На правах рукописи



Толстель Дмитрий Олегович

ШУНТИРУЮЩИЙ ТОК В БАТАРЕЯХ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА С ПРОТОЧНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

1.4.6. Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении высшего образования Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель: Кандидат химических наук
Конев Дмитрий Владимирович

Официальные оппоненты:
Козадеров Олег Александрович
доктор химических наук, доцент
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет», заведующий кафедрой
Воропай Александр Николаевич
кандидат химических наук
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Университет «Дубна», доцент

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ»

Защита состоится в 11:00 «02» февраля 2027 г. на заседании диссертационного совета 24.1.108.04 при ФИЦ ПХФ и МХ РАН по адресу: 142432, г. Черноголовка, проспект Академика Семенова, д. 7, актовый зал корпуса 1/2

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФИЦ ПХФ и МХ РАН https://icp-ras.ru/wp-content/uploads/DISS/Tolstel/Disser_Tolstel.pdf
Автореферат разослан «___» ноября 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н.  Шмыглева Любовь Вячеславовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования. Проточные химические источники тока (ХИТ) рассматриваются как один из наиболее перспективных классов систем стационарного накопления электроэнергии, поскольку допускают независимое масштабирование мощности и энергоёмкости, характеризуются высоким ресурсом циклирования и ориентированы на длительную эксплуатацию в энергетических установках.

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

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

Расчётные модели проточных батарей различаются составом учитываемых процессов и степенью пространственной

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Научная новизна результатов работы:

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

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

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

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

Теоретическая значимость работы

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

Проведённый параметрический анализ показывает, какие характеристики батареи определяют изменение шунтирующих потерь при увеличении числа МЭБ. Полученные зависимости могут быть использованы при расчёте стеков с иным числом

элементов и для оценки изменения паразитных потерь при масштабировании батареи.

Практическая значимость работы

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

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

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

Методология и методы, использованные в диссертационной работе

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

Теоретическая часть включает построение эквивалентной электрической схемы батареи мембранно-электродных блоков,

составление системы уравнений для токов в ячейках, подводящих каналах и магистралях на основе законов Кирхгофа, а также численные методы решения этих уравнений. Расчётную модель также использовали для варьирования длины и сечения каналов и выбора геометрии проточной части по совокупности шунтирующих и гидравлических потерь.

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

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

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

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

Сопротивление МЭБ и его отдельных составляющих определяли методом спектроскопии электрохимического

импеданса. Использование двух внешних электродов сравнения позволяло отдельно регистрировать отклик положительного и отрицательного полуэлементов, а вклад мембраны и примембранных областей определять из разности между импедансом полной ячейки и импедансами полуэлементов. Полученные значения использовали при задании сопротивления МЭБ в расчётной модели.

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

Положения, выносимые на защиту:

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

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

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

4. Расчётный алгоритм, объединяющий модель шунтирующих токов и расчёт гидравлических потерь и

использующий в качестве параметров электропроводность, вязкость и плотность электролита, сопротивление и рабочую площадь МЭБ, число ячеек в батарее, расход электролита и габаритные ограничения проточной части, позволяет выбирать рациональную геометрию распределительных каналов многоэлементной проточной батареи.

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

Степень достоверности и апробация результатов

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

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

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

Плановый характер работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках темы Государственных заданий (рег. номер 124013000692-4, № 125012000470-0). Часть работы выполнена в рамках проектов РНФ (проекты № 21-73-30029, № 23-13-00428, № 23-23-00555).

Личный вклад соискателя

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

Структура диссертации

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе рассмотрено современное состояние проблемы шунтирующих токов в батареях химических источников тока с проточным электролитом. Показано, что при объединении МЭБ в стек общая жидкостная сеть формирует паразитные токовые контуры между участками с различными потенциалами. Возникающие шунтирующие токи приводят к саморазряду, снижению эффективности и побочным электрохимическим процессам.

Рассмотрены способы количественного описания распределения тока в стеках проточных батарей, проанализирован наиболее перспективный эквивалентно-схемный подход, в рамках которого МЭБ представлены источниками ЭДС с внутренним сопротивлением, а заполненные электролитом каналы и магистрали – резистивными связями. Обобщены выводы применения моделей функционирования ПРБ для оптимизации их разрядных блоков: геометрия проточной части одновременно задаёт электрическое сопротивление путей шунтирующих токов и гидравлические потери, поэтому подавление шунтирующих токов увеличением сопротивления жидкостных трактов необходимо рассматривать совместно с энергозатратами на циркуляцию электролита.

Во второй главе представлены методики параметризации эквивалентно-схемной модели и её проверки на многоэлементной батарее. Для расчёта шунтирующих токов батарею представляли разветвленной эквивалентной электрической схемой, а распределение токов рассчитывали решением системы уравнений, составленной по законам Кирхгофа. Геометрию проточной части анализировали гидродинамическим моделированием распределения скорости и давления в каналах и пористом электроде.

Параметры модели определяли в независимых экспериментах. Водородно-ванадиевую ячейку использовали как модель положительного полуэлемента ВПРБ; на единичной ячейке ВПРБ с двумя плёночными капиллярами Луггина и внешними электродами сравнения по шеститочечной схеме

раздельно определяли сопротивления полуэлементов и мембраны с примембранными областями. Электропроводность положительного и отрицательного электролитов измеряли в проточной четырёхэлектродной кондуктометрической ячейке по действительной части импеданса.

Для проверки модели изготовлена батарея из десяти последовательно соединённых МЭБ рабочей площадью 40 см² каждый. Её конструкция позволяла одновременно регистрировать полное напряжение стека и напряжения отдельных МЭБ при заряд-разрядном циклировании. Таким образом, входные параметры модели определяли независимо, а затем сопоставляли расчётные и экспериментальные характеристики батареи.

В третьей главе модель модифицирована для расчёта шунтирующих токов в пределах фактического рабочего SOC-окна батареи. В отличие от базовой версии, в которой расчёт выполнялся для фиксированного SOC при постоянных сопротивлениях жидкостных участков и одинаковом сопротивлении всех МЭБ, в модифицированной модели учитываются изменение равновесного напряжения МЭБ, различие и SOC-зависимость проводимостей положительного и отрицательного электролитов, а также индивидуальные сопротивления МЭБ и их изменение в ходе цикла.

Для параметризации модели экспериментально получены зависимости равновесного напряжения единичного МЭБ, удельной электропроводности электролитов и полного сопротивления МЭБ от SOC. Для электролита состава 1,6 M V и 4 M сернокислотных остатков проводимость положительного электролита во всём рабочем диапазоне выше проводимости отрицательного; отношение $\kappa_{pos}/\kappa_{neg}$ составляет 1,3 при SOC = 0,5 и уменьшается от 1,4 до 1,3 при переходе от SOC = 0,1 к SOC = 0,9. Таким образом, сопротивления жидкостных путей изменяются в ходе цикла, а положительный и отрицательный контуры при одинаковой геометрии имеют различные электрические сопротивления. Эти зависимости приведены на рис. 1.

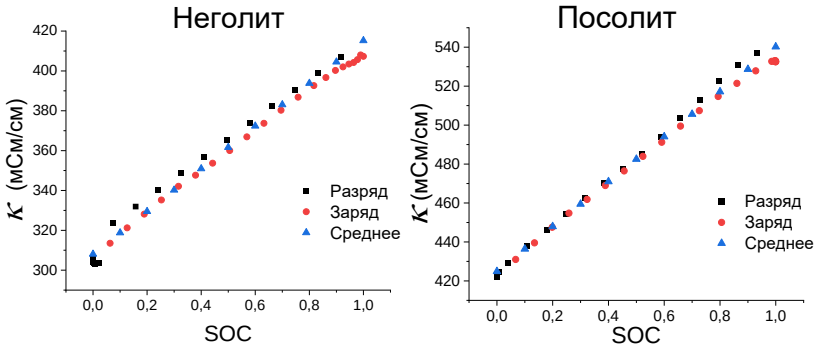


Рис. 1. Зависимости удельной электропроводности отрицательного и положительного электролитов ВПРБ от SOC.

Полное сопротивление МЭБ также заметно изменяется в ходе цикла, особенно при низких SOC. С использованием единичной ячейки ВПРБ с двумя плёночными капиллярами Луггина определены вклады отдельных компонентов в полное сопротивление МЭБ. При SOC = 0,5 на мембрану приходится до 45 % полного сопротивления, а оставшаяся часть распределяется между отрицательным и положительным полуэлементами в отношении, близком к 3:2. Для десятиэлементного стека дополнительно использованы индивидуальные сопротивления каждого МЭБ, на основе которых в расчёт введён набор функций $R_{MEA,i}(SOC)$. Эти зависимости приведены на рис. 2.

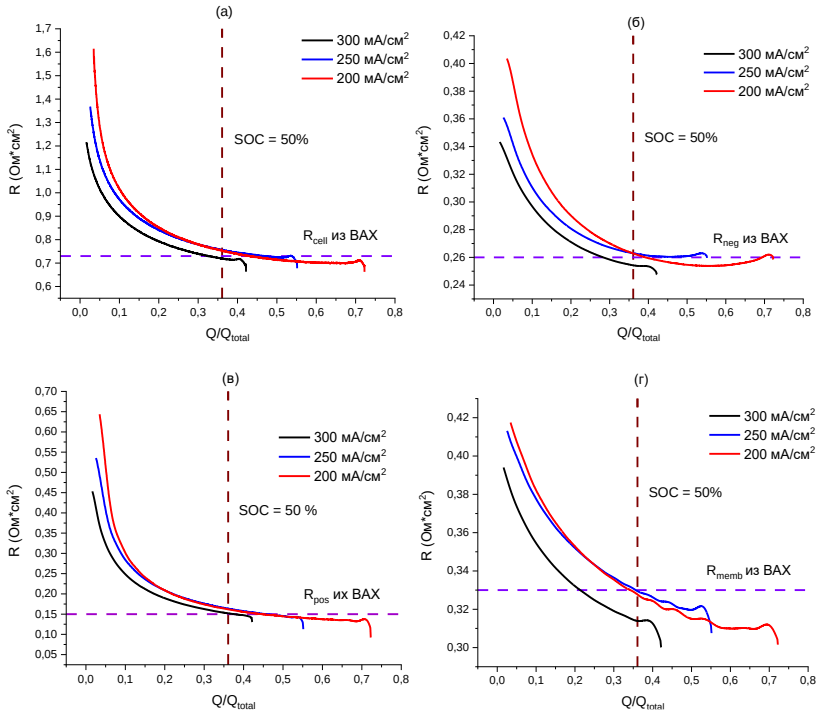


Рис. 2. Зависимости сопротивления ячейки ВПРБ и её компонентов от степени заряжения: а – полное сопротивление ячейки; б – сопротивление отрицательного полуэлемента; в – сопротивление положительного полуэлемента; г – сопротивление мембраны и примембранных областей.

Сопоставление базовой (FEбм) и модифицированной (FEмм) моделей показало, что для исследованной геометрии стека интегральные значения расчётной фарадеевской эффективности FE_{sh} остаются близкими. При этом модифицированный расчёт учитывает изменение параметров батареи в рабочем SOC-окне, асимметрию положительного и отрицательного жидкостных контуров и различие зарядного и разрядного проходов. С увеличением плотности рабочего тока FE_{sh} возрастает вследствие уменьшения относительного вклада шунтирующих токов. Сопоставление приведено на рис. 3.

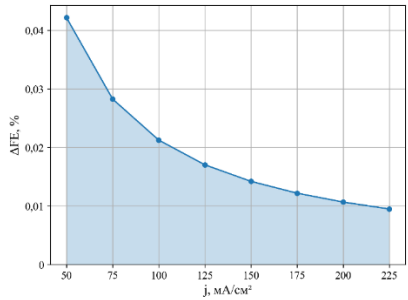


Рис. 3. Зависимость разности фарадеевской эффективности базовой и модифицированной моделей от плотности тока в батарее ВПРБ (ΔFE = FEбм – FEмм).

Анализ чувствительности модифицированной модели показал, что наибольшее влияние на FE_{sh} оказывают число МЭБ и плотность рабочего тока, а среди параметров проточной части – длина, площадь поперечного сечения и электрическое сопротивление прямых подводящих каналов. Влияние сопротивления отдельных МЭБ и параметров магистральных каналов существенно слабее. Результаты приведены на рис. 4. Следующим этапом являлась экспериментальная проверка модели на многоэлементном стеке; выявленные закономерности затем использованы при оптимизации его проточной части.

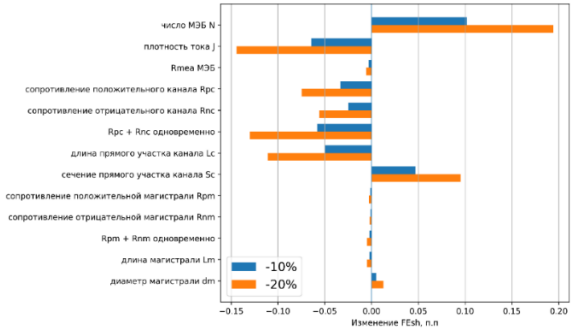


Рис. 4. Изменение расчётной фарадеевской эффективности FE_{sh} при уменьшении параметров модифицированной модели на 10 и 20 % относительно базового набора для десятиэлементного стека ВПРБ при плотности тока 150 мА/см².

В четвёртой главе проведена экспериментальная проверка разработанной модели на многоэлементной батарее ВПРБ. Для этого изготовлена батарея из десяти последовательно соединённых МЭБ рабочей площадью 40 см² каждый. Число элементов и геометрия проточной части были выбраны таким образом, чтобы, с одной стороны, обеспечить экспериментально измеримый вклад шунтирующих токов, а с другой – сохранить механическую и гидравлическую реализуемость конструкции. Батарея показана на рис. 5.



Рис. 5. Фотография изготовленной батареи ВПРБ из десяти МЭБ.

Заряд-разрядные испытания проводили в гальваностатическом режиме при плотностях тока 50–225 мА/см² с использованием сернокислого ванадиевого электролита, содержащего 1,6 М ванадия и 4 М сернокислотных остатков. Одновременно с напряжением всей батареи регистрировали напряжения отдельных МЭБ, что позволило непосредственно сопоставить разброс напряжений элементов стека с результатами расчёта, основанного на экспериментально измеренных сопротивлениях МЭБ.

Для количественной проверки связи между напряжениями отдельных элементов и их электрическими характеристиками экспериментальные средние напряжения МЭБ были сопоставлены с расчётными значениями, полученными с использованием индивидуальных сопротивлений элементов

стека. Сопоставление проведено для пятого цикла при плотности заряд-разрядного тока 150 мА/см² (рис. 6).

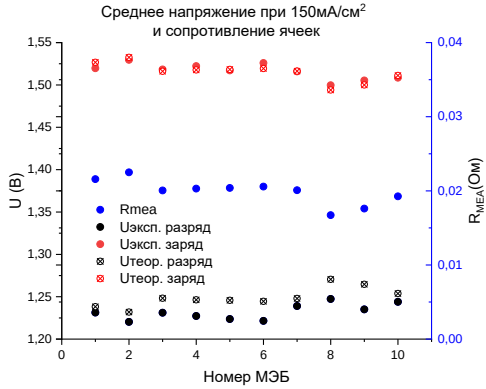


Рис. 6. Сопоставление экспериментальных и расчётных средних напряжений отдельных МЭБ батареи ВПРБ в пятом цикле при плотности заряд-разрядного тока 150 мА/см². На правой оси приведены индивидуальные сопротивления RMEA соответствующих МЭБ.

Расчётные значения в целом воспроизводят характер распределения экспериментальных напряжений по отдельным МЭБ. При заряде элементы с большим сопротивлением характеризуются более высоким средним напряжением, тогда как при разряде увеличение сопротивления приводит к его снижению, что соответствует ожидаемому влиянию омической поляризации.

По результатам циклирования определены фарадеевская FE, вольтовая VE и энергетическая EE эффективности, а также коэффициент использования ёмкости CU. При увеличении плотности тока от 50 до 225 мА/см² FE возрастает от 90,7 до 96,1 %, тогда как VE, EE и CU снижаются вследствие увеличения поляризационных потерь и более раннего достижения предельных напряжений. Эти зависимости приведены на рис. 7.

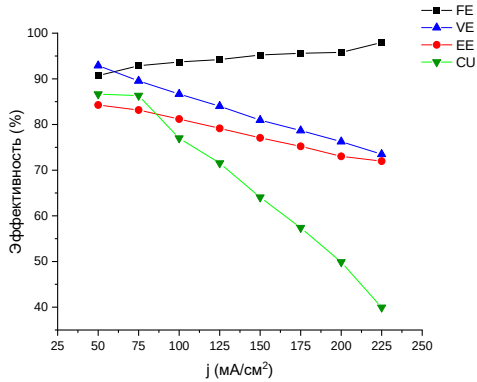


Рис. 7. Зависимости FE, VE, EE и CU батареи ВПРБ из десяти МЭБ от плотности заряд-разрядного тока.

Для количественной оценки вклада шунтирующих токов экспериментальную фарадеевскую эффективность FE_{exp} сопоставляли с расчётной FE_{sh}, учитывающей только «шунтирующие» потери. При повышении плотности тока от 50 до 225 мА/см² FE_{sh} возрастает от 98,3 до 99,6 %, тогда как FE_{exp} – от 90,7 до 96,1 %. Соответственно, потери от шунтирующих токов уменьшаются от 1,70 до 0,38 процентного пункта, а остаточная составляющая составляет 7,60–3,55 процентного пункта. Следовательно, шунтирующие токи являются лишь одной из причин снижения фарадеевской эффективности батареи.

Для интегральной характеристики потерь, не учитываемых моделью шунтирующих токов, введена эффективная плотность тока саморазряда j_{sd}. Эта величина не является непосредственно измеренным током: её рассчитывали по расхождению между FE_{exp} и FE_{sh} как плотность условного дополнительного паразитного тока, которая приводила бы к наблюдаемой экспериментально потере заряда. В принятом приближении такой ток действует в течение обоих полуциклов: при заряде уменьшает эффективную скорость накопления заряда от j до $j-j_{sd}$, а при разряде увеличивает скорость расходования накопленной ёмкости от j до $j+j_{sd}$. Таким образом, j_{sd} характеризует совокупный дополнительный саморазряд батареи после исключения рассчитанного вклада шунтирующих токов.

Для отдельных токовых режимов значения j_{sd} составляют 2,01–4,08 мА/см², а среднее значение равно 3,15 ± 0,72 мА/см². Установлено, что в диапазоне 50–225 мА/см² зависимость эффективной плотности тока саморазряда от рабочего тока с достаточной точностью описывается линейным соотношением j_{sd}=1,57+0,0115j, R^2=0,97.

При этом j_{sd} следует рассматривать как эффективный интегральный параметр, характеризующий совокупность паразитных процессов, не учитываемых моделью шунтирующих токов. Свободный член линейной зависимости может быть преимущественно связан с токонезависимым диффузионным переносом электроактивных компонентов через мембрану, тогда как возрастающая с током составляющая отражает вклад токозависимых процессов переноса, в том числе миграции ионов ванадия. Результаты приведены на рис. 8.

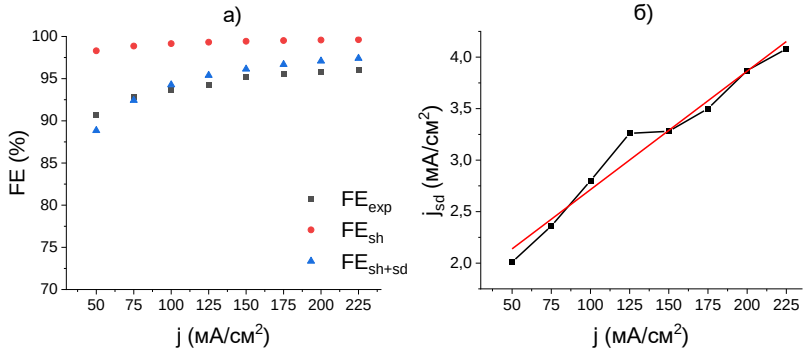


Рис. 8. Сопоставление экспериментальной и расчётной фарадеевской эффективности батареи ВПРБ из десяти МЭБ и оценка эффективной плотности тока саморазряда: а – зависимости экспериментальной фарадеевской эффективности FE_{exp}, расчётной эффективности FE_{sh}, учитывающей потери вследствие шунтирующих токов, и FE_{sh+sd}, дополнительно учитывающей эффективный ток саморазряда, от плотности заряд-разрядного тока; б – зависимость эффективной плотности тока саморазряда j_{sd} от рабочей плотности тока батареи j и её линейная аппроксимация.

Экспериментальная проверка подтвердила применимость модели, поэтому **в пятой главе** её использовали для построения алгоритма оптимизации геометрии проточной части с учётом гидравлических потерь. Индивидуальный тракт от магистрали до пористого электрода разделяли на входной, прямой и распределительный участки. Входной связывает магистраль с основным каналом; прямой – неразветвлённый канал с постоянным расходом; распределительный – разветвлённая область подачи электролита в пористый электрод. Перепад давления на прямом участке рассчитывали для одиночного канала, два других – как сети ветвей и узлов с перераспределением расхода, используя расчетные гидродинамические формулы для ламинарного течения. Учитывали линейные и локальные потери и отдельно перепад давления в пористом электроде. Сопоставление с CFD подтвердило пригодность упрощённого расчёта для перебора геометрии.

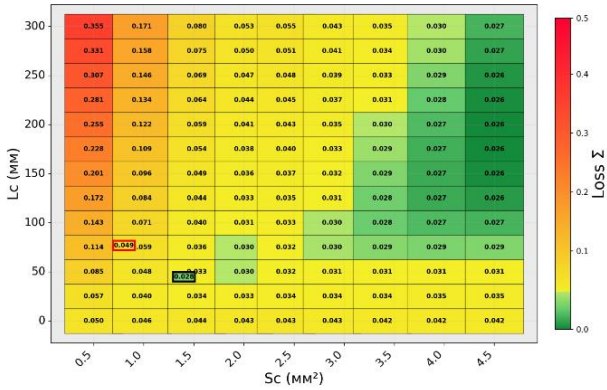
На прямой участок приходится 87,7 % суммарного электрического сопротивления подводящих каналов, на распределительный и входной – 9,3 и 3,0 %. Существенная часть линейных гидравлических потерь также связана с ним. Поскольку увеличение электрического сопротивления уменьшает шунтирующие токи, а гидравлического – повышает затраты на прокачку, варьировали длину и сечение прямого участка.

В качестве целевой функции использовали сумму относительных потерь $loss_{\Sigma}$: шунтирующих и связанных с прокачкой электролита. На первом этапе варьировали длину L_C и площадь сечения S_C прямого участка (рис. 9а). Уменьшение S_C увеличивает гидравлические потери, а его увеличение снижает электрическое сопротивление и усиливает шунтирующие токи; увеличение L_C действует противоположно. Получена область близких $loss_{\Sigma}$, поэтому среди вариантов с отклонением от минимума не более 0,003 (12 %) выбирали меньшие L_C и S_C. Для десяти МЭБ площадью 40 см² при 150 мА/см² рациональной области соответствуют S_C = 1,4 мм² и L_C = 45 мм.

На втором этапе при фиксированных L_C и S_C варьировали ширину w и высоту h канала (рис. 9б). При постоянной S_C

электрическое сопротивление почти не меняется, а гидравлические потери зависят от формы сечения. Рациональному варианту соответствуют w = 1,0 мм и h = 1,4 мм.

а)



б)

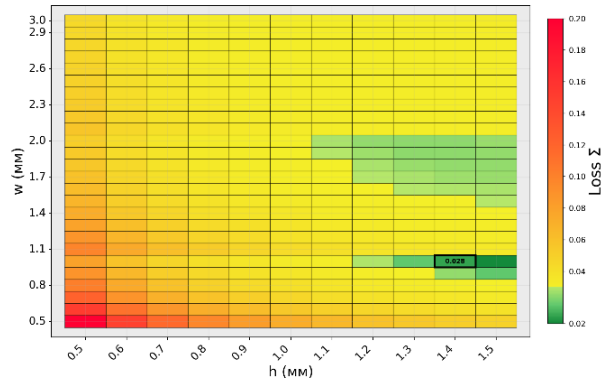


Рис. 9. Результаты двухэтапной оптимизации геометрии прямого участка канала подачи электролита в электродное пространство стека из 10 ячеек мощностью 100 Вт: а – карта зависимости суммы относительных потерь $loss_{\Sigma}$ от площади поперечного сечения S_C и длины L_C; б – зависимость суммы относительных потерь $loss_{\Sigma}$ от ширины w и высоты h прямого участка при фиксированных L_C и S_C.

Несколько локальных областей малых значений $loss_{\Sigma}$ на рис. 9 связаны с введённым в расчёт ограничением на максимальную ширину одиночного прямого канала. Если требуемая суммарная ширина превышала допустимое значение, прямой участок реализовывался как несколько параллельных каналов меньшей ширины. При сохранении общей площади поперечного сечения и длины участка такое разделение практически не изменяет его электрическое сопротивление и, следовательно, вклад шунтирующих токов. Однако в гидравлическом расчёте число параллельных каналов влияет на гидравлический диаметр и сопротивление трению, поэтому при переходе от одного канала к нескольким параллельным ветвям изменяется насосная составляющая потерь. Именно этим обусловлено появление нескольких отдельных областей близких минимальных значений $loss_{\Sigma}$, соответствующих различному числу параллельных каналов.

Для стека из десяти МЭБ рабочей площадью 40 см² каждый и проектной мощностью порядка 100 Вт при плотности тока 150 мА/см² рациональному варианту соответствуют S_C = 1,4 мм², L_C = 45 мм, w = 1,0 мм и h = 1,4 мм. При этом суммарные относительные потери будут сведены к минимуму $loss_{\Sigma}$, составляющему 2,8 % от энергоемкости батареи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По итогам работы можно выделить следующие **основные результаты и выводы:**

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

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

геометрически одинаковых участков положительного и отрицательного контуров также различаются.

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

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

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

6. Сопоставление экспериментальной FE с расчётной эффективностью, учитывающей ШТ, позволило разделить фарадеевские потери на шунтирующую и остаточную составляющие. При плотностях тока 50–225 мА/см² потери от ШТ уменьшаются от 1,70 до 0,38 %, остаточная составляющая составляет 7,60–3,55 %. Эффективная плотность тока саморазряда для дополнительных потерь составляет 3,15 ± 0,72 мА/см². Зависимость от рабочей плотности тока описывается

соотношением j_{sd}=1,57+0,0115j при R^2=0,97. Свободный член этой зависимости может быть преимущественно связан с токонезависимой составляющей переноса компонентов электролита через мембрану, тогда как линейно возрастающая составляющая отражает вклад токозависимых процессов переноса, в том числе миграции ионов ванадия.

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

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

Разработанный подход позволяет выбирать параметры проточной части многоэлементной батареи с учётом одновременно электрических потерь, связанных с

шунтирующими токами, и энергозатрат на циркуляцию электролита. Дальнейшее развитие работы может быть связано с распространением расчёта на комбинацию нескольких стеков в одну систему, а также с учётом изменения свойств электролитов и компонентов батареи при длительном циклировании.

Основные публикации по теме диссертации:

Статьи:

1. Glazkov A., Pichugov R., Loktionov P., Konev D., **Tolstel D.**, Petrov M., Antipov A., Vorotyntsev M.A. Current Distribution in the Discharge Unit of a 10-Cell Vanadium Redox Flow Battery: Comparison of the Computational Model with Experiment // Membranes. 2022. Vol. 12, № 11. P. 1167.

2. Istakova O.I., Konev D.V., **Tolstel D.O.**, Vorotyntsev M.A. Equilibrium and Discharge Characteristics of a Single Cell of Hydrogen-Vanadium Battery with Electrolyte of Different Acidity // Russ. J. Electrochem. 2025. Vol. 61, № 5. P. 208–218.

3. Istakova O.I., Konev D.V., **Tolstel D.O.**, Ruban E.A., Krasikova M.S., Vorotyntsev M.A. A High Discharge Power Density Single Cell of Hydrogen-Vanadium Flow Battery // Russ. J. Electrochem. 2024. Vol. 60, № 9. P. 716–727.