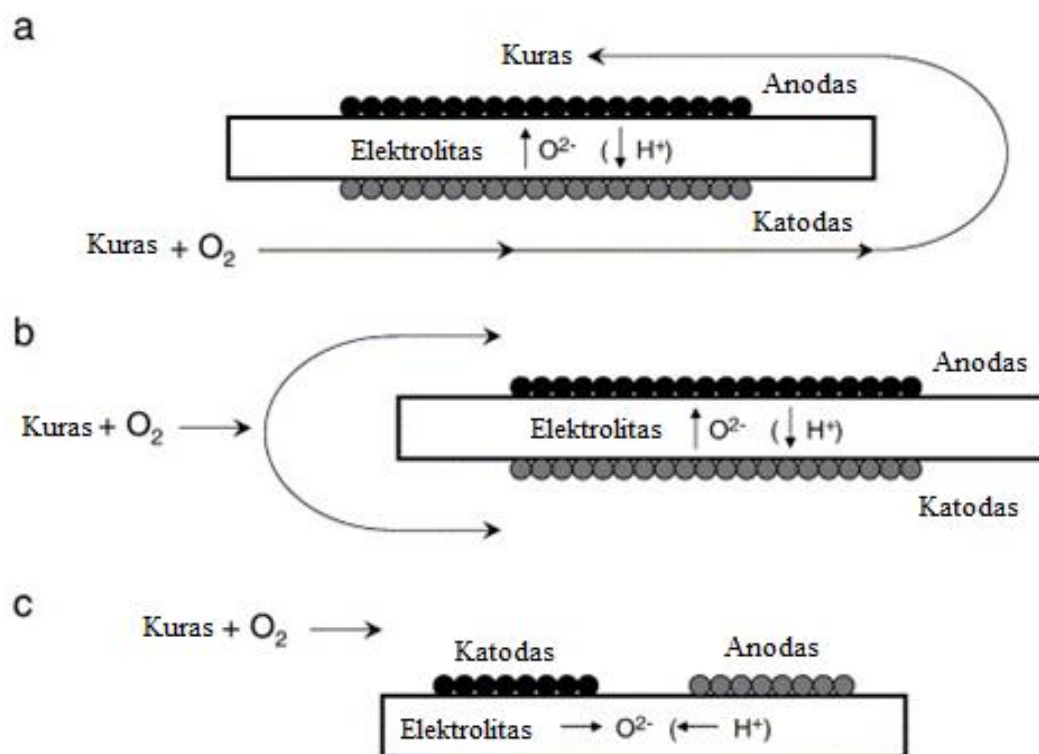
1 pav. Kietojo oksido kuro elemento schema [3]

KOKE lyginant su šarminiais kuro elementais, fosforo rūgšties kuro elementais ir protonų mainų membranos kuro elementais yra pigesnis, nes nereikalauja brangaus paladžio elektrodo–katalizatoriaus ar papildomos įrangos, norint iš kuro išgauti vandenilį, dėl aukštos darbo temperatūros taip pat papildomai šilumai surinkti ir iš jos gaminti elektros energiją [1,3]. Tačiau šių elementų veikimas turi ir trūkumų, tokių kaip dirbant aukštoje temperatūroje, reikia tinkamai suderinti elemento detales dėl skirtingų jų plėtimosi koeficientų, elektrodų sukepinimo, lėto paleidimo laiko [3], greitos medžiagų degradacijos, dirbant aukštoje temperatūroje [4, 5, 6]. Elemento sandarinimas yra viena iš problemų, kuris gali sukelti elemento sugedimą ar dujų nuotėkį [3, 5].

1.1.1. Vienos kameros kietojo oksido kuro elementas

Vienos kameros kietojo oksido kuro elementas (VK – KOKE), tai prietaisas, kuris veikimu nesiskiria nuo KOKE, tačiau jos struktūra yra kitokia. VK – KOKE yra sudarytas tik iš vienos dujų kameros, kurioje tiek anodas, tiek katodas yra veikiami vienodo degalų ir oksiduojančių dujų mišinio. VK – KOKE, lyginant su minėtu dvejų kamerų KOKE, yra pranašesnis dėl nereikalingo sandarinimo ir atsiradę įtrūkimai nenutraukia elemento veikimo [2, 5].

VK – KOKE turi tris galimas konfigūracijas: a) elektrodai yra ant priešingų elektrolito pusių ir dujų mišinys suteikiamas katodui, kur deguonis yra redukuojamas, po to anodui, kur kuras yra oksiduojamas; b) elektrodai yra ant priešingų elektrolito pusių ir dujų mišinys suteikiamas abiem elektrodams kartu; c) elektrodai yra nusodinti ant tos pačios elektrolito pusės [2]. VK – KOKE veikimas priklauso nuo elektrodo katalizinio aktyvumo ir selektyvumo dujų mišiniui [5, 7, 8, 9].

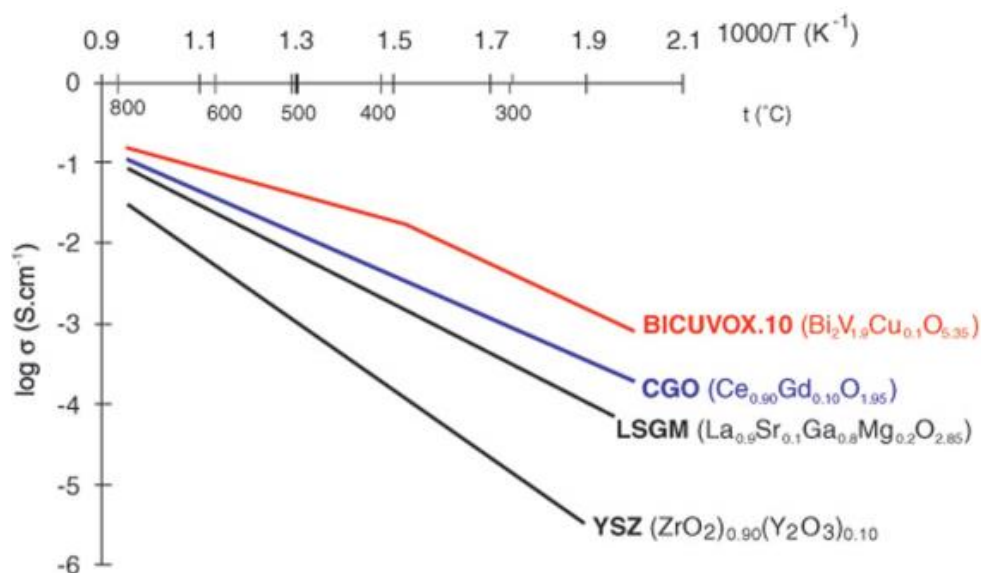


2 pav. Triju tipu konfigurācijas VK – KOKE [2]

VK – KOKE prievallumi: kaip paprasla konstruksija ir pigios medziagos del aukstos darbo temperaturos. Visa tai traukia mokslininkus tyrineti ji kaip geru pasirinkima, norint sukurti atsparius ir pigius energijos gaminimo prietaisus.

1.2. Kietojo oksido kuro elemento elektrolitas

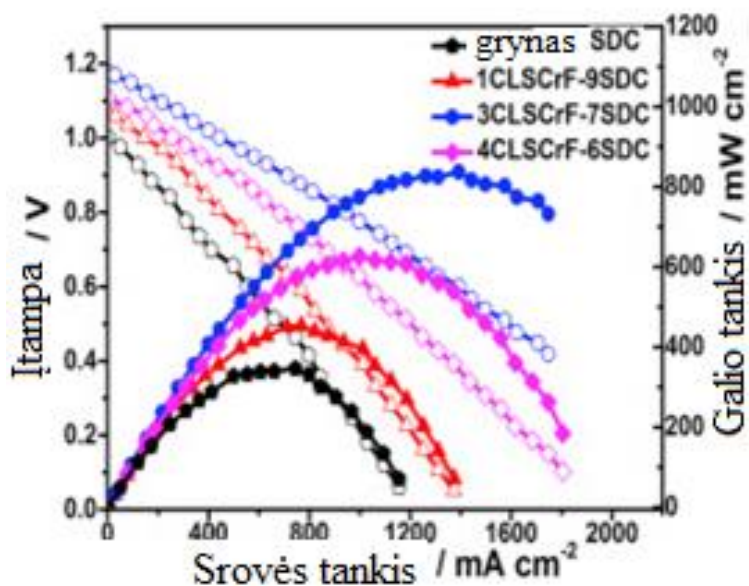
KOKE elektrolitas, tai kietas oksidas, kur susidare deguonies jonai keliauja per jo kristalines gardelę. Susidariusiu jonu judėjimas elektrolite, atsiranda del silumos judėjimo is vienos kristalines gardelės vietos i kita. Jonu judėjimas elektrolitu yra vadinamas joniniu laidumu, kuris labai priklauso nuo elektrolito temperaturos, pakelus temperaturu pakankamai aukstai, laidumas gali siekti artima skysto elektrolito laiduma – apie $1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (3 pav.) [10, 11, 12].



3 pav. Perspektyvių kietojo oksido laidininkų jonų laidumas kaip atvirkštinės temperatūros funkcija [10]

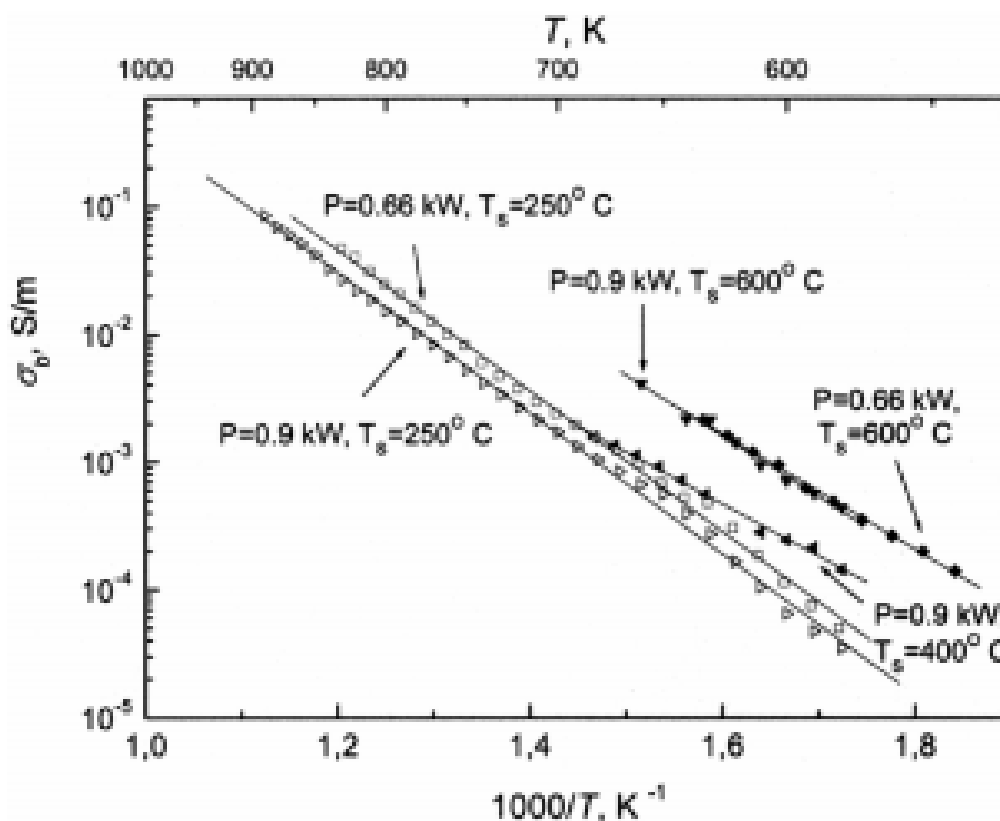
Norint suprasti kietojo oksido laidininkų jonų laidumą, reikia paminėti kelis pastebėjimus. Pirmiausia, kristalinė gardelė turi turėti neužimtų vietų, panašių į tas, kurias jau turi deguonies jonai. Antra, energija, reikalinga perkelti deguonies joną iš vienos vietos į kitą, turi būti kuo mažesnė, kad būtų sukuriama kuo mažesnis perdavimas deguonies jonų judėjimui elektrolitu. Žinoma, kad deguonies jonas aplink save kuria didesnę efektyvų spindulį, dėl to galima tikėtis, kad mažesni metalų jonai turėtų judėti gardele. Tačiau dėl neįprastos jonų laidininko struktūros, deguonies jonai gali juo keliauti [10]. Svarbu nepamiršti, kad tai yra sudėtinga medžiaga, kur savybėms įtakos turi daugybė veiksnių, įskaitant priemaišų rūšis ir grūdo ribinę struktūrą. Poveikis, kaip grūdų ribos varža, tampa vis svarbesnis, esant žemai darbinei temperatūrai [13 – 16].

Elektrolito joninio laidumo priklausomumo nuo gamybos proceso, jame esančių priemaišų ir jo struktūros tyrimų buvo atlikta nemažai. Štai viena mokslo grupė sukūrė naują aukšto joninio laidumo elektrolitą. Jie sujungė p-tipo puslaidininkį $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{Ce}_{0.05}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (CLSCrF) su jonų laidininku $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC), kad būtų pagamintas aukšto joninio laidumo elektrolitas, kuris būtų naudojamas kietojo oksido kuro elementui, veikiančiam žemoje temperatūroje. Pagamintas naujas elektrolitas pasižymėjo $0,15 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ joniniu laidumu, esant $550 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai ir KOKE su maksimaliu galios tankiu $837 \text{ mW}/\text{cm}^2$. Eksperimento rezultatai parodė, kad puslaidininkio įtraukimas į joninę membraną gali pagerinti jos joninį laidumą, sumažinti elemento atsparumą poliarizacijai ir pagreitinti elektrodo reakciją katodo zonoje [12].



4 pav. Gryno SDC, 1CLSCrF-9SDC, 3CLSCrF-7SDC ir 4CLSCrF-6SDC elemento I-V (srovės tankis ir įtampa) ir I-P (srovės tankis ir galios tankis) charakteristikos [12]

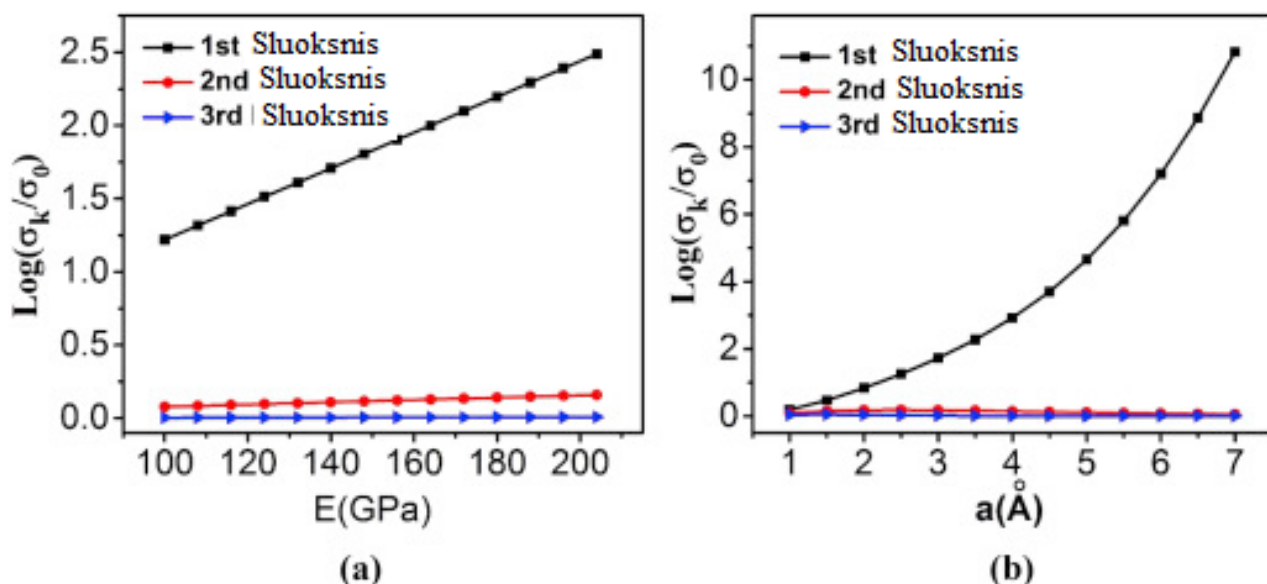
Kita mokslo grupė nustatė, kad dviejų žingsnių sukepinimas yra tinkamiausias būdas apdirbti holmio cirkonatą, nes jis gali būti sukepinamas iki ypač aukšto tankio, esant žemesnei temperatūrai, pasižymėdamas mažesniu grūdo augimu ir padidintu jonų laidumu, palyginti su mėginiais, apdorotais, sukepinant vieno žingsnio proceso metu [17].



5 pav. Tūrio laidumo priklausomybė nuo temperatūros, esant įvairiems technologiniams parametrams (P yra elektronų spindulio galia, T_s yra substrato temperatūra nusėdimo metu) [18]

Giedrius Laukaitis ir kiti atliko tyrimą kaip elektronų spindulio nusodinimo technikos parametrai įtakoja nusodintos itriu stabilizuotos cirkonio (YSZ) plonos plėvelės jonų laidumą, struktūrą ir paviršiaus morfologiją. Rezultatų analizė parodė, kad nusodinimo parametrai kaip substrato temperatūra ir elektronų spindulio galia nurodo kokie kristalantai bus suformuoti. Visa tai sako, kad suformuotų plėvelių krūvių nešėjų savybės ir jonų laidumas priklauso nuo plėvelių nusėdimo technologinių sąlygų žiūrėt 5 paveikslą [18].

Kelios grupės parodė, kad išilgai įtempta heterostruktūros riba pasižymi keliomis eilėmis padidėjusiu joniniu laidumu, kuris atsiranda dėl gardelių nesutapimo ir elastinių deformacijų šioje riboje. Pavyzdžiui, Sillassen'as ir kiti nusodino 58 nm storio YSZ plėvelę ant MgO (110) ir MgO (111) ir gavo jonų laidumą daugiau nei trimis laipsniais didesnį, palyginti su YSZ grūdų [19]. Li ir kiti pranešė, kad įtemptos heterostruktūros riba turi dviem laipsniais didesnį jonų laidumą, palyginus su YSZ tūriniu laidumu, ir 475 °C temperatūroje galima pasiekti aukštą $0,01 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ jonų laidumą [20]. Minda Zou ir kiti sukūrė modelį, parodantį, kaip jonų laidumo padidėjimas kinta į gylį, kurį sukelia paviršinės gardelės deformacijos. Modelis įvertina ryšį tarp gardelės deformacijos ir joninio laidumo padidėjimo izotropinėje ortorombinėje gardelėje žiūrėt 6 paveikslą [21].



6 pav. a) Joninio laidumo padidėjimo logaritmo grafikai, palyginti su Youngo moduliu, trimis artimiausiems gardelės sluoksniams nuo sąsajos, esant 573 K, esant 3% tempiamajai deformacijai YSZ. b) Joninio laidumo padidėjimo logaritmo grafikai, palyginti su gardelės konstanta, esant 573 K, esant 3% tempiamajai deformacijai YSZ [21]

Jonų laidumą galima pagerinti papildomai legiravus elektrolitą akceptorius priemaišomis. Mokslo grupė parodė, kad įmaišius į natrio bismuto titanatą (NBT) 2 at% Sr priemaišų Bi-vietoje galima padidinti laidumą iki $5 \cdot 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, esant 500 °C temperatūrai [22]. Taip pat bandymais parodyta, kad legiruojuojant (NBT) elektrolitą Mg priemaišomis, vietoje Ti laidumas gali būti padidintas iki $7,28 \cdot 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, esant 600 °C temperatūrai [23]. Legiravus NBT 4 at% Li priemaišomis Bi-vietoje pagerina jonų laidumą vienu laipsniu iki $\sim 7 \cdot 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, esant 600 °C temperatūrai, nekeičiant laidumo mechanizmo, tai atsitiko galimai dėl deguonies vakansijų koncentracijos padidėjimo [24].

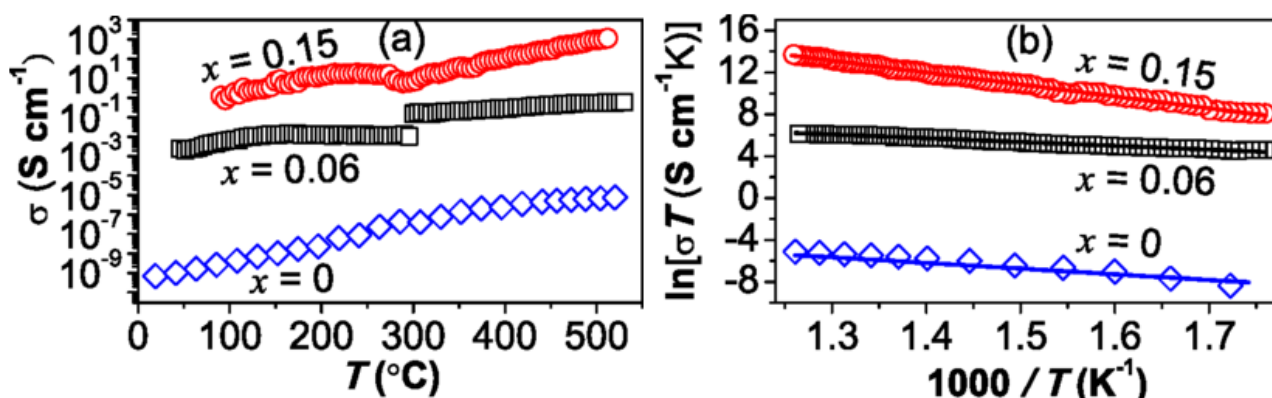
D. R. Bhosale ir kiti pateikė aukšto deguonies jonų laidumo elektrolitą, kur lantaną įterpė į itriu geležies granatą $\text{La}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12+\delta}$, taip pasiekdami aukštą laidumą ($\sim 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), esant žemai

~450 °C temperatūrai. Pakeitus itrį didesnio elektrinio teigiamumo La^{3+} jonais, itrio geležies granate ($x \leq 0,45$), užtikrina nepertraukiamą ir lengvą deguonies jonų laidumo kelią per daugiakampių tinklą, net esant žemai ~ 127 °C temperatūrai [25].

Pateikti darbai rodo, kad elektrolito laidumas labai priklauso nuo jo pagaminimo technikos, kuri keičia kristalitių formą, ir įterptų priemaišų, kurios keičia deguonies vakansijų koncentraciją medžiagoje.

1.3. Kietojo oksido kuro elemento elektrodai

Kita labai svarbi kuro elemento detalė yra elektrodas, kadangi jam esant vyksta elektrocheminės reakcijos, krūvių surinkimas ir pernešimas. D. R. Bhosale ir S. I. Patil'is pagamino ir ištyrė mišraus jonų ir elektronų laidumo katodo medžiagą, kuri pasižymi dideliu laidumu, esant žemoms temperatūroms. Ši medžiaga yra kalciumu pakeistas itrio geležies granatas $\text{Ca}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12-\delta}$ ($x = 0.15$). Jie nustatė, kad esant 350 – 500 °C temperatūrai ji pasižymi $\sim 10^1 - 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ didžio mišriu joniniu-elektroniniu laidumu. Oksido jonų laidumas valdomas deguonies vakansijų koncentracijos mechanizmo, o elektroninis laidumas šiame granate atsiranda dėl šokinėjančių skylių iš Fe^{4+} į Fe^{3+} . Svarbus pastebėjimas yra tai, kad tirta medžiaga yra termodinamiškai stabili, bent jau iki 800 °C temperatūros [26].



7 pav. a) Ca pakeistų geležies granato mišraus joninio ir elektroninio laidumo kitimas, atsižvelgiant į temperatūrą. b) Mišriojo jonio-elektroninio laidumo Arrhenijaus grafikas. Palyginimui taip pat įtraukti pradinio itrio geležies granato laidumas [26]

S. Suthirakun'as ir jo grupė atliko teorinį tyrimą su KOKE anodo sąlygomis, skirtomis papildomai iširti n- ir p- priemaišų poveikį SrTiO_3 perovskito deguonies vakansijų skaičiui ir elektroniniam laidumui. Jie pastebėjo, kad 20 % stroncio pakeitus niobiu prie aukštų temperatūrų ir žemo deguonies dalinio slėgio, galima gauti žymų elektroninio laidumo pagerėjimą. Taip pat papildomai įterpus 10 % galio į niobiu legiruotą SrTiO_3 prie aukštos temperatūros su mažu daliniu deguonies slėgiu galima pastebėti mišrų joninį-elektroninį laidumą, tačiau pakėlus galio kiekį iki 20 %, matomas elektroninio laidumo sumažėjimas medžiagoje [27].

Elemento veikimui svarbu, kokios reakcijos vyksta greičiausiai prie elektrodų, tai galima reguliuoti į atitinkamus elektrodus įmaišius reikiamų katalizatorių. Minėtos sąlygos tiriamos daugelio tyrimų grupių, viena jų į Ni – 10 % GDC (10 % gadoliniu legiruota ceria) kermeto anodą įterpė Pt – CeO_2 pagrindo katalizatoriaus, turinčio didelį specifinį paviršiaus plotą. Atlikus bandymus nustatyta, kad

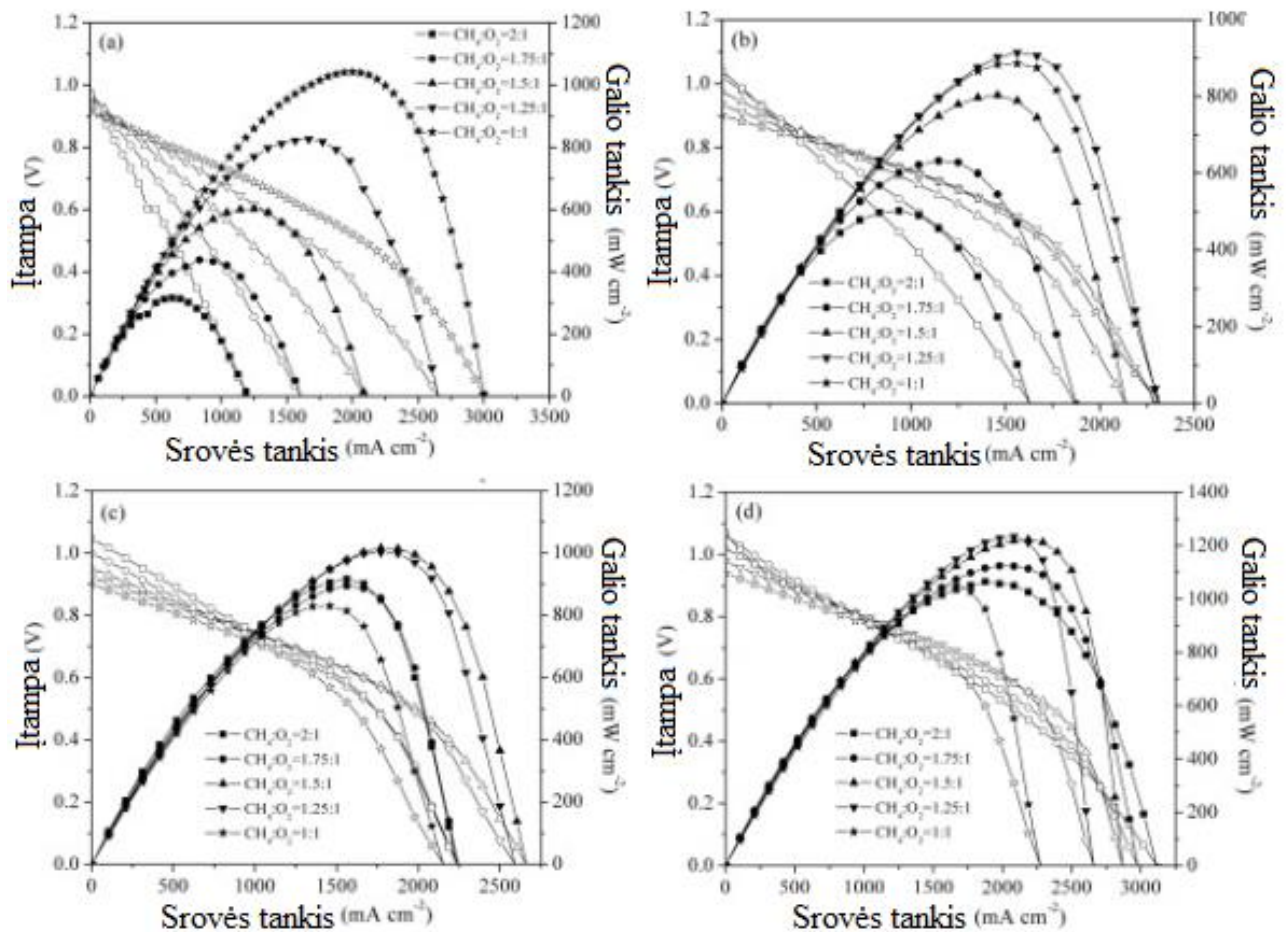
jis skatina vandenilio susidarymą, vykstant vandens dujų pasislinkimo reakcijai (1.1) ir todėl pagerina elektrochemines savybes [28].



Eksperimentas aiškiai parodė, kad metano dalinės oksidacijos ir vandens dujų pasislinkimo reakcijos gali vykti VK – KOKE anode, pridėdant atitinkamo katalizatoriaus į porėtą anodą, taip gerinant elektrochemines savybes ir kartu mažinant anodinės poliarizacijos varžą [28].

Tyrimų grupė, norėdama pagerinti tradicinį VK – KOKE su NiO – ScSZ anodu ir ScSZ elektrolitu, jo anodą impregnavo smulkiu nikelio katalizatoriumi. Katalizinis bandymas parodė, kad nikelio katalizatoriaus katalizinis aktyvumas yra didesnis nei sukepinto nikelio-kermeto anodo, ypač žemesnėje temperatūroje. Elementas, kurio anodas buvo įmirkytas nikelio katalizatoriumi, rodė atviros grandinės įtampą (AGI) ir didžiausią galios tankį, esant 750 °C temperatūrai, atitinkamai 0,954 V ir 119 mW·cm⁻², palyginimui su elementu be nikelio katalizatoriaus gavo 0,893 V ir 79 mW·cm⁻². Jų rezultatai rodo, kad pagerėjęs elemento veikimas, esant daliniai metano oksidacijai, buvo susijęs su padidėjusia elemento temperatūra ir anodo katalitiniu aktyvumu [29].

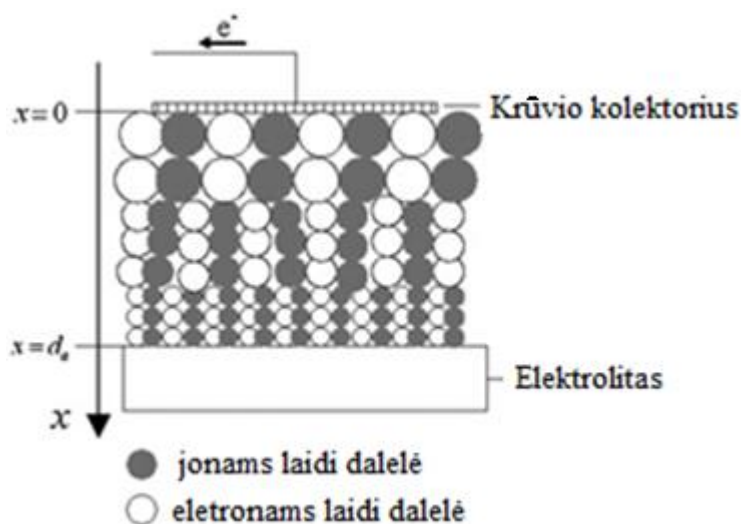
G. Yang'as ir kiti parodė, kad impregnavus kuro elemento anodą RuO₂, CeO₂ arba Co₃O₄ nanokatalizatoriais, pasižyminčiais dideliu metano oksidacijos aktyvumu, galima palengvinti anodo NiO redukciją į metalinį Ni. Taip pat jie pastebėjo, kad naudojant elementą su anodais prisotintais nanokatalizatoriais, esant 650 °C temperatūrai galima gauti maksimalų galios tankį maždaug 1000 mW·cm⁻², o AGI maždaug 1,0 V, kur šios vertės yra panašios su elemento vertėmis, kai elementas iš anksto turi redukuotą NiO–YSZ anodą [9].



8 pav. Kuro elementų I – V ir I – P kreivės su iš anksto redukuotu NiO – YSZ anodu (a) ir NiO – YSZ anodų, modifikuotų RuO₂ (b), CeO₂ (c) ir Co₃O₄ (d), veikiančiu, esant skirtingam CH₄ - O₂ dujų mišinio santykiui, esant 650 °C krosnies temperatūrai [9]

Buvo ištirtas VK – KOKE su palaikomu anodu, kai ant anodo buvo Cu – ZnO – Al₂O₃ katalizatoriaus sluoksnis ir kai jo ne buvo, naudojant etanolio ir oro mišinį. Rezultatai rodo, kad ląstelių našumą galima žymiai pagerinti, naudojant katalizatorių sluoksnius 30:35:35 ir 40:30:30 masės% Cu – ZnO – Al₂O₃, pasiekiant galios tankį, viršijantį 50 mW cm⁻², esant žemesnei kaip 450 °C temperatūrai. Po ilgų bandymų, visiems elementams laipsniškai mažėjo galios tankis, o tai nutiko dėl dalinio Ni oksidavimosi prie anodo [30]. Šią problemą galima sumažinti, naudojant prieš tai minėtą sprendimą.

Tyrėjai taip pat nustatė, kad mikrostruktūros laipsniškas didžio keitimas gali žymiai pagerinti dujų transportavimą, tačiau turi nežymų poveikį omo ir aktyvavimo potencialui, ypač esant storiems elektrodams. Minėta struktūra, pasižymintis KOKE rodo žymiai didesnę galios tankį nei įprastas KOKE, kurio porų ir dalelių dydis yra nekintantis. Dalelių dydžio gradientinis keitimas paprastai yra veiksmingesnis nei poringumo ir jis gali padidinti maksimalų galios tankį vienu kartu, palyginti su įprastu KOKE [31].



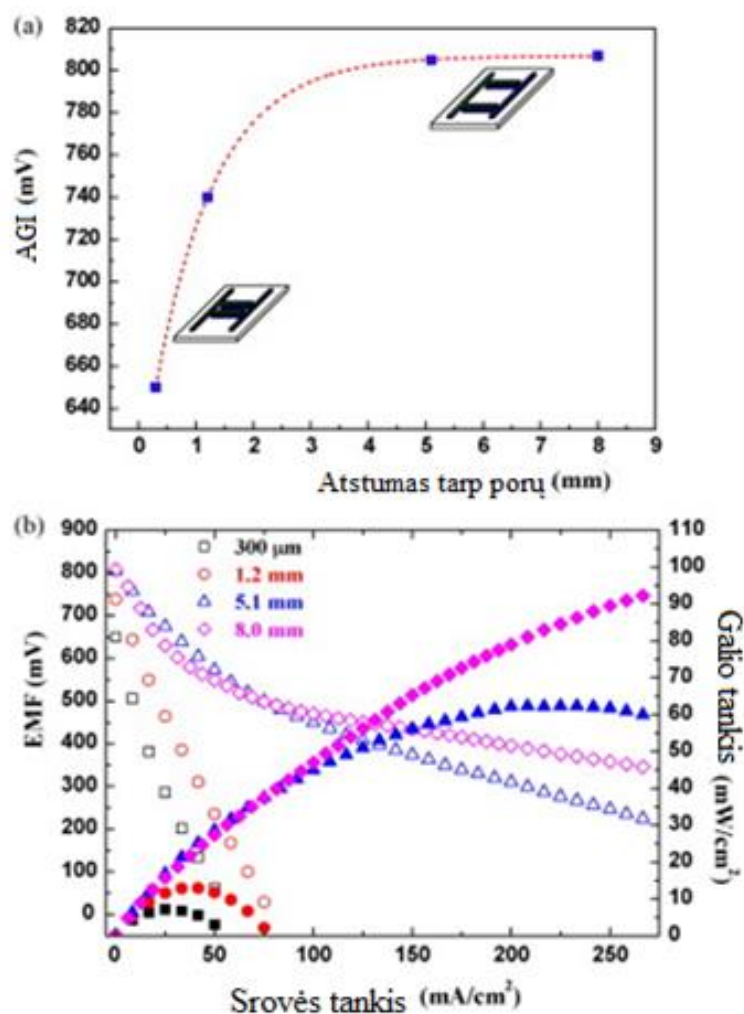
9 pav. Scheminis anodo dalelių dydžio gradientinis keitimas, esant pastoviam poringumui [31]

Viena mokslo grupė parodė, kad elektrodo mikrostruktūros gradientinis keitimas gali pagerinti elemento veikimą. Jie pagamino dvigubo sluoksnio anodą, kai išorinis sluoksnis pasižymi didesniu poringumu ir kataliziškai aktyvesnis. Didžiausias galios tankis padidėjo nuo $248 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ iki $437 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, kai anodas buvo pagamintas iš porėto vidinio sluoksnio ir didesnio poringumo išorinio sluoksnio, kai papildomai yra pridėta Pd [32].

Visi tyrimai rodo, kad elemento elektrodų laidumas labai priklauso nuo juose esančių priemaišų. Papildomos n ir p tipo priemaišos padeda valdyti deguonies vakansijų koncentraciją ir laidumą elektroduose. Elektrodų konstrukcija yra labai svarbi elemento našumui, nes ji gali padidinti dujų transportavimą ir dujų panaudojimą juose. Taip pat elektroduose, esantys katalizatoriai, turi didelę įtaką elemento efektyvumui. Jų buvimas gerina kuro sunaudojimą elektrai gaminti.

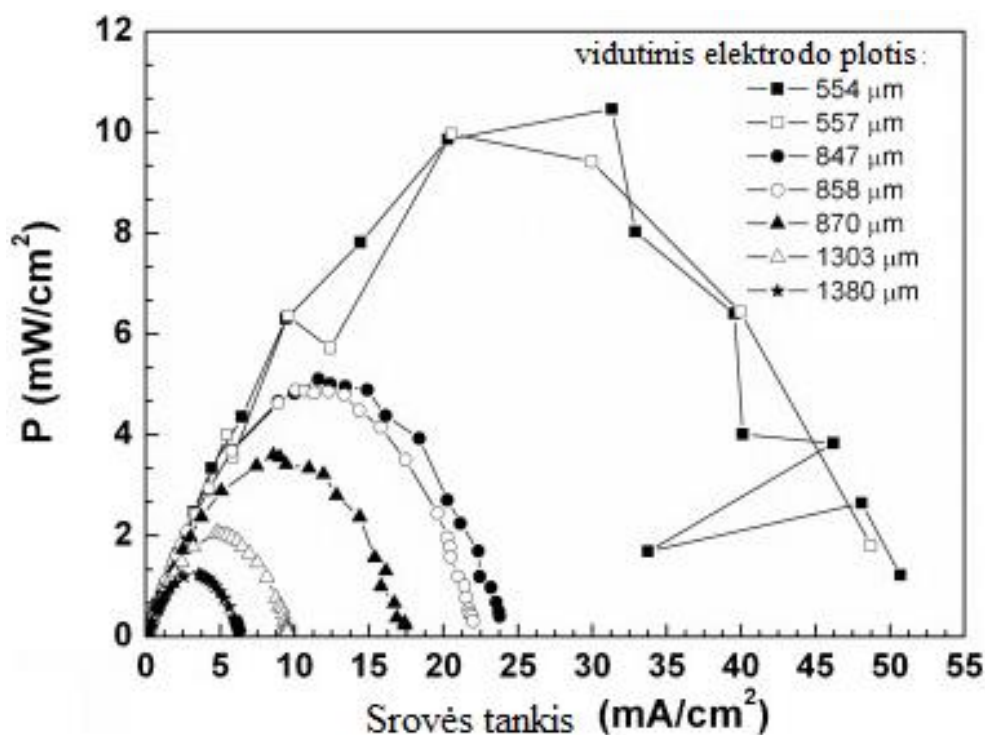
1.4. Kietojo oksido kuro elemento struktūra

Elemento elektrinės savybės taip pat priklauso ir nuo jo konstrukcijos. Viena mokslo grupė atliko bandymus su VK – KOKE, kai elektrodai ant tos pačios pusės. Iš rezultatų jie nustatė, kad elementui, turinčiam vieną elektrodų porą, atstumo kitimas tarp anodo ir katodo nedaro įtakos AGI, tačiau padidėjus elektrodų porų skaičiui, atstumo kitimas laipsniškai sumažina AGI. Jų stebėjimai patvirtina, kad dėl produktų dujų maišymosi sumažėja AGI ir galios tankis, o tai sumažina deguonies dalinio slėgio gradientą tarp anodo ir katodo. Norėdamas išlaikyti aukštą AGI ir galios tankį, autorius siūlo atstumą tarp elektrodų porų laikyti ne mažiau kaip 4 mm [6].



10 pav. (a) Atviros grandinės įtamos kitimas ir (b) VK – KOKE charakteristika, veikiant dviejų elektrodų porai su skirtingais atstumais tarp porų, esant 900 °C temperatūroje, naudojant šlapią dujų mišinį, kurių $R_{mix} = 3,75$ [6]

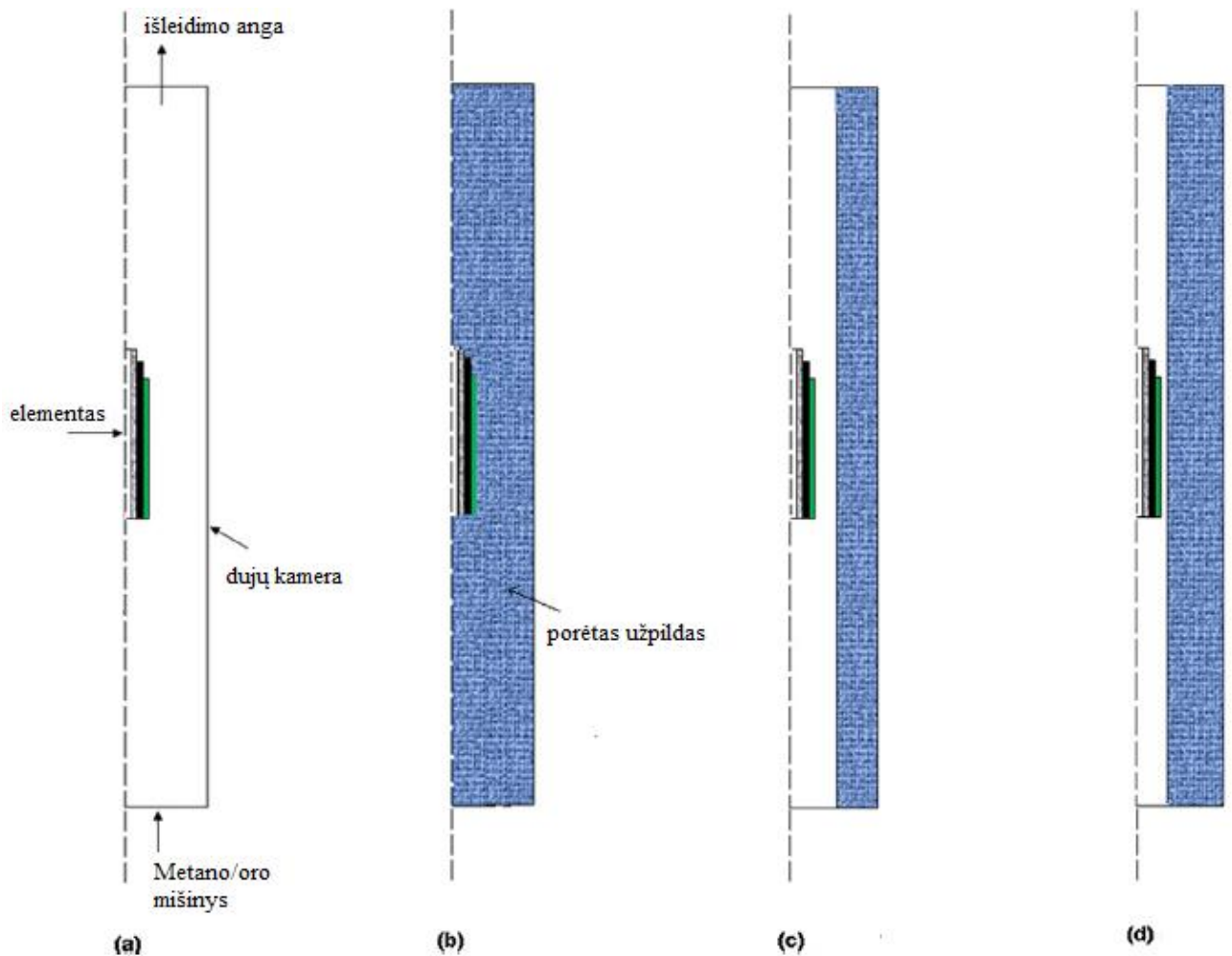
Kita mokslininkų grupė atliko tyrimus su VK – KOKE, kai elektrodai ant tos pačios pusės ir pastebėjo, kad elemento veikimas labai priklauso nuo elektrodų pločio. Iš rezultatų nustatė, kad elementas, turintis vieną elektrodų porą, turi žemiausią elektrodo matmenų ribą, žemiau kurios negalima nustatyti nei stabilaus deguonies dalinio slėgio skirtumo, nei AGI. Ir atvirkščiai, padidinus elektrodų plotį, padidėja elemento varža. Tačiau abu dydžio apribojimus galima apeiti, panaudojant kelias mikroelektrodų poras, kaip sunertų pirštų konfigūraciją [33].



11 pav. Galios tankis atsižvelgiant į srovės tankį, kai elementas turi vieną elektrodų porą, kai 700 °C temperatūroje, $R_{mix} = 2$, o bendras dujų srautas yra 150 sccm [33]

Kita mokslininkų grupė pagamino mikrovamzdelių KOKE elementų ryšulį, kurį tyrė vienos kameros sąlygomis. Iš darbo pastebėta, kad prie atitinkamų sąlygų veikiąs elementų ryšulys, veikė stabiliai 48 valandas, tačiau tos pačios sąlygos vieno elemento veikimui buvo netinkamos. Didinant inertinių dujų srautą pastebėta, kad galima pagerinti elemento veikimą iki tam tikro taško, po kurio elemento galia mažėja. Iš rezultatų nustatė, kad eksploatacinių sąlygų ir papildomas inertinių dujų kiekis, turi būti suderintas su elementų skaičių ryšulyje [34].

N. Akhtar'as atliko skaičiavimus su mikrovamzdelių KOKE, kai tuščia vieta elemento kameroje yra užpildyta porėta medžiaga. Buvo skaičiuojami keturi atvejai, kai tuščia, pilnai užpildyta, pusiau užpildyta ir dalinai užpildyta kamera. Iš rezultatų pastebėjo, kad dalinai užpildyta kamera porėta medžiaga, pagerina elemento veikimą ~ 17 %, tai nutiko dėl geresnio dujų valdymo prie elektrodų, kuris padidina konvekcinių dujų transportavimą porėtuose elektroduose [35].



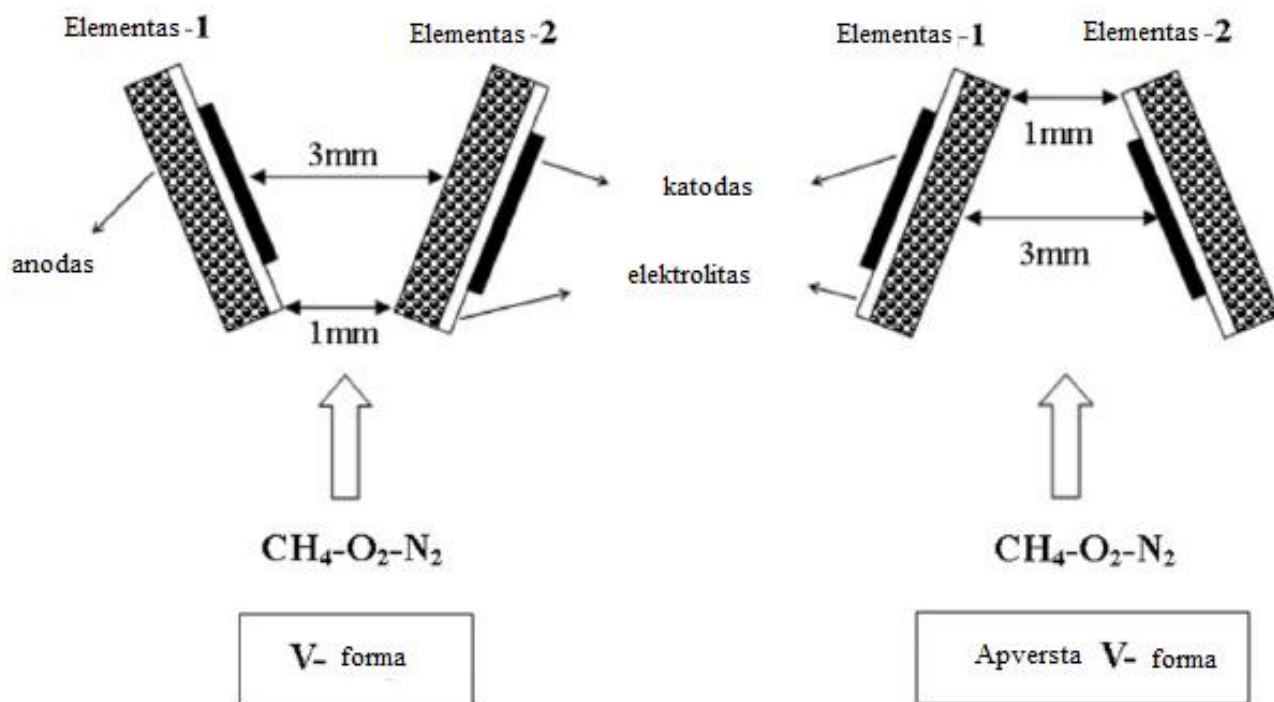
12 pav. (a) tuščia kamera, (b) pilnai užpildyta kamera, (c) pusiau užpildyta kamera, (d) dalinai užpildyta kamera [35]

M. Kamvar'as ir kiti savo darbu parodė, kaip veikia VK – KOKE su anodu, katodu arba elektrodu palaikomas elementas. Rezultatai parodė, kad anodo palaikomas elementas turi geresni našumą, palyginus su elektrolito palaikomu elementu. Katodo palaikomas elementas pasižymi artimomis savybėmis anodo palaikomam elementui, tačiau įtampai, esant mažesnei nei 0,92 V elemento srovės tankis sumažėja dėl deguonies trūkumo, katodo katalizatoriaus sluoksnyje [36].

M. Liu'as ir jo grupė atliko tyrimus su dviem KOKE, kai anodai buvo atsukti vienas į kitą (A-A), katodai buvo atsukti vienas į kitą (K-K) ir anodas į katodą (A-K). Visa tai atliko vienos kameros sąlygomis. (A-A) atvejis parodė didžiausią elemento temperatūrą, (K-K) atvejis gavo didžiausią galios tankį tokiomis pačiomis sąlygomis ir (A-K) atvejis pasižymėjo didžiausiu AGI. Dėl neselektyvių anodų (A-A) atvejo, didelis dujų srautas buvo reikalingas, norint gauti geras eksploataavimo savybes [37].

M. Liu'as ir kiti atliko tyrimą su skirtingų konfigūracijų VK – KOKE. Buvo naudojamos dvi konfigūracijos, kai elementai sudarė V forma ir apversta V forma. Minėtos konfigūracijos sumažino atstumo poveikį tarp elementų ir pagerino atskirų elementų veikimo vienodumą. Taip pat apversta V formos konfigūracija pasižymėjo geresniu šilumos ir dujų palaikymu, ypač esant mažam srautui, tai leido gauti geresni veikimą [38].

Minėti darbai rodo, kad VK – KOKE konstrukcija turi didelę įtaką elemento elektrinėms savybėms. Konstrukcija didžiausią įtaką daro dujų transportavimui prie elektrodų, kas turi didelę įtaką elemento AGI ir srovės tankiui.



13 pav. VK – KOKE schema su V ir apverstos V formos konfigūracijomis [38]

1.5. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Literatūros apžvalgoje pristatoma KOKE prietaisas, jo privalumai ir trūkumai, kodėl mokslininkai tobulina alternatyvą kaip VK – KOKE. Skaitytojas sužino daugiau apie VK – KOKE prietaiso elektrolito ir elektrodų gerinimo būdus ir jų įtaką. Taip pat kaip konstrukcija ir darbinių dujų sudėtis įtakoja elemento elektrinę charakteristiką.

Dujų sudėtis ir elemento konstrukcija turi didžiulę įtaką elemento efektyvumui ir galiai. Jų tyrinėjimas yra svarbus, norint užtikrinti efektyvų ir didelę galią turinčių elementų gamybą.

2. Matematinis modelis

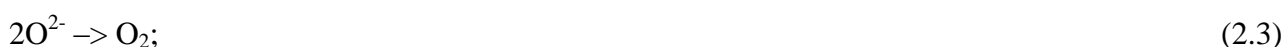
Šiame modelyje naudojamas antras Fiko dėsnis, deguonies jonų difuzijai elektrolite ir elektrodais, ir Lengmiuro adsorbcijos lygtis, kuri naudojama vandens, deguonies ir metano adsorbcijai ir desorbcijai, ir anglies dioksido desorbcijai.

Lengmiuro adsorbcijos lygtis 2.1 naudojama sudaryti sąlygas vyksti cheminėms reakcijoms ant elektrodų.

$$\left(\frac{dC_i(x, y, t)}{dt} \right)_{ad} = \frac{\chi p_i}{\sqrt{2\pi M_i RT}} (1 - C_i(x, y, t)) - \nu e^{-\frac{Q_m}{RT}} C_i(x, y, t), \quad (2.1)$$

čia C_i – atitinkamų molekulių koncentracija mol/s.v.³; s.v. – ilgio santykiniai vienetai; χ – prilipimo tikimybė; p_i – atitinkamų dujų slėgis Pa; M_i – molinė masė kg/mol; R – dujų konstanta 8,314 J/(K mol); T – temperatūra K; ν – atlipimo tikimybė; Q_m – molinis šilumos kiekis J/mol.

Sudarant šį modelį buvo naudojama 2.2 ir 2.3 lygtys ir laikoma, kad ant katodo vyksta deguonies skilimas į jonus ir jų rekombinacija į molekules, kad būtų sudaromi deguonies jonai ir sudaroma šių jonų koncentracijos pusiausvyra. Atitinkamai elementų koncentracijos kinetika buvo aprašoma lytimis 2.9 ir 2.10. Reakcijos vykstančios ant anodo yra aprašytos lytimis 2.4 – 2.8, atitinkamų elementų koncentracijos kinetika buvo aprašomas lytimis 2.11 – 2.17.



$$\frac{dC_{\text{O}_2}}{dt} = -k_5 C_{\text{O}_2} + k_6 C_{\text{O}}^2; \quad (2.9)$$

$$\frac{dC_{\text{O(kat)}}}{dt} = k_5 C_{\text{O}_2} - k_6 C_{\text{O}}^2; \quad (2.10)$$

$$\frac{dC_{\text{CO}}}{dt} = k_1 C_{\text{CH}_4} C_{\text{H}_2\text{O}} - k_2 C_{\text{CO}} C_{\text{O}}; \quad (2.11)$$

$$\frac{dC_{\text{CH}_4}}{dt} = -k_1 C_{\text{CH}_4} C_{\text{H}_2\text{O}}; \quad (2.12)$$

$$\frac{dC_{H_2O}}{dt} = 2k_3 C_H^2 C_O - k_1 C_{CH_4} C_{H_2O}; \quad (2.13)$$

$$\frac{dC_{H_2}}{dt} = k_1 C_{CH_4} C_{H_2O} - k_4 C_{H_2} + k_7 C_H^2; \quad (2.14)$$

$$\frac{dC_H}{dt} = k_4 C_{H_2} - k_3 C_H^2 C_O - k_7 C_H^2; \quad (2.15)$$

$$\frac{dC_{O(ano)}}{dt} = -k_2 C_{CO} C_O - k_3 C_H^2 C_O; \quad (2.16)$$

$$\frac{dC_{CO_2}}{dt} = 2k_2 C_{CO} C_O; \quad (2.17)$$

čia C_{O_2} , $O(kat)$, CO , CH_4 , H_2O , H_2 , H , $O(ano)$, CO_2 – koncentracija atitinkamo reagento ar produkto mol/s.v.³; $k_{1,2,3,4,5,6,7}$ – reakcijos greičio konstanta s⁻¹.

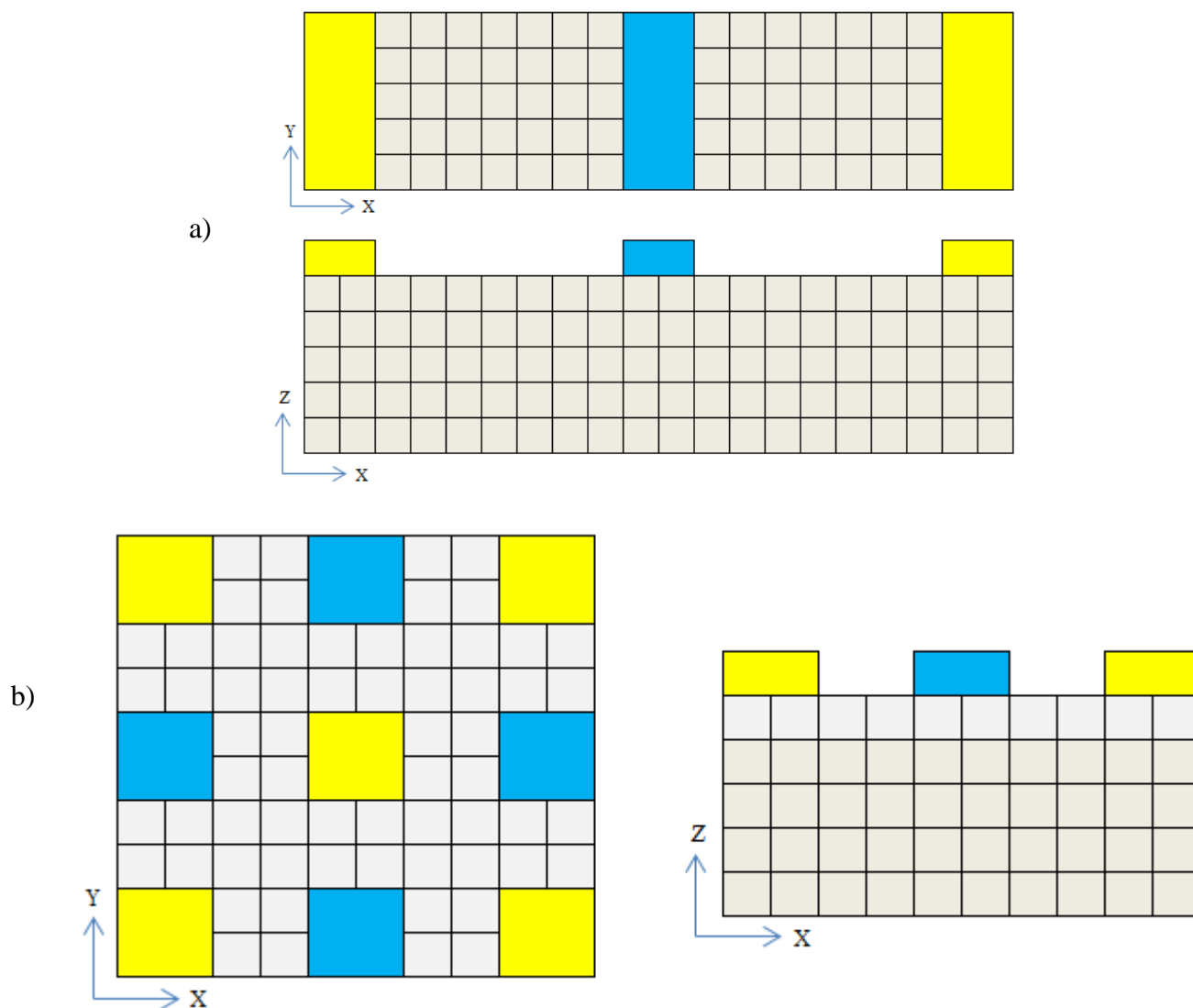
Susidariusių jonų judėjimas buvo aprašytas, naudojant antrą Fiko dėsnį ir pritaikytas koordinatėms x – ilgiui s.v., y – pločiui s.v. ir z – gyliui, taip imituojant jonų judėjimą trimatėje erdvėje, einant laikui, tai buvo aprašyta 2.6 lygtimi. Naudojant šią lygtį buvo priimta prielaida, kad elementas yra sudarytas iš izotropinės medžiagos, kur difuzijos koeficientai visomis kryptimis yra lygūs $D_x = D_y = D_z = D$ (ši prielaida yra dažnai naudojama [39, 40]), taip pat vienos ląstelės ilgiai į visas puses lygūs $h_x = h_y = h_z = h$, tada galima lygtį 2.18 perrašyti į lygtį 2.19.

$$\frac{dC(x, y, z, t)}{dt} = D_x \frac{d^2 C(x, y, z, t)}{dx^2} + D_y \frac{d^2 C(x, y, z, t)}{dy^2} + D_z \frac{d^2 C(x, y, z, t)}{dz^2}; \quad (2.18)$$

$$C_{x,y,z}^{t+1} = C_{x,y,z}^t + \frac{D \cdot \Delta t}{h^2} \left(\begin{array}{l} (C_{x+1,y,z}^t + C_{x-1,y,z}^t - 2C_{x,y,z}^t) + \\ (C_{x,y+1,z}^t + C_{x,y-1,z}^t - 2C_{x,y,z}^t) + \\ (C_{x,y,z+1}^t + C_{x,y,z-1}^t - 2C_{x,y,z}^t) \end{array} \right); \quad (2.19)$$

čia $C_{x,y,z}^t$ – deguonies jonų koncentracija t laiko momentu; D – deguonies jonų difuzijos koeficientas (s.v.)²/s; Δt – laiko žingsnis; h – ląstelės ilgis s.v..

Elementai naudojami skaičiavimuose yra vaizduojami 14 paveiksle. Skaičiavimams buvo priimta prielaida, kad elementas yra monokristalas ir elektrolitu gali keliauti tik deguonies jonai.



14 pav. Vienos kameros kieto oksido kuro elementai a) ir b) atvejai, kur mėlyna – anodas, geltona – katodas, pilkas – elektrolitas

Skaičiuojant atveją a) buvo keičiamas tik atstumas tarp elektrodų x ašimi, kurie kito 14 – 20 langelių, arba tik elektrodų plotis atskirai anodui ir katodui x ašimi išlaikant elektrolito plotą, arba tik atitinkamai dujų H_2O , O_2 ir CH_4 dalis dujų mišinyje. Atveju b) buvo keičiami tik atstumai tarp elektrodų x ir y ašimis, kurie kito 10 – 14 langelių.

Skaičiavimai buvo atlikti naudojant Eulerio metodą ir „MATLAB R2016a“ programą.

Mano rezultatų praktinis pritaikymas būtų sulyginami su kitų rezultatais ir suskaičiuoti s.v. vertę realybėje. Norint parodyti realią, naudotos difuzijos koeficiento, vertę, reikia paimti difuzijos koeficiento reikšmę iš straipsnio [18] $D = 9 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ ir sulyginami su gautu koeficientu $D = 10^{-11} \text{ s.v.}^2/\text{s}$. Sudaroma lygtis $9 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s} = 10^{-11} \cdot x^2 \text{ s.v.}^2/\text{s}$ ir suskaičiuojama, gaunant $1 \text{ s.v.} = 0,095 \text{ m} = 9,5 \text{ cm}$ ir $D = 9,025 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$. Gautas reikšmes galima keisti su matavimo vienetais ir tikrinti gaunamus rezultatus.

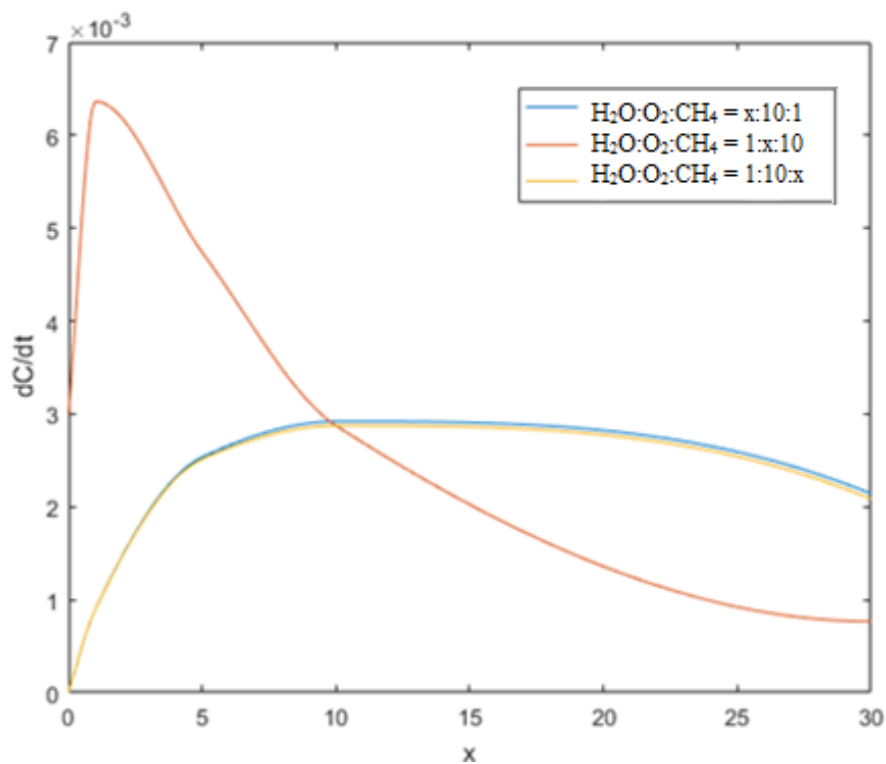
1 lentelė. Sąlygos, naudojamos adsorbicijai ir cheminėms reakcijoms apskaičiuoti

Dydžiai	Simbolis	Matavimo vienetas	
Molinė masė deguonies	M_{O_2}	mol/kg	0,032
Molinė masė metano	M_{CH_4}	mol/kg	0,016
Molinė masė vandens	M_{H_2O}	mol/kg	0,018
Adsorbicijos tikimybė	ζ	-	0,5
Dujų konstanta	R	J/(K mol)	8,31
Molinė šiluma kiekis	Q_m	J/mol	$5 \cdot 10^{-4}$
Desorbicijos tikimybė	ν	-	10^{-12}
	k_1		10
	k_2		500
	k_3		200
Reakcijos greičio konstanta	k_4	s^{-1}	60
	k_5		40
	k_6		30
	k_7		50
Temperatūra	T	K	320
Metano dalis	CH ₄ (X)		
Deguonies dalis	O ₂ (X)	-	0,1 - 30
Vandens garų dalis	H ₂ O(X)		

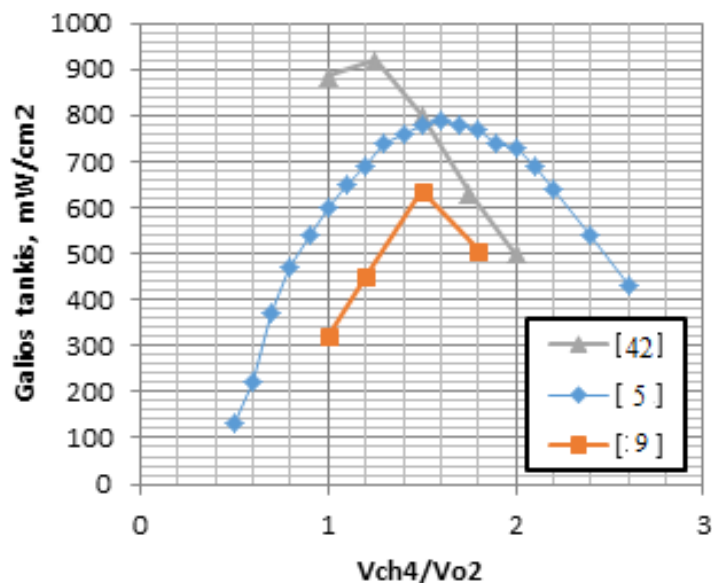
2 lentelė. Deguonies jonų difuzijai naudojamos sąlygos

Dydžiai	Simbolis	Matavimo vienetas	Variantas
Elektrolito ilgis	x	s.v.	$14 \cdot 10^{-7} - 20 \cdot 10^{-7}$
Elektrolito plotis	y	s.v.	$5 \cdot 10^{-7}$
Atstumas tarp elektrodų	d	s.v.	$4 \cdot 10^{-7} - 7 \cdot 10^{-7}$ a)
Katodų ilgis	lk	s.v.	$2 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-7}$
Anodų ilgis	la	s.v.	$2 \cdot 10^{-7} - 10 \cdot 10^{-7}$
Elektrolito ilgis	x	s.v.	$10 \cdot 10^{-7} - 14 \cdot 10^{-7}$
Elektrolito plotis	y	s.v.	$10 \cdot 10^{-7} - 14 \cdot 10^{-7}$
Atstumas tarp elektrodų	d	s.v.	$2 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-7}$ b)
Katodų ilgis	lk	s.v.	$2 \cdot 10^{-7}$
Anodų ilgis	la	s.v.	$2 \cdot 10^{-7}$
Elektrolito storis	-	s.v.	$5 \cdot 10^{-7}$
Laiko žingsnis	dt	s	10^{-4}
Difuzijos koeficientas	$D_{x,y,z}$	s.v. ² /s	10^{-11}
Elektrodų storis	-	s.v.	10^{-7}

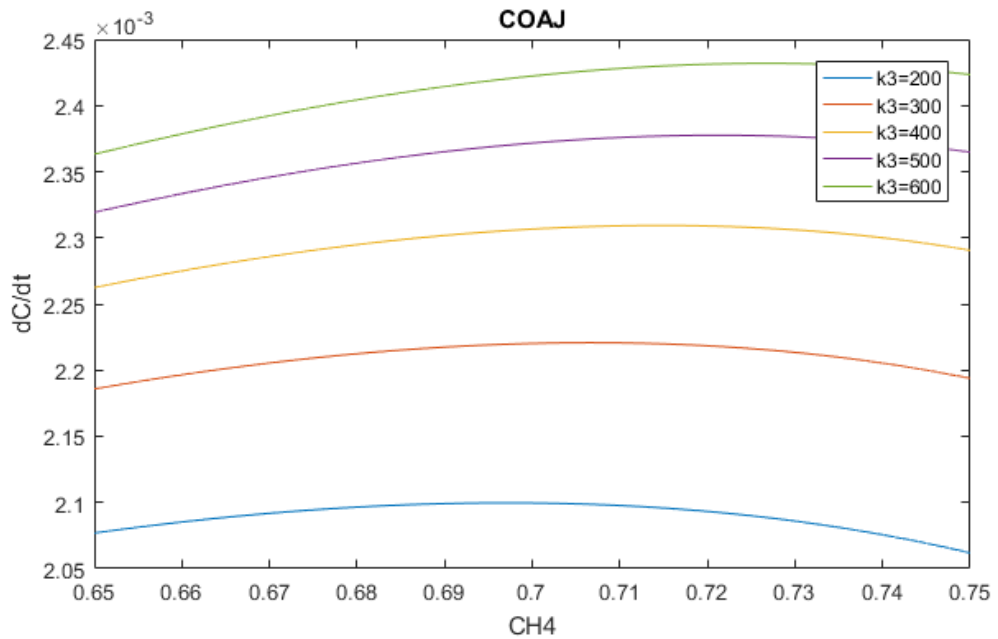
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas



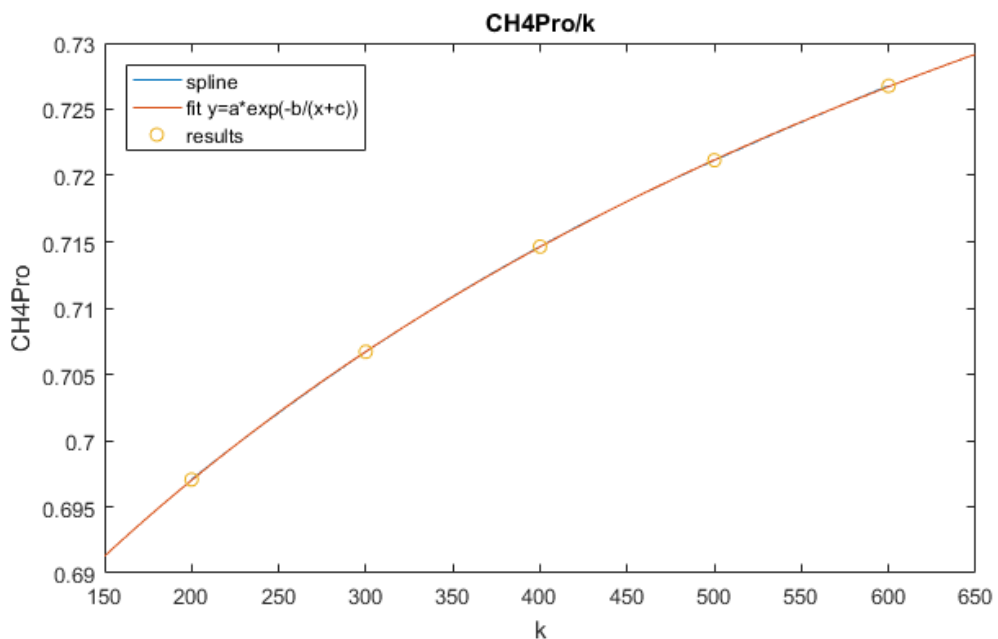
15 pav. Atvejo a) deguonies jonų difuzijos greičio iš katodo į anodą priklausomumas nuo dujų sudėties, čia x nurodo atitinkamų dujų kintančią dalį mišinyje, kai dujų sudėtis $H_2O:O_2:CH_4 = x:10:1$ arba $1:x:10$, arba $1:10:x$



16 pav. Galios tankio priklausomybės nuo CH_4 ir O_2 tūrių santykio, rasti kitų autorių [5, 9, 42]



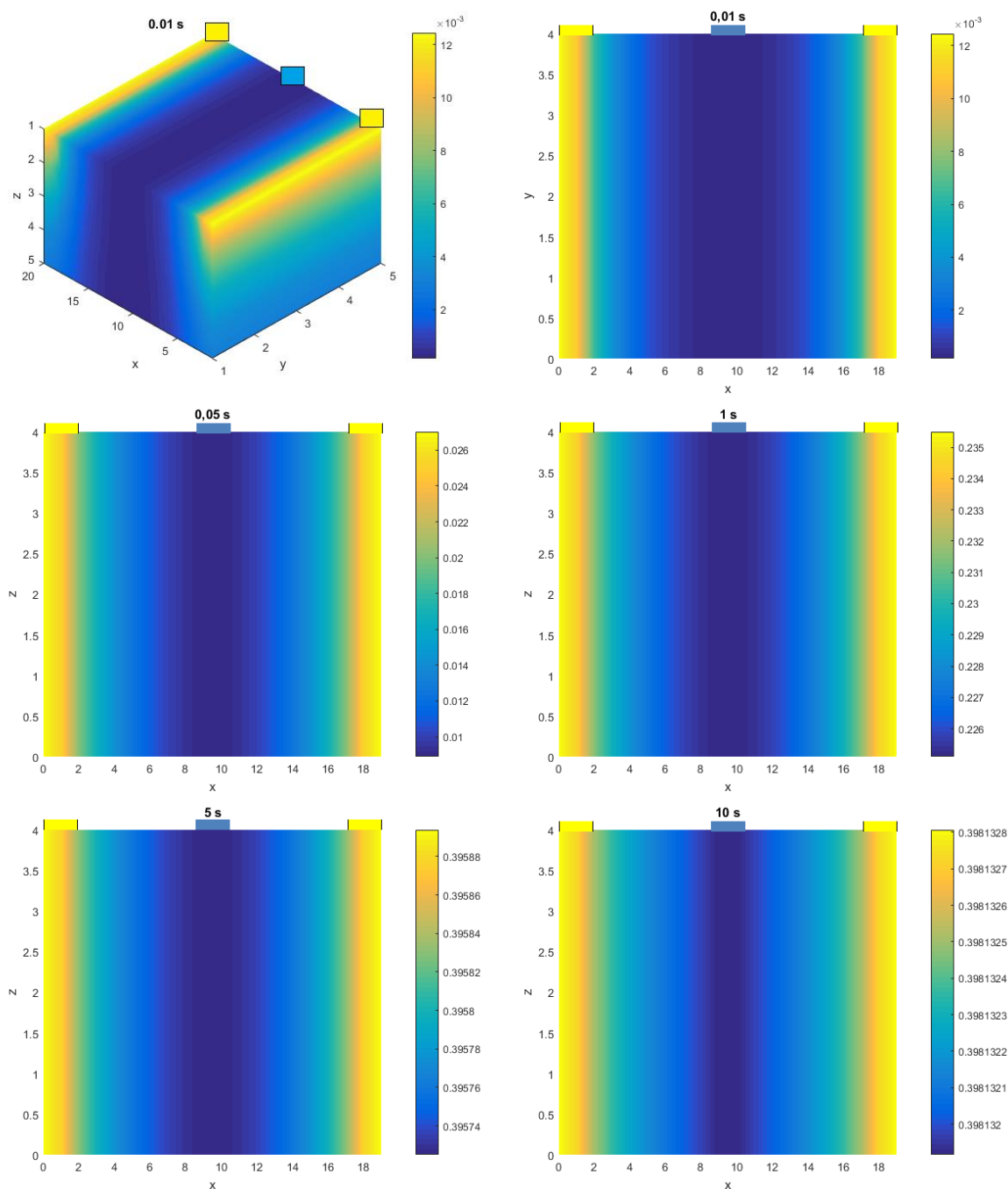
17 pav. Deguonies jonų difuzijos greičio prie anodo priklausomybė nuo CH_4 frakcijos pokyčio dujų mišinyje, keičiantis H_2O susidarymo greičiui [41]



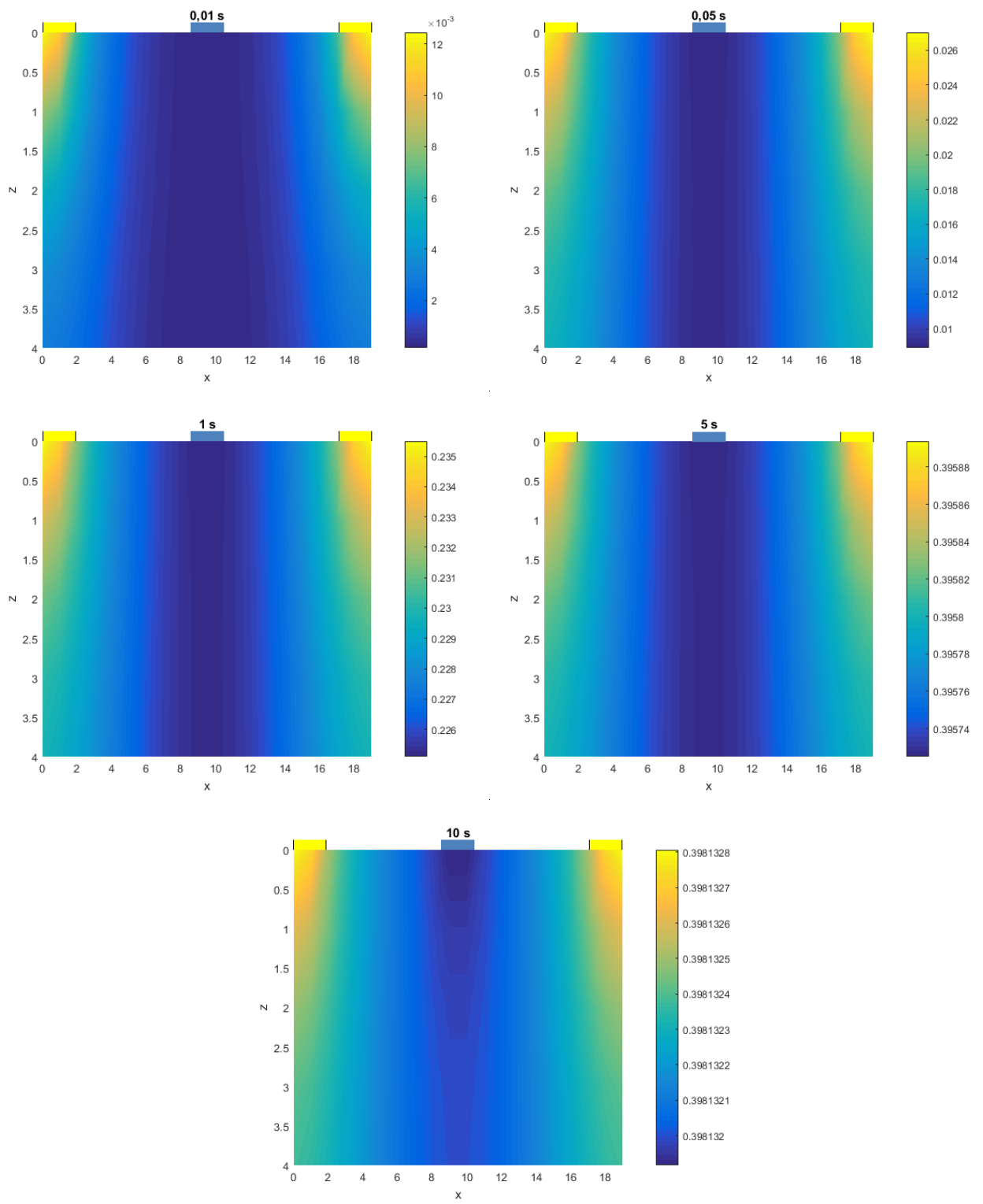
18 pav. Optimalios CH_4 frakcijos priklausomybė nuo reakcijos greičio konstantos k_3 (arba temperatūros)
 $a = 0,79$, $b = 104,7$, $c = 621,51$ [41]

Paveiksle 15 vaizduojama, kaip deguonies jonų difuzijos greitis kinta nuo dujų sudėties, kai atskirai keičiama atitinkamų dujų dalis mišinyje. Iš gautų rezultatų matomų 15 paveiksle, didžiausias difuzijos greitis gaunamas, kai dujų mišinį sudaro dujos $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{CH}_4$ dalimis 1:1:10, kurio vertė $6,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/(\text{s.v.}^3 \cdot \text{s})$. Taip pat, kai $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{CH}_4$ sudaro dujų mišinį dalimis 1:10:10, difuzijos greitis gaunamas apie $2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/(\text{s.v.}^3 \cdot \text{s})$, čia s.v. – ilgio santykiniai vienetai. Didžiausias difuzijos greitis išlaikomas, keičiant O_2 dalį dujose nuo 1 iki 10. Tačiau peržengus 10 ribą didžiausia reikšmė išlaikoma, keičiant H_2O arba CH_4 . Tai atsitinka, išlaikant pakankamą H_2 susidarymą prie anodo. Grafike matoma, kad peržengus 10 ribą, O_2 kiekio didinimas, duoda

mažiausią difuzijos greitį, tai gali įtakoti, kad per didelis deguonies kiekis trukdo H₂ susidarymui prie anodo. Palyginus šiuos rezultatus su kitų autorių [5, 9, 42] ir ankstesnio darbo [41] rezultatais, kurie matomi paveiksluose 16 ir 17, kad difuzijos greitis į anodą arba elemento galios tankis labai priklauso nuo dujų sudėties ir didžiausios vertės gaunamos su didesne CH₄ dujų dalimi mišinyje. 17 paveiksle rezultatai buvo gauti, naudojant panašų modelį, kaip ir šiame darbe, tačiau čia buvo modeliuota 2D atveju, o šiame darbe 3D. Skaičiavimai buvo atlikti, keičiant CH₄ ir O₂ frakciją dujų mišinyje, su skirtingais reakcijos koeficientais H₂O susidarymui. Iš 17 ir 18 paveikslo matoma, kad difuzijos greitis, priklauso netik nuo dujų sudėties, bet ir nuo reakcijos greičio konstantos atitinkamai reakcijai [41].

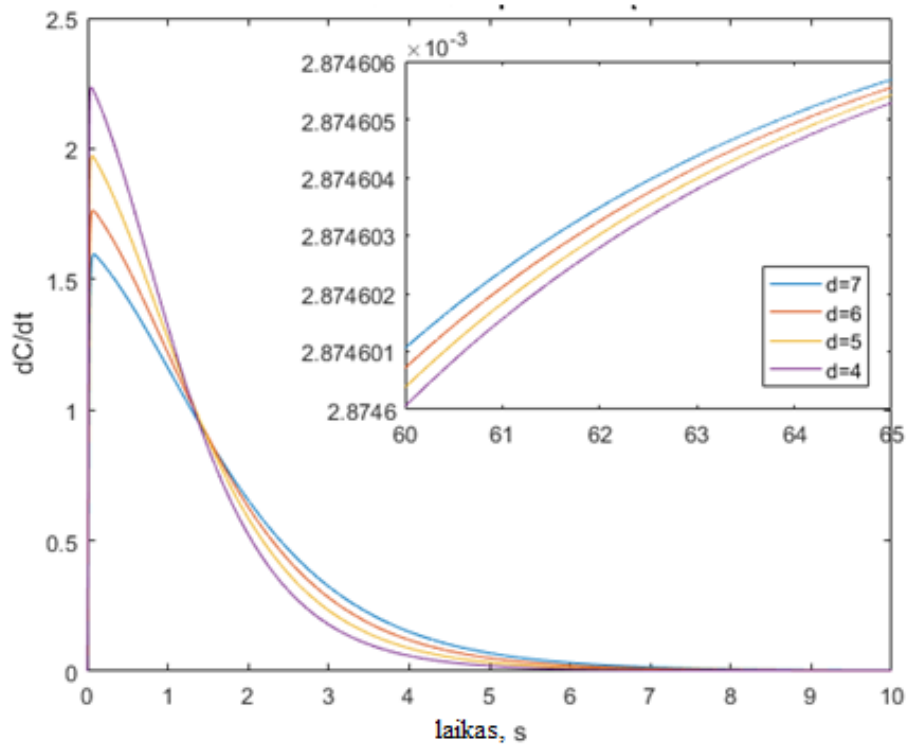


19 pav. Atvejo a) deguonies jonų koncentracijos pasiskirstymo elektrolite kitimas, laikui bėgant (0,01s, 0,05s, 1s, 5s, 10s), vaizduojama $z=1$, xy plokštuma, taip pat 3D atvaizdas, kai dujų sudėtis $H_2O:O_2:CH_4 = 1:10:10$



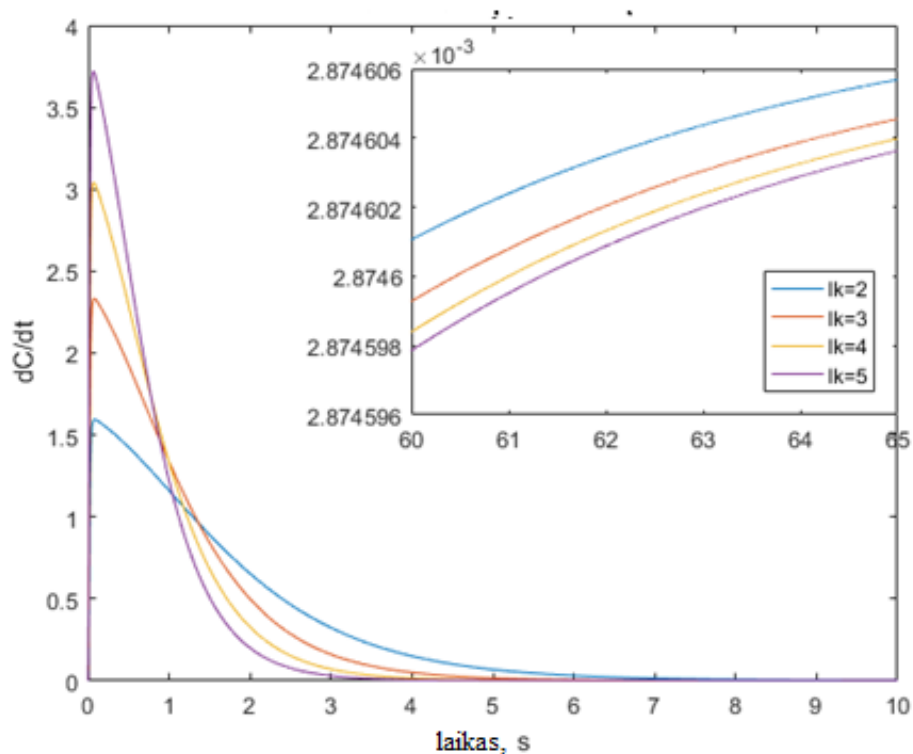
20 pav. Atvejo a) deguonies jonų koncentracijos pasiskirstymo elektrolite kitimas, laikui bėgant (0,01s, 0,05s, 1s, 5s, 10s), vaizduojama $y=1$, xz plokštuma, kai dujų sudėtis $H_2O:O_2:CH_4 = 1:10:10$

Paveikslai 19 ir 20 rodo, kaip a) variante, laikui einant, deguonies jonai pasiskirsto elektrolite. Iš 19 paveikslo matoma, kad elektrolito xy plokštumoje pirmajame sluoksnyje mažiausios koncentracijos sritis prie anodo siaurėja, laikui einant. Taip pat žiūrint į 20 paveikslą matoma, kaip xz plokštumoje ta pati mažiausios koncentracijos sritis siaurėja ir prie 10 s pradeda trauktis arčiau anodo, mažiausia koncentracija didėja nuo $0,1674 \cdot 10^{-3}$ iki $0,3981 \text{ mol}/(\text{s.v.}^3)$.



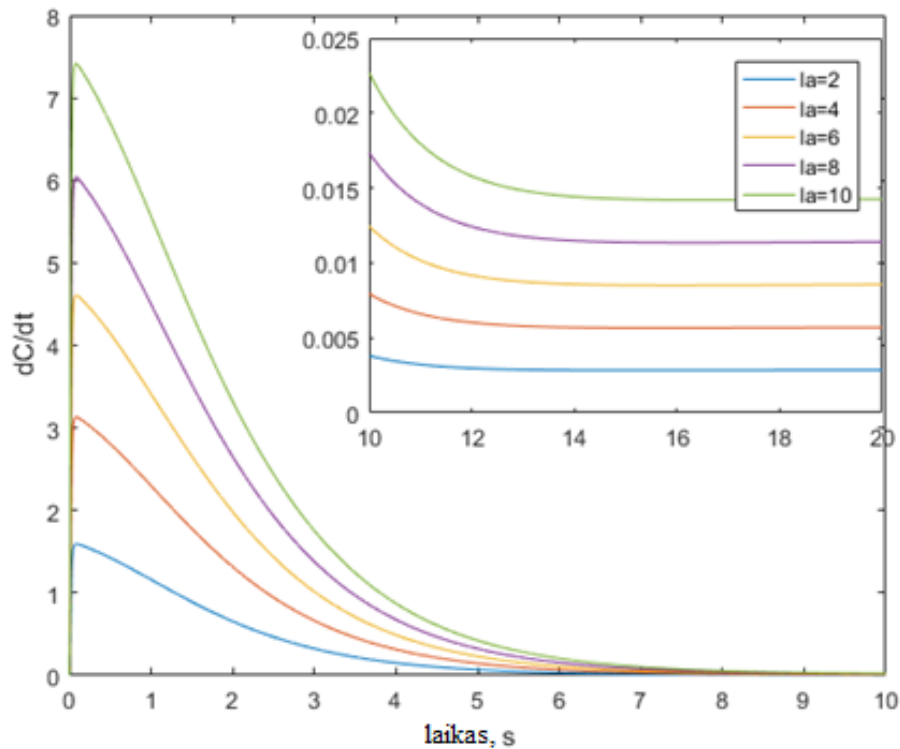
21 pav. Atvejo a) deguonies jonų difuzijos greičio iš katodo į anodą kitimas nuo atstumo tarp elektrodų – d , s.v., dujų sudėtis $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{CH}_4 = 1:10:10$

Paveiksle 21 matoma deguonies jonų difuzijos greičio kitimas, jonams judant iš katodo į anodą, kintant atstumui tarp elektrodų, kai elementas yra atvejo a) sudarytas iš 2 katodų ir 1 anodo. Didesnis paveikslas rodo kitimą iki 10 s ir mažesnis rodo kitimą nuo 60 – 65 s. Iš šių rezultatų matosi, kad mažėjant atstumui tarp elektrodų d , didėja didžiausias deguonies jonų difuzijos greitis, kuris kinta nuo 1,6 iki 2,2 mol/(s.v.³·s), kai atstumas kinta nuo $7 \cdot 10^{-7}$ iki $4 \cdot 10^{-7}$ s.v.. Greičio kitimas laike priklauso nuo atstumo, kurį jonai turi nukeliauti elektrolitu tarp elektrodų. Praėjus 1,35 s, difuzijos greitis pasiekia 0,935 mol/(s.v.³·s), nepriklausomai nuo atstumo tarp elektrodų. Būsena artima pusiausvyrai buvo pasiekta prie 65 s, kur matoma, kad mažėjant atstumui tarp elektrodų mažėja ir pusiausvyros difuzijos greitis, kurio vertė apie $2,874 \cdot 10^{-3}$ mol/(s.v.³·s).



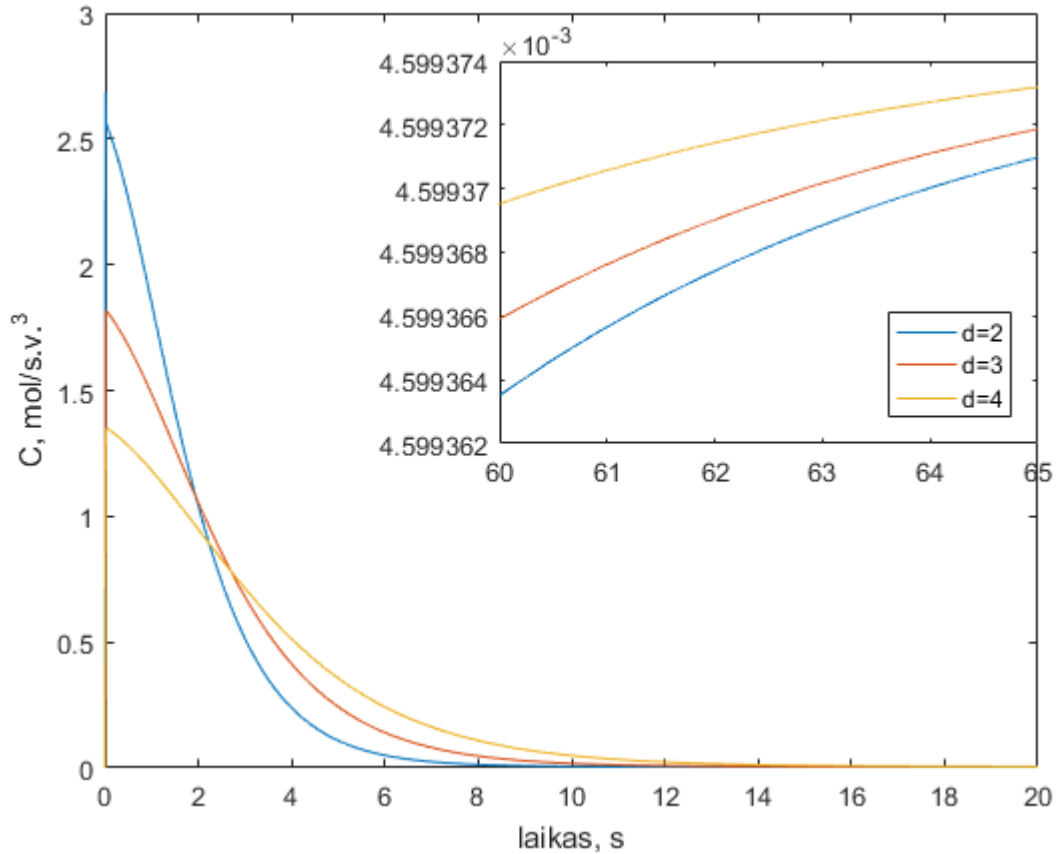
22 pav. Atvejo a) deguonies jonų difuzijos greičio iš katodo į anodą kitimas nuo katodų ploto – lk , s.v., dujų sudėtis $H_2O:O_2:CH_4 = 1:10:10$

Paveiksle 22 matoma deguonies jonų difuzijos greičio kitimas, jonams judant iš katodo į anodą, kintant katodų plotui, kai elementas yra atvejo a) sudarytas iš 2 katodų ir 1 anodo. Didesnis paveikslas rodo kitimą iki 10 s ir mažesnis rodo kitimą nuo 60 – 65 s. Iš šių rezultatų matosi, kad didėjant katodų plotui lk , didėja didžiausias deguonies jonų difuzijos greitis, kuris kinta nuo 1,6 iki 3,7 mol/(s.v.³·s), kai vieno katodo plotas kinta nuo $2 \cdot 10^{-7}$ iki $5 \cdot 10^{-7}$ s.v.. Greičio kitimas laike priklauso nuo didesnio deguonies jonų susidarymo prie katodų. Tačiau praėjus ~ 1 s, kreivės apsikeičia vietomis, kuri turi didžiausią greičio vertę. Būsena artima pusiausvyrai buvo pasiekta prie 65 s, kur matoma, kad didėjant katodų plotui mažėja ir pusiausvyras difuzijos greitis, kurio vertė išlieka artima $2,874 \cdot 10^{-3}$ mol/(s.v.³·s).



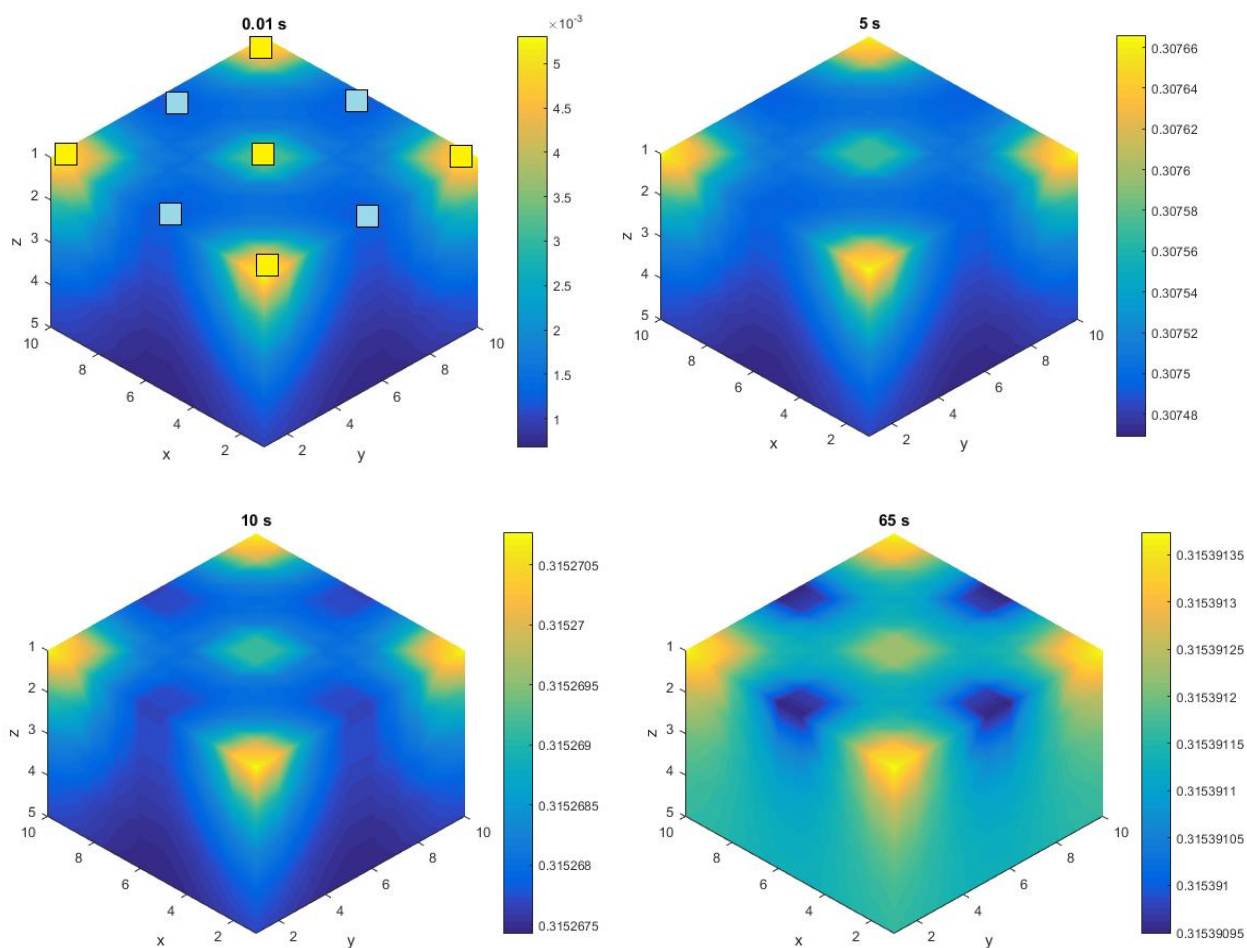
23 pav. Atvejo a) deguonies jonų difuzijos greičio iš katodo į anodą kitimas nuo anodų ploto – la , s.v., dujų sudėtis $H_2O:O_2:CH_4 = 1:10:10$

Paveiksle 23 matoma deguonies jonų difuzijos greičio kitimas, jonams judant iš katodo į anodą, kintant anodų plotui, kai elementas yra atvejo a) sudarytas iš 2 katodų ir 1 anodo. Didesnis paveikslas rodo kitimą iki 10 s ir mažesnis rodo kitimą nuo 10 – 20 s. Iš šių rezultatų matosi, kad didėjant anodo plotui la , didėja didžiausias deguonies jonų difuzijos greitis, kuris kinta nuo 1,6 iki 7,4 mol/(s.v.³·s), kai plotas kinta nuo $2 \cdot 10^{-7}$ iki $10 \cdot 10^{-7}$ s.v.. Greičio kitimas laike priklauso nuo anodų plotų, kas didina sunaudojamo deguonies kiekį, taip didindamas jonų judėjimą link anodo. Pusiausvyros būseną buvo pasiekta prie 16 s, kur matoma, kad didėjant anodo plotui kartu didėja ir pusiausvyros difuzijos greitis, kurio vertė kyla nuo $2,87 \cdot 10^{-3}$ iki $14,4 \cdot 10^{-3}$ mol/(s.v.³·s).



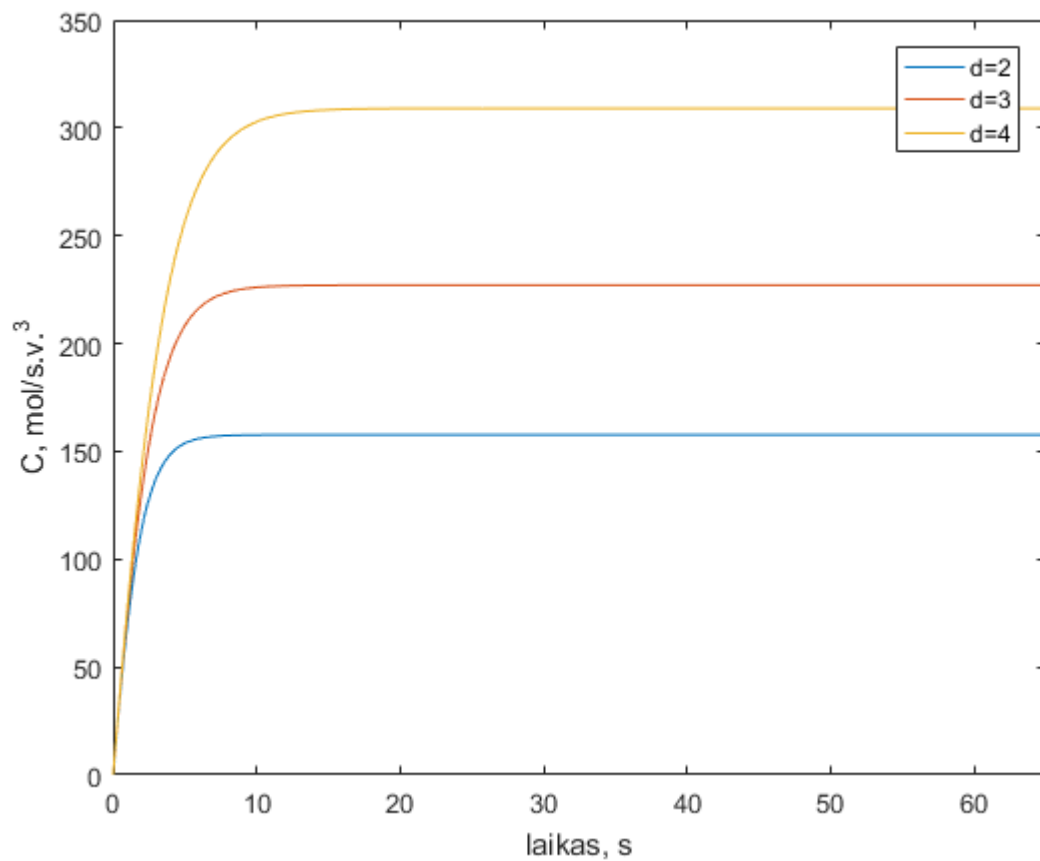
24 pav. Atvejo b) deguonies jonų difuzijos greičio iš katodo į anodą kitimas nuo atstumo tarp elektrodų – d , s.v., kai elektrodai sudėti kaip šachmatų lenta xy 10×10 , 12×12 , 14×14 ir dujų sudėtis $H_2O:O_2:CH_4 = 1:10:10$

Paveiksle 24 matoma deguonies jonų difuzijos greičio kitimas, jonams judant iš katodo į anodą, kintant atstumui tarp elektrodų, kai elementas yra atvejo b) paveikslas 25 sudarytas iš 5 katodų ir 4 anodų sudėliotų, kaip šachmatai. Didesnis paveikslas rodo kitimą iki 20 s ir mažesnis rodo kitimą nuo 60 – 65 s. Iš šių rezultatų matosi, kad mažėjant atstumui tarp elektrodų d didėja didžiausias deguonies jonų difuzijos greitis, kuris kinta nuo 1,4 iki 2,7 mol/(s.v.³·s), kai atstumas kinta nuo $4 \cdot 10^{-7}$ iki $2 \cdot 10^{-7}$ s.v.. Greičio kitimas laike priklauso nuo atstumo kurį jonai turi nukeliauti elektrolitu tarp elektrodų. Praėjus ~2,3 s kreivės apsikeičia vietomis, kuri turi didžiausią greičio vertę. Praėjus 65 s pasiekiami artima pusiausvyrai, kur matoma, kad kartu mažėjant atstumui tarp elektrodų mažėja ir pusiausvira difuzijos greitis, kurio vertė yra $\sim 4,6 \cdot 10^{-3}$ mol/(s.v.³·s). Lyginant a) ir b) variantus, kai atstumas tarp elektrodų keičiasi, buvo paimtas pusiausvira difuzijos greitis vienam anodo langeliui ir gauta, kad a) ir b) yra lygus $2,874 \cdot 10^{-4}$ mol/(s.v.³·s). Iš šių rezultatų galima sakyti, kad elemento konstrukcija neturėjo įtakos pusiausvirai difuzijos greičiui.

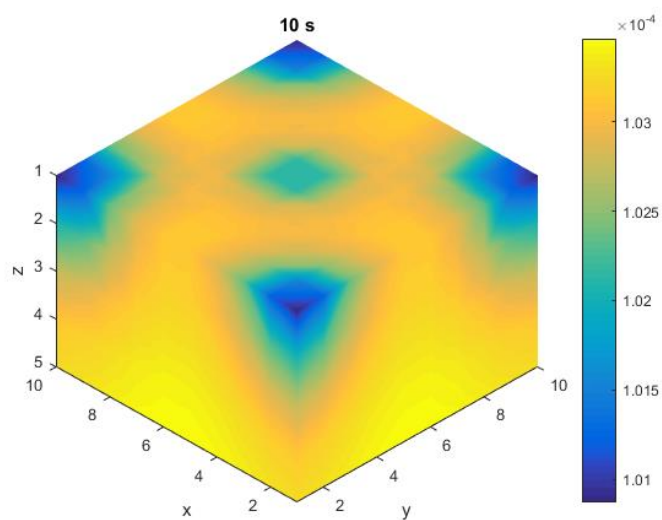
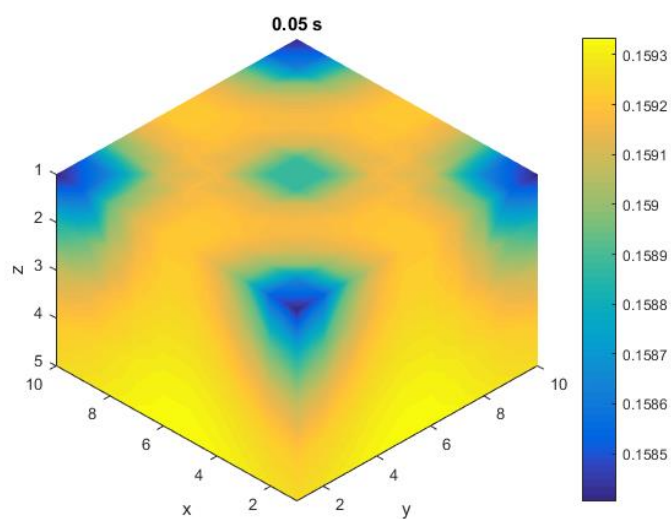
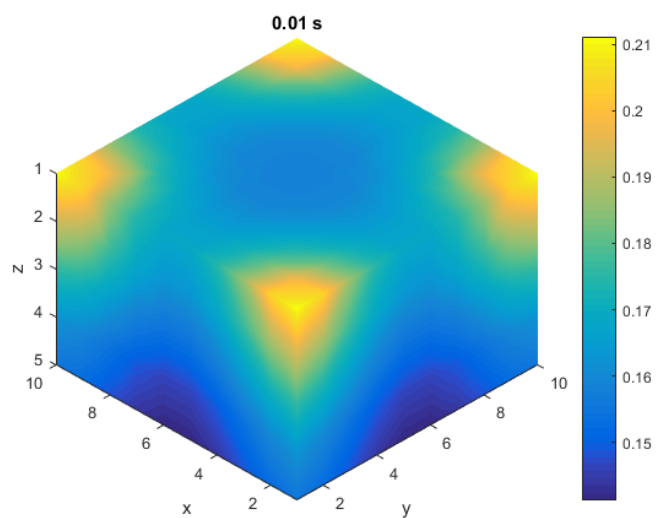


25 pav. Atvejo b) deguonies jonų pasiskirstymas elektrolite, kai atstumas tarp elektrodų $d=2 \cdot 10^{-7}$ s.v., laikas kinta 0,01 – 65 s ir dujų sudėtis $H_2O:O_2:CH_4 = 1:10:10$

Paveikslas 25 rodo, kaip b) variante, laikui einant, deguonies jonai pasiskirsto elektrolite. Iš 25 paveikslas matoma, kad jonų pasiskirstymas elektrolite išlieka beveik nepakitęs iki 5 s. Mažiausios koncentracijos sritis matoma prie 0,01 s, kai difuzijos greitis didžiausias 24 paveiksle, taip pat iš xz ir yz plokštumų matosi, kad praėjus 10 s ši sritis artėja prie anodų ir pasiekus 65 s, pasiekiamą pusiausvira būseną, ji susitraukia arti anodų. Šios srities koncentracija didėja nuo $6,41 \cdot 10^{-4}$ iki $0,31539 \text{ mol}/(\text{s.v.}^3)$. Taip pat galima pastebėti, kad sritis, esanti prie centrinio katodo, turi mažiausią koncentraciją, lyginant su sritimis prie kitų katodų ir tai išlieka visą laiką žiūrėti į 26 paveikslą.



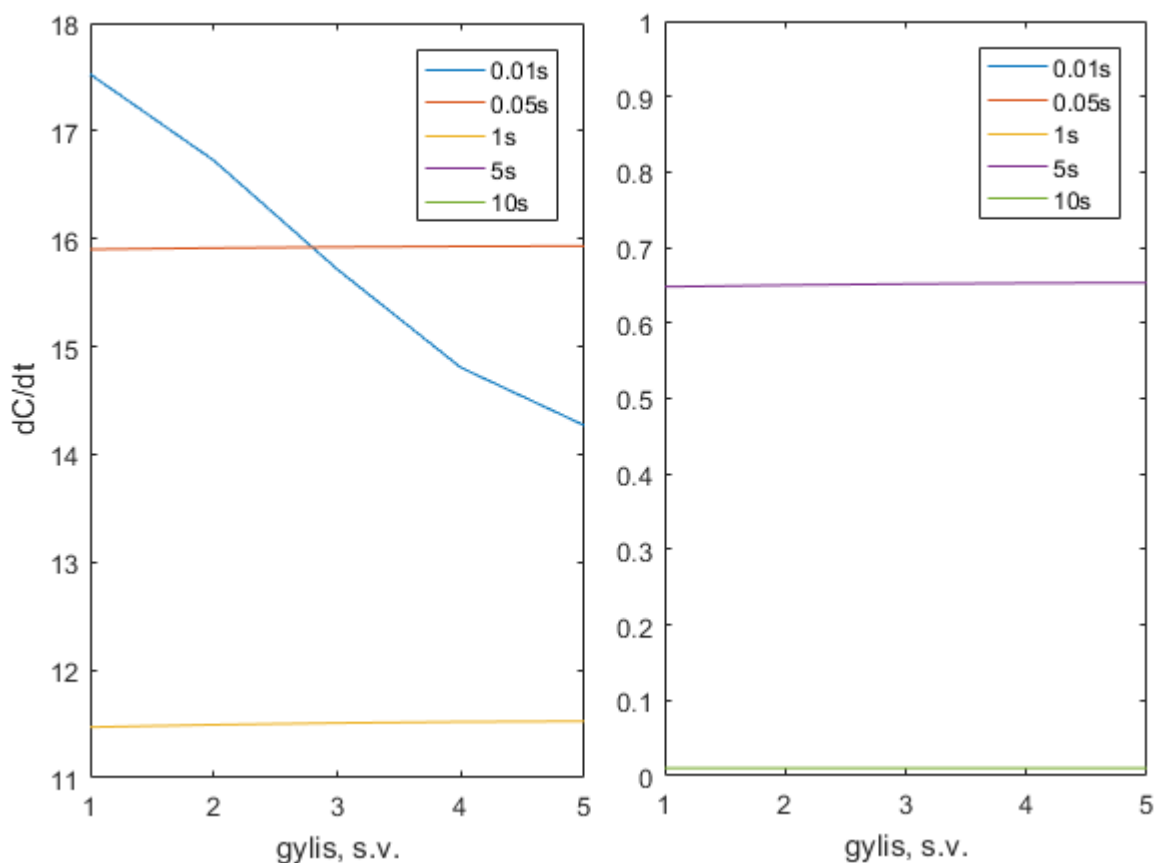
26 pav. Atvejo b) bendras deguonies jonų koncentracijos elektrolite kitimas laikui einant, kai atstumas tarp elektrodo nuo $d=2 \cdot 10^{-7}$ s.v. iki $d=4 \cdot 10^{-7}$ s.v. ir dujų sudėtis $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{CH}_4 = 1:10:10$



27 pav. Atvejo b) difuzijos greičio pasiskirstymas elektrolite, kai atstumas tarp elektrodų $d=2 \cdot 10^{-7}$ s.v., laikas kinta 0,01 – 10 s ir dujų sudėtis $H_2O:O_2:CH_4 = 1:10:10$

Paveiksle 27 matoma kaip kinta difuzijos greičio elektrolite pasiskirstymas laikui einant. Rezultatai rodo, kad didžiausias difuzijos greitis yra prie katodų, kai laikas yra 0,01 s. Tačiau laikui einant nuo 0,05 s iki 10 s sekundės rodo, kad mažiausias difuzijos greitis susidaro prie katodų ir didžiausia vertė gaunama prie anodų ir visam likusiam elektrolite. Šis pasiskirstymas išlaikomas visą laiką žiūrėti 26 paveikslą.

Paveiksle 28 matoma bendro difuzijos greičio sluoksnyje priklausomybė nuo gylio z laikui einant. Paveiksluose 27 ir 28 matoma, kad viršutiniame sluoksnyje bendras difuzijos greitis yra didžiausias ir keliaujant į gylį jis mažėja, kai yra 0,01 s. Taip pat paveiksle 28, laikui einant nuo 0,01 s iki 10 s matoma, kad difuzijos greitis mažėja ir ryškaus greičio skirtumo tarp sluoksniu nesimato.



28 pav. Atvejo b) bendro difuzijos greičio sluoksnyje priklausomybė nuo gylio z , kai atstumas tarp elektrodų $d=2 \cdot 10^{-7}$ s.v., laikas kinta 0,01 – 10 s ir dujų sudėtis $H_2O:O_2:CH_4 = 1:10:10$

Išvados

1. Gauti rezultatai a) variantui rodo, kad didžiausia difuzijos greitis gaunamas, kai dujų mišinį sudaro dujos $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{CH}_4$ dalimis 1:1:10, gaudami didžiausią vertę $6,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/(\text{s.v.}^3 \cdot \text{s})$. Didžiausias difuzijos greitis, išlaikomas, keičiant O_2 dalį dujose nuo 1 iki 10.
2. Rezultatai a) variantui rodo, kad didėjant katodų plotui, didėja didžiausias deguonies jonų difuzijos greitis, kuris kinta nuo 1,6 iki 3,7 $\text{ mol}/(\text{s.v.}^3 \cdot \text{s})$, kai vieno katodo plotas kinta nuo $2 \cdot 10^{-7}$ iki $5 \cdot 10^{-7}$ s.v.. Pusiausvyra buvo pasiekta prie 65 s, kur matoma, kad didėjant katodų plotui mažėja ir pusiausvyros difuzijos greitis, kurio vertė išlieka artima $2,874 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/(\text{s.v.}^3 \cdot \text{s})$, keičiant plotą.
3. Rezultatai gauti a) variante, keičiant anodo plotą rodo, kad didėjant plotui didėja didžiausias deguonies jonų difuzijos greitis, kuris kinta nuo 1,6 iki 7,4 $\text{ mol}/(\text{s.v.}^3 \cdot \text{s})$, kai plotas kinta nuo $2 \cdot 10^{-7}$ iki $10 \cdot 10^{-7}$ s.v.. Pusiausvyros būseną buvo pasiekta prie 16 s, kur didėjant anodo plotui, kartu didėja ir pusiausvyros difuzijos greitis, kurio vertė kyla nuo $2,87 \cdot 10^{-3}$ iki $14,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/(\text{s.v.}^3 \cdot \text{s})$.
4. Rezultatai a) variantui rodo, kad elektrolito xy plokštumoje pirmajame sluoksnyje mažiausios koncentracijos sritis prie anodo siaurėja, laikui einant. Taip pat žiūrint į xz plokštumą, ta pati mažiausios koncentracijos sritis siaurėja ir prie 10 s pradeda trauktis arčiau anodo, ir laikui einant, mažiausia koncentracija didėja nuo $0,1674 \cdot 10^{-3}$ iki $0,3981 \text{ mol}/(\text{s.v.}^3)$. b) variante rodo, kad jonų pasiskirstymas elektrolite išlieka beveik nepakitęs, kol nepasiekia būsenos artimos pusiausvyrai. Mažiausios koncentracijos sritis matoma prie 0,01 s, kai difuzijos greitis didžiausias, taip pat ši sritis po truputį tolsta nuo elektrodų ir pasiekus 10 s ji traukiasi arti anodų ir prie 65 s visiškai susitraukia prie anodų. Mažiausios koncentracijos srities vertė didėja nuo $6,41 \cdot 10^{-4}$ iki $0,31539 \text{ mol}/(\text{s.v.}^3)$. Taip pat sritis prie centrinio katodo turi mažiausią koncentraciją, lyginant su sritimis prie likusių katodų.
5. Atlikus skaičiavimus su a) ir b) atvejais, kartu keičiant atstumą tarp elektrodų, buvo gauti rezultatai, kurie rodo, kad mažėjant atstumui tarp elektrodų, didėja didžiausias deguonies jonų difuzijos greitis. a) variantu kinta nuo 1,6 iki 2,2 $\text{ mol}/(\text{s.v.}^3 \cdot \text{s})$, kai atstumas kinta nuo $7 \cdot 10^{-7}$ iki $4 \cdot 10^{-7}$ s.v. ir b) kinta nuo 1,4 iki 2,7 $\text{ mol}/(\text{s.v.}^3 \cdot \text{s})$, kai atstumas kinta nuo $4 \cdot 10^{-7}$ iki $2 \cdot 10^{-7}$ s.v.. Praėjus 65 s, pasiekiamą būseną artima pusiausvyrai, kur matoma, kad kartu mažėjant atstumui tarp elektrodų, mažėja ir pusiausvyros difuzijos greitis. Lyginant a) ir b) variantų pusiausvyros difuzijos greičius vienam anodo langeliui yra gauta, kad a) ir b) yra lygus $2,874 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/(\text{s.v.}^3 \cdot \text{s})$. Iš šių rezultatų galima sakyti, kad elemento konstrukcija neturėjo įtakos pusiausviram difuzijos greičiui.
6. Rezultatai a) konstrukcijai rodo, kad darbo pradžioje elemento sritis su didžiausiu difuzijos greičiu yra prie katodų. Taip pat bendras sluoksnių difuzijos greitis mažėja, keliaujat į gylį. Tačiau laikui einant, minėtų sričių difuzijos greitis pasidaro mažiausias, o didžiausias difuzijos greitis matomas prie anodų ir likusiam elektrolite. Laikui einant, difuzijos greitis mažėja be ryškių greičio skirtumų tarp sluoksnių.

Literatūros sąrašas

1. *FUELCELLS: Fuel Cell Basics* [interaktyvus]. 2017 [žiūrėta 2020-03-30]. Prieiga per: <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/basics.htm>.
2. YANO, M., TOMITA, A., SANO, M. ir HIBINO, T. *Recent Advances in Single-Chamber Solid Oxide Fuel Cells: A Review*. [interaktyvus]., 15 Sausis 2007, 2007 [žiūrėta 2020-04-10] Prieiga per: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273806005996> ISBN 0167-2738. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.10.014>.
3. DA SILVA, F.S. ir DE SOUZA, T.M. *Novel Materials for Solid Oxide Fuel Cell Technologies: A Literature Review* [interaktyvus]., 12 Spalis 2017, 2017 [žiūrėta 2018-02-27] Prieiga per: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319917333542> ISBN 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.105>.
4. WANG, J., ir kiti. *Ca and in Co-Doped BaFeO_{3-δ} as a Cobalt-Free Cathode Material for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells*. [interaktyvus], 30 Rugpjūtis 2016, 2016 [žiūrėta 2020-04-10] Prieiga per: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775316306437> ISBN 0378-7753. DOI <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.089>.
5. HAO, Y., ir kiti. *Recent Advances in Single-Chamber Fuel-Cells: Experiment and Modeling*. [interaktyvus], 15 Spalis 2006, 2006 [žiūrėta 2020-04-10] Prieiga per: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273806002876> ISBN 0167-2738. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.05.008>.
6. AHN, S., ir kiti. *Influence of Patterned Electrode Geometry on Performance of Co-Planar, Single-Chamber, Solid Oxide Fuel Cell*. [interaktyvus], 27 Rugsėjis 2007, 2007 [žiūrėta 2020-04-10] Prieiga per: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775307012414> ISBN 0378-7753. DOI <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.025>.
7. MOREL, B., ir kiti. *Catalytic Activity and Performance of LSM Cathode Materials in Single Chamber SOFC*. [interaktyvus], 30 Balandis 2007, 2007 [žiūrėta 2020-04-10] Prieiga per: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X07000968> ISBN 0926-860X. DOI <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.02.020>.
8. PRIESTNALL, M.A., KOTZEVA, V.P., FISH, D.J. ir NILSSON, E.M. *Compact Mixed-Reactant Fuel Cells*. [interaktyvus], 1 Balandis 2002, 2002 [žiūrėta 2020-04-11] Prieiga per: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775301010680> ISBN 0378-7753. DOI [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)01068-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)01068-0).
9. YANG, G., ir kiti. *Single-Chamber Solid Oxide Fuel Cells with Nanocatalyst-Modified Anodes Capable of in Situ Activation*. [interaktyvus], 15 Spalis 2014, 2014 [žiūrėta 2020-04-11] Prieiga per: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775314005928> ISBN 0378-7753. DOI <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.091>.
10. SKINNER, S.J. ir KILNER, J.A. *Oxygen Ion Conductors*. [interaktyvus], March 2003, 2003 [žiūrėta 2020-04-11] Prieiga per: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702103003328> ISBN 1369-7021. DOI [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(03\)00332-8](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(03)00332-8).
11. PUENTE-MARTÍNEZ, D.E., ir kiti. *High Ionic Conductivity in CeO₂ SOFC Solid Electrolytes; Effect of Dy Doping on their Electrical Properties*. [interaktyvus], 18 Gegužės 2020, 2020 [žiūrėta 2020-04-12] Prieiga

- per: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319919342120> ISBN 0360-3199.
DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.032>.
12. MENG, Y., ir kiti. *Novel High Ionic Conductivity Electrolyte Membrane Based on Semiconductor La_{0.65}Sr_{0.3}Ce_{0.05}Cr_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-δ} for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells*. [interaktyvus], 1 Gegužės 2019, 2019 [žiūrėta 2020-04-12] Prieiga per: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775319302319> ISBN 0378-7753. DOI <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.02.100>.
 13. GAO, Z., ir kiti. *A Perspective on Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells*. [interaktyvus] The Royal Society of Chemistry, 2016 [žiūrėta 2020-04-12] ISBN 1754-5692. Prieiga per: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2016/ee/c5ee03858h#cit55> DOI 10.1039/C5EE03858H.
 14. AVILA-PAREDES, H.J., CHOI, K., CHEN, C. ir KIM, S. *Dopant-Concentration Dependence of Grain-Boundary Conductivity in Ceria: A Space-Charge Analysis*. [interaktyvus] The Royal Society of Chemistry, 2009 [žiūrėta 2020-04-13] ISBN 0959-9428. Prieiga per: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2009/JM/B904583J#!divAbstract> DOI 10.1039/B904583J.
 15. GUO, X. ir WASER, R. *Electrical Properties of the Grain Boundaries of Oxygen Ion Conductors: Acceptor-Doped Zirconia and Ceria*. [interaktyvus], Vasaris 2006, 2006 [žiūrėta 2020-04-13] Prieiga per: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642505000332> ISBN 0079-6425. DOI <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.07.001>.
 16. TSCHÖPE, A., KILASSONIA, S. ir BIRRINGER, R. *The Grain Boundary Effect in Heavily Doped Cerium Oxide*. [interaktyvus], 30 Rugsėjis 2004, 2004 [žiūrėta 2020-04-13] Prieiga per: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273804005065> ISBN 0167-2738. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.07.052>.
 17. SARDAR, S., KALE, G. ir GHADIRI, M. *Influence of Processing Conditions on the Ionic Conductivity of Holmium Zirconate (Ho₂Zr₂O₇)*. [interaktyvus], 1 Birželis 2020, 2020 [žiūrėta 2020-04-20] Prieiga per: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884220301814> ISBN 0272-8842. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.177>.
 18. LAUKAITIS, G. ir kiti *Ionic Conductivity of e-Beam Deposited Yttrium Stabilized Zirconia Thin Films*. *Lithuanian Journal of Physics* [interaktyvus], 2007, vol. 47, no. 4. pp. 465-470 [žiūrėta 2020-05-27] Prieiga per: <http://www.itpa.lt/~lfd/Lfz/474/06/Ljp47406.pdf> ISSN 1648-8504.
 19. SILLASSEN, M., ir kiti. *Low-Temperature Superionic Conductivity in Strained Yttria-Stabilized Zirconia*. *Advanced Functional Materials*, [interaktyvus] 07/09; 2020/05, 2010 [žiūrėta 2020-04-20], vol. 20, no. 13. pp. 2071-2076 ISSN 1616-301X Prieiga per: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adfm.201000071>.
 20. LI, B., ir kiti. *Multilayered YSZ/GZO Films with Greatly Enhanced Ionic Conduction for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells*. [interaktyvus] The Royal Society of Chemistry, 2013 [žiūrėta 2020-04-20] ISBN 1463-9076. Prieiga per: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/CP/c2cp42964k#!divAbstract> DOI 10.1039/C2CP42964K.

21. ZOU, M., ir kiti. *Ionic Conductivity Evolution at Strained Crystal Interfaces in Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs)*. [interaktyvus], 21 December 2016, 2016 [žiūrėta 2020-04-20] Prieiga per: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319916302713> ISBN 0360-3199. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.10.013>.
22. YANG, F., WU, P. and SINCLAIR, D.C. *Enhanced Bulk Conductivity of A-Site Divalent Acceptor-Doped Non-Stoichiometric Sodium Bismuth Titanate*. [interaktyvus], Sausis 2017, 2017 [žiūrėta 2020-04-21] Prieiga per: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273816303666> ISBN 0167-2738. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.09.016>.
23. LI, M., ir kiti. *A Family of Oxide Ion Conductors Based on the Ferroelectric Perovskite $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$* . [interaktyvus] Nature Materials, 2014 [žiūrėta 2020-04-21] ISBN 1476-4660. Prieiga per: <https://www.nature.com/articles/nmat3782> DOI 10.1038/nmat3782.
24. SHIH, D.P.C., AGUADERO, A. ir SKINNER, S.J. *Improvement of Ionic Conductivity in A-Site Lithium Doped Sodium Bismuth Titanate*. [interaktyvus], Balandis 2018, 2018 [žiūrėta 2020-04-21] Prieiga per: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273817308032> ISBN 0167-2738. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.01.003>.
25. BHOSALE, D.R., ir kiti. *High Oxide Ion Conductivity Below 500°C in the Garnets $\text{La}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12+\delta}$* . [interaktyvus] American Physical Society, 2017/06/26/ [žiūrėta 2020-04-21] Prieiga per: <https://journals.aps.org/prmaterials/abstract/10.1103/PhysRevMaterials.1.015001> DOI 10.1103/PhysRevMaterials.1.015001.
26. BHOSALE, D.R. ir PATIL, S.I. *Conduction Pathways and Mixed Ionic-Electronic Conductivity Below 500°C in $\text{Ca}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12-\delta}$ materials*. [interaktyvus] American Physical Society, 2019/09/27/ [žiūrėta 2020-04-23] Prieiga per: <https://journals.aps.org/prmaterials/abstract/10.1103/PhysRevMaterials.3.095007> DOI 10.1103/PhysRevMaterials.3.095007.
27. SUTHIRAKUN, S., ir kiti. *Density Functional Theory Study on the Electronic Structure of n- and p-Type Doped SrTiO_3 at Anodic Solid Oxide Fuel Cell Conditions*. [interaktyvus] American Physical Society, 2011/11/04/ [žiūrėta 2020-04-23] Prieiga per: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.84.205102> DOI 10.1103/PhysRevB.84.205102.
28. GAUDILLÈRE, C., VERNOUX, P. ir FARRUSSENG, D. *Impact of Reforming Catalyst on the Anodic Polarisation Resistance in Single-Chamber SOFC Fed by Methane*. [interaktyvus], Spalis 2010, 2010 [žiūrėta 2020-04-23] Prieiga per: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248110003085> ISBN 1388-2481. DOI <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.07.010>.
29. ZHANG, C., LIN, Y., RAN, R. ir SHAO, Z. *Improving Single-Chamber Performance of an Anode-Supported SOFC by Impregnating Anode with Active Nickel Catalyst*. [interaktyvus], Rugpjūtis 2010, 2010 [žiūrėta 2020-04-23] Prieiga per: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319909021235> ISBN 0360-3199. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.12.164>.
30. MORALES, M., ESPIELL, F. ir SEGARRA, M. *Improvement of Performance in Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells Operated on Ethanol and Air Mixtures using $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ Catalyst Layer*. [interaktyvus], 20 Spalis 2015, 2015 [žiūrėta 2020-04-23] Prieiga

- per: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775315010071> ISBN 0378-7753.
DOI <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.05.097>.
31. NI, M., LEUNG, M.K.H. ir LEUNG, D.Y.C. *Micro-Scale Modelling of Solid Oxide Fuel Cells with Micro-Structurally Graded Electrodes*. [interaktyvus], 1 Birželis 2007, 2007 [žiūrėta 2020-04-23] Prieiga per: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775307005526> ISBN 0378-7753.
DOI <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.03.005>.
 32. YAO, C., ir kiti. *Upgrading the Performance of La₂Mo₂O₉-Based Solid Oxide Fuel Cell Under Single Chamber Conditions*. [interaktyvus], Birželis 2012, 2012 [žiūrėta 2020-04-24] Prieiga per: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319912007057> ISBN 0360-3199.
DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.03.059>.
 33. KUHN, M., ir kiti. *Miniaturization Limits for Single-Chamber Micro-Solid Oxide Fuel Cells with Coplanar Electrodes*. [interaktyvus], 1 Gruodis 2009, 2009 [žiūrėta 2020-04-24] Prieiga per: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775309009525> ISBN 0378-7753.
DOI <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.05.034>.
 34. AKHTAR, N. ir KENDALL, K. *Micro-Tubular, Solid Oxide Fuel Cell Stack Operated Under Single-Chamber Conditions*. [interaktyvus], Spalis 2011, 2011 [žiūrėta 2020-04-24] Prieiga per: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319911017174> ISBN 0360-3199.
DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.07.057>.
 35. AKHTAR, N. *Modelling of Novel Porous Inserted Micro-Tubular, Single-Chamber Solid Oxide Fuel Cells (MT-SC-SOFCs)*. [interaktyvus], 1 Sausis 2012, 2012 [žiūrėta 2020-04-24] Prieiga per: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711013593> ISBN 1385-8947.
DOI <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.001>.
 36. KAMVAR, M., GHASSEMI, M. ir STEINBERGER-WILCKENS, R. *The Numerical Investigation of a Planar Single Chamber Solid Oxide Fuel Cell Performance with a Focus on the Support Types*. [interaktyvus], 28 Vasaris 2020, 2020 [žiūrėta 2020-04-25] Prieiga per: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319920300549> ISBN 0360-3199.
DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.220>.
 37. LIU, M. ir LÜ, Z. *Effect of Stack Configurations on Single Chamber Solid Oxide Fuel Cell, anode–cathode, anode–anode, and cathode–cathode Configuration*. [interaktyvus], 1 Rugpjūtis 2013, 2013 [žiūrėta 2020-04-25] Prieiga per: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468613007627> ISBN 0013-4686.
DOI <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.092>.
 38. LIU, M., QI, X., LV, Z. ir MENG, Q. *Effect of Flow Geometry on Anode-Supported Single Chamber SOFCs Arrayed as V-Shape*. [interaktyvus], 12 Vasaris 2013, 2013 [žiūrėta 2020-04-02] Prieiga per: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319912025979> ISBN 0360-3199. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.108>.
 39. HAN, S., PARK, J., LU, W. ir SASTRY, A.M. *Numerical Study of Grain Boundary Effect on Li⁺ Effective Diffusivity and Intercalation-Induced Stresses in Li-Ion Battery Active Materials*. [interaktyvus], 15 Spalis 2013, 2013 [žiūrėta 2020-04-02] Prieiga per: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775313005296> ISBN 0378-7753.
DOI <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.135>.
 40. MOGHADAM, M.M., RICKMAN, J.M., HARMER, M.P. ir CHAN, H.M. *The Role of Boundary Variability in Polycrystalline Grain-Boundary Diffusion*. *Journal of Applied Physics*,

[interaktyvus] 01/28; 2020/05, 2015 [žiūrėta 2020-04-02], vol. 117, no. 4. pp. 045311 Prieiga per: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4906778> ISSN 0021-8979. DOI <https://doi.org/10.1063/1.4906778>.

41. ANDRIŪNAS, P. ir GALDIKAS, A. *Modeling of the Influence of CH₄ Fraction Gas on Oxygen Ion Diffusion in Electrolyte in Single-Chamber Solid Oxide Fuel Cells* [interaktyvus]. Vilnius: Vilniaus Universitetas, 2020 [žiūrėta 2020-05-20] ISBN 9786090703779. Prieiga per: <http://www.openreadings.eu/thesismanager/thesis20/214Andri%C5%ABnas.pdf>
42. YIN, J., et al. *Anode-Supported Single-Chamber Solid Oxide Fuel Cell Based on Cobalt-Free Composite Cathode of Nd_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-δ}-Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9} at Intermediate Temperatures*. [interaktyvus], 15 Liepa 2015, 2015 [žiūrėta 2019-12-05]. Prieiga per: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775315006072> ISBN 0378-7753. DOI <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.173>.