



«ВЫСШАЯ ШКОЛА ЭКОНОМИКИ»
Национальный исследовательский университет

Современные технологии
создания твердооксидных
топливных элементов

Лысков Николай Викторович

***К.х.н., доцент факультета физики,
в.н.с. ФИЦ ПХФ и МХ РАН***

Проект № 23-00-001

**«Создание и исследование перспективных материалов для водородной
энергетики»**

Чем обусловлен переход к водородной энергетике и топливным элементам?

Основные проблемы:

- **экономические** (ограниченность запасов ископаемого топлива);
- **экологические** (вредные выбросы в атмосферу);
- **невозможность использования традиционных энергоисточников в удаленных регионах.**

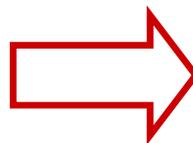


Выход:

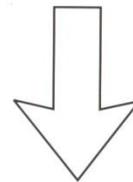
Разработка новых экономичных и экологически чистых способов производства энергии



Переход к водородной энергетике и топливным элементам



ПОСТАВКА



ПОТРЕБЛЕНИЕ



Резкое сокращение потребления ископаемых топлив и уровня вредных выбросов

Классификация топливных элементов и области их применения



Параметры	Тип топливного элемента				
	ЩТЭ	ТПТЭ	ФКТЭ	РКТЭ	ТОТЭ
Анод (катализатор)	Ni/C(Pt)	C/(Pt, Pd, Ru)	C(Pt)	Ni+Cr	Ni-кермет
Электролит	40% р-р КОН	Nafion	H ₃ PO ₄	(Li,Na,K) ₂ CO ₃	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)
Катод (катализатор)	(Ag)C/Ni	C/Pt	C/Pt	NiO+Li ₂ O, Pd-сплавы	LaMnO ₃ , Pd-сплавы, Pt
Рабочие температуры	20-80°C	20-150°C	180-190°C	600-700°C	700-1000°C
Топливо	Чистый H ₂	H ₂ CH ₃ OH	Технич. H ₂	CH ₄ , H ₂ +CO	CH ₄ , H ₂ +CO
Способность к циклированию	Средняя	Высокая	Средняя	Низкая	Низкая
Срок службы, ч	5000	до 10000	до 40000	до 10000	до 20000
КПД	60%	60%	40%	55%	60%
Интервал мощности	100 кВт	до 250 кВт	до 10 МВт	до 2 МВт	до 10 МВт
Применение	Космос	Мобильн. источники энергии, транспорт	Стац. источники энергии, транспорт	Стац. источники энергии	Стац. источники энергии, вспом. силовые установки



Низкотемпературные



Среднетемпературные



Высокотемпературные

ЩТЭ – щелочной топливный элемент

AFC – Alkaline Fuel Cell

ТПТЭ – твердополимерный топливный элемент

PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell

ФКТЭ – фосфорнокислый топливный элемент

PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell

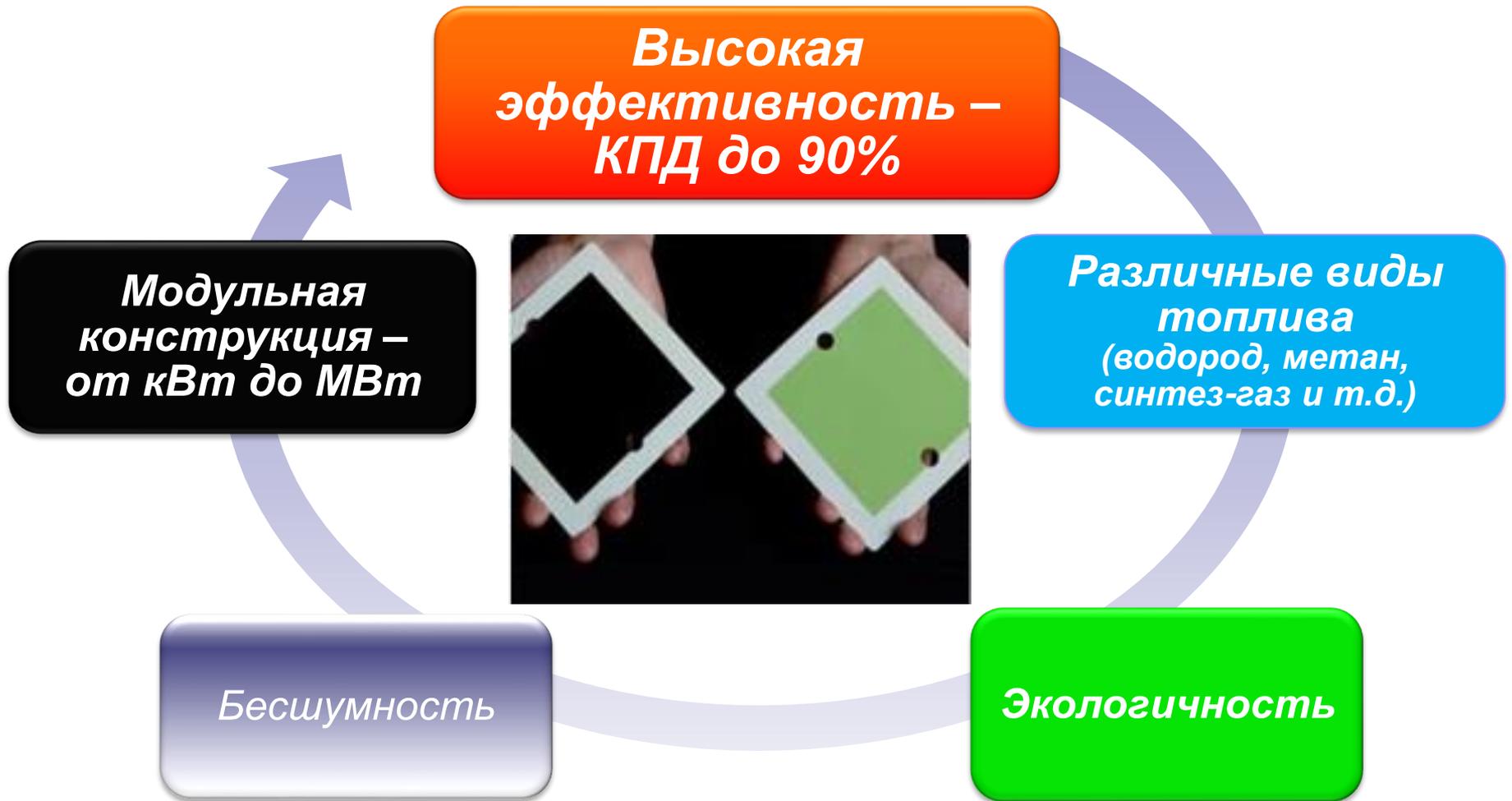
РКТЭ – расплавкарбонатный топливный элемент

MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell

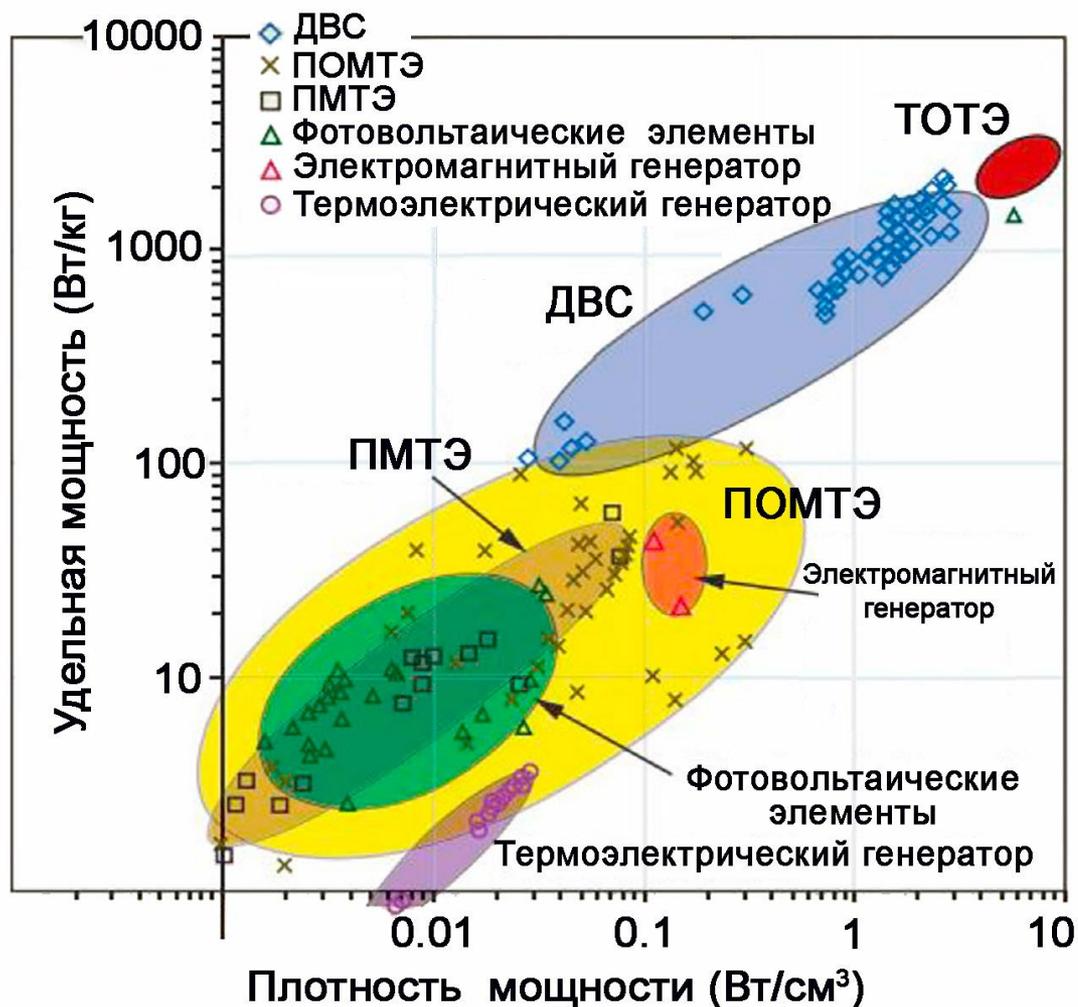
ТОТЭ – твердооксидный топливный элемент

SOFC – Solid Oxide Fuel Cell

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – перспективные источники электрической энергии

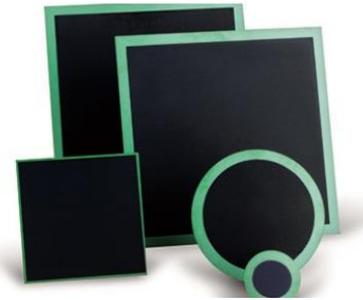
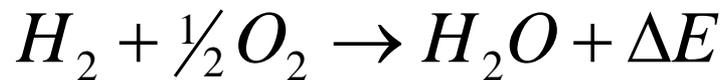
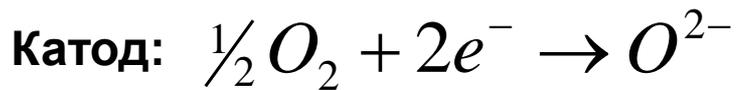
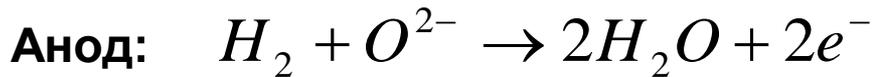
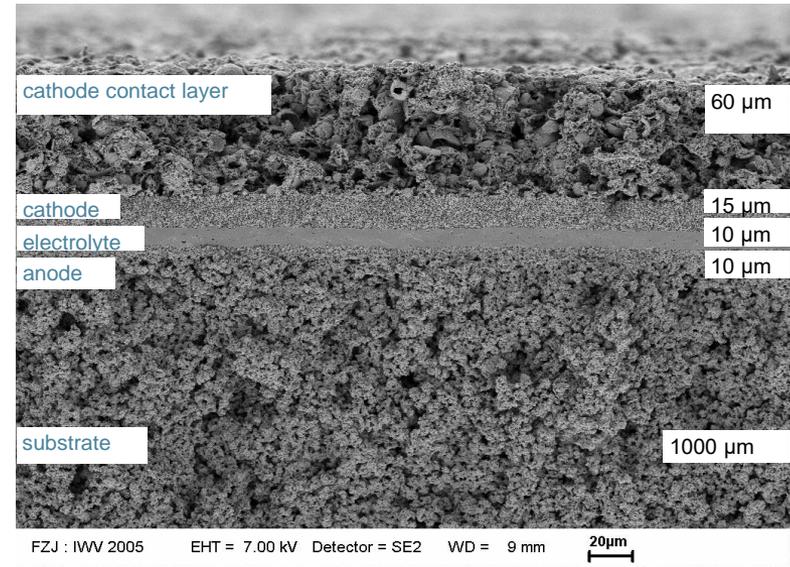
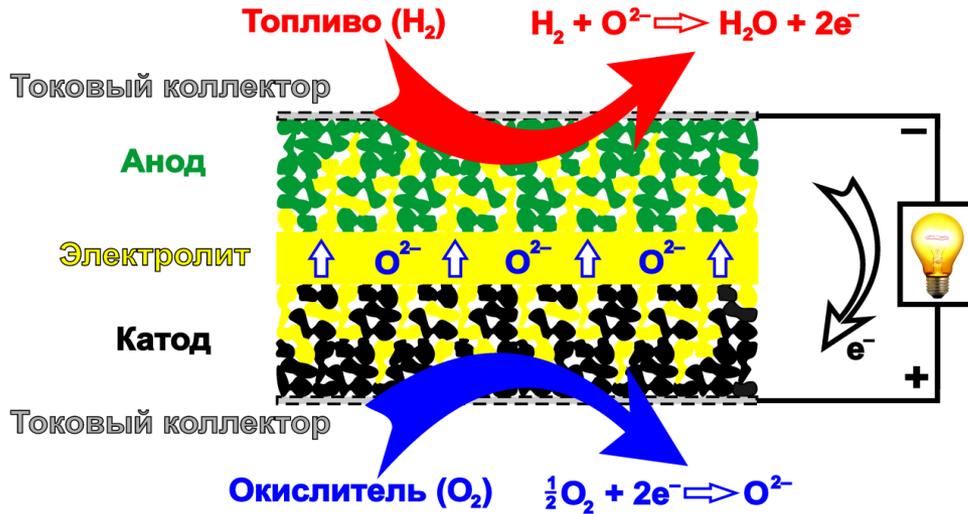


Сравнение удельной мощности ТОТЭ с мощностью различных систем преобразования энергии при $650^{\circ}\text{C} \sim 2 \text{ Вт/см}^2$ *



*Minghai Shen et al. Progress and prospects of reversible solid oxide fuel cell materials // iScience 24, 103464, December 17, 2021.

Принцип работы ТОТЭ

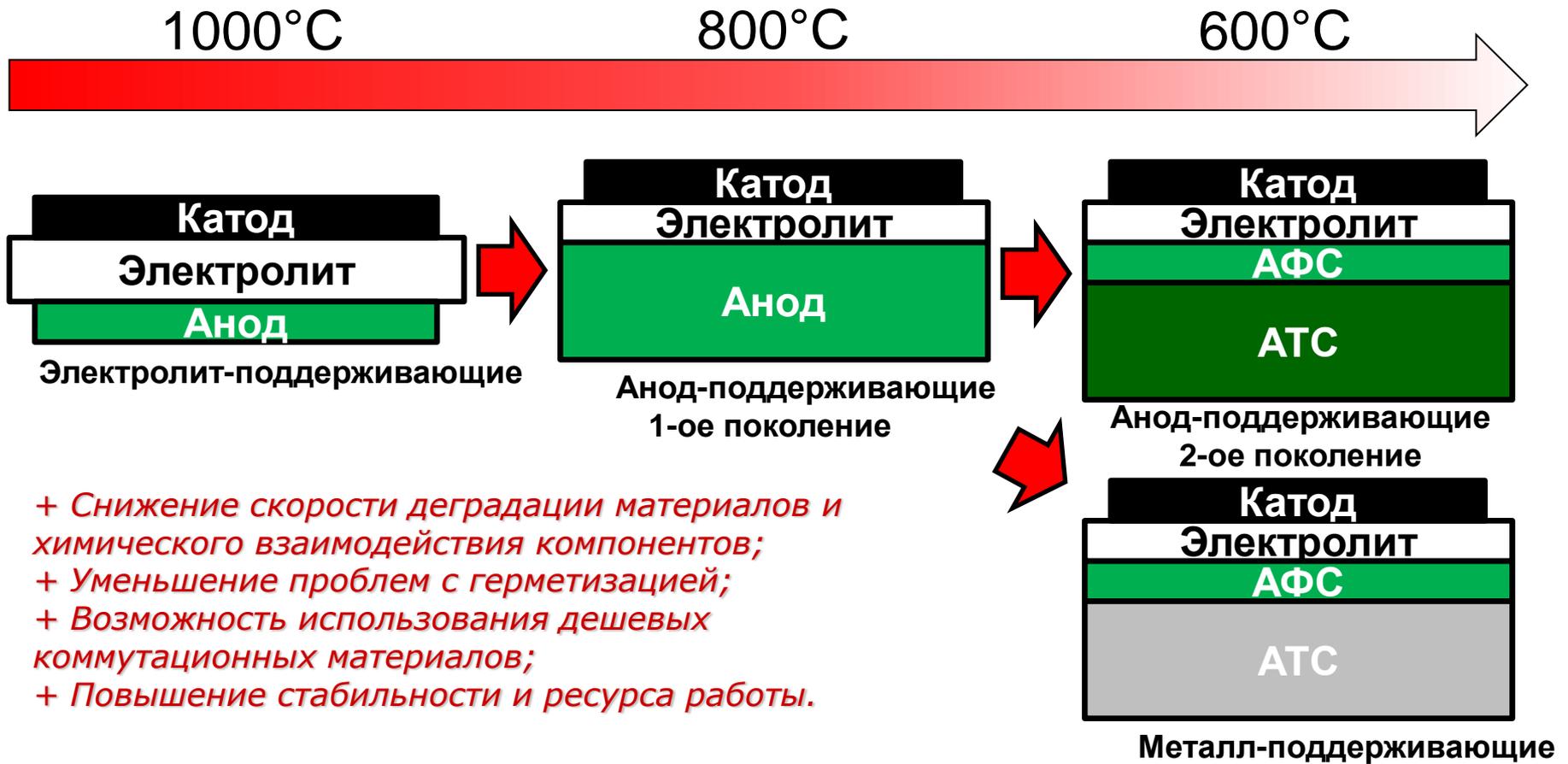


Единый ТОТЭ



Батарея ТОТЭ

Технологическое развитие конструкции ТОТЭ



- + Снижение скорости деградации материалов и химического взаимодействия компонентов;
- + Уменьшение проблем с герметизацией;
- + Возможность использования дешевых коммутационных материалов;
- + Повышение стабильности и ресурса работы.

Проблемы:

Повышение электрохимического сопротивление ключевых компонентов топливной ячейки, в особенности материалов твердого электролита и катода.

Конструкции ТОТЭ

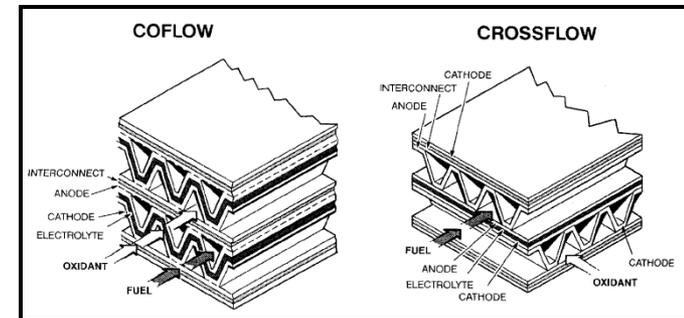
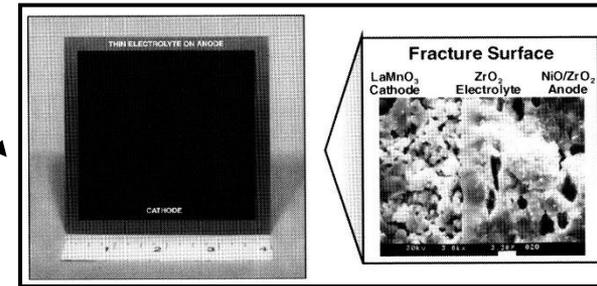
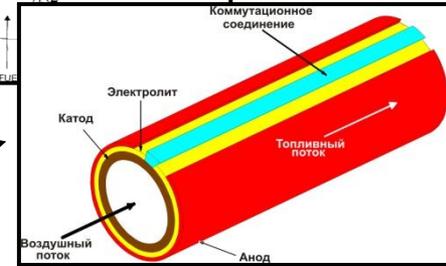
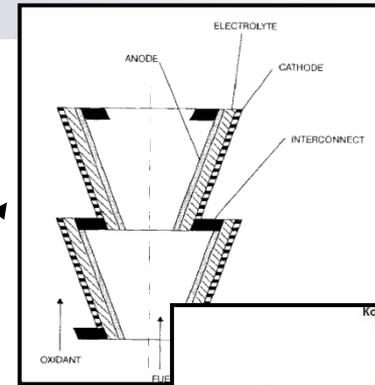
Сегментные трубчатые – несколько элементов ТОТЭ соединяют в трубу или пробирку последовательно по току и затем эти пробирки соединяют в батарею.

Трубчатые – элементы выполнены в виде пробирок, соединяемых в батарею.

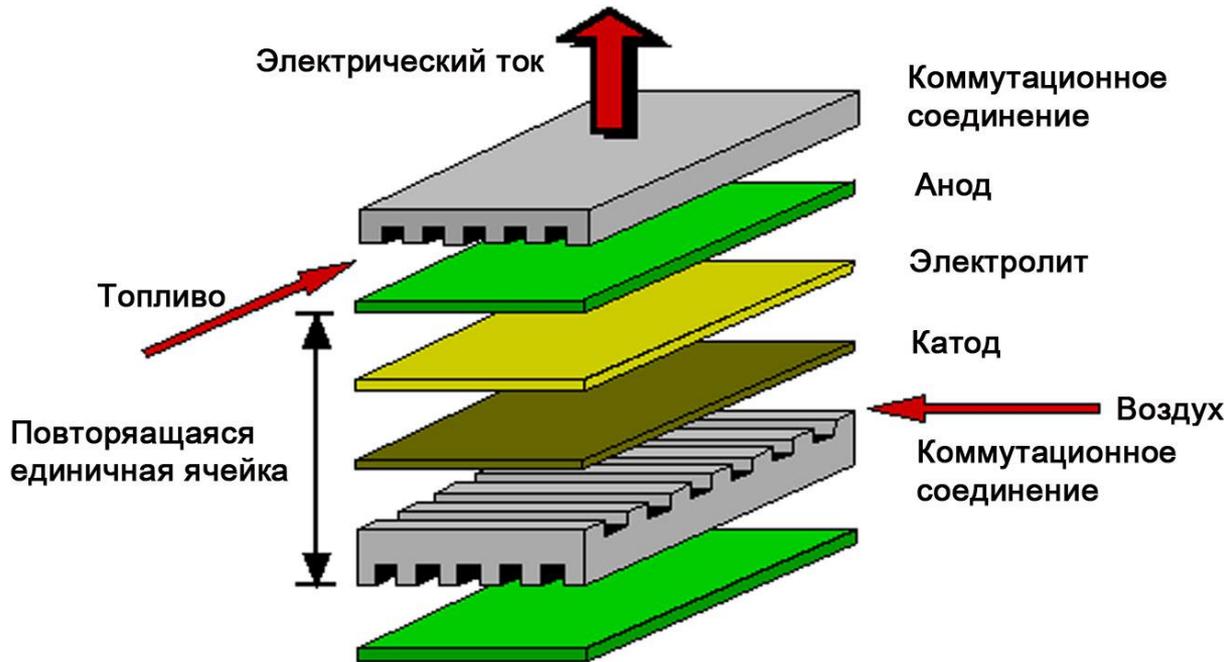
Планарные – элементы выполнены в виде плоских прямоугольных пластин или дисков.

Блочные – единичный элемент выполнен в виде более сложной конструкции, например в виде прямоугольного параллелепипеда с чередующимися каналами.

Монолитные – несколько элементов с рифленой поверхностью при изготовлении в сыром виде объединяют в батарею, а затем при первом нагреве ее спекают.

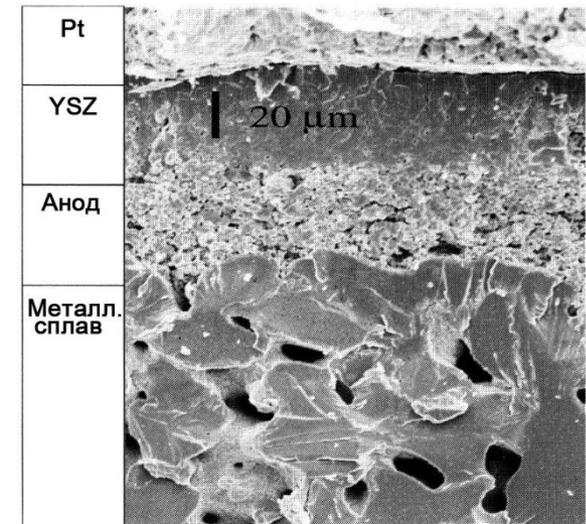


Планарные ТОТЭ



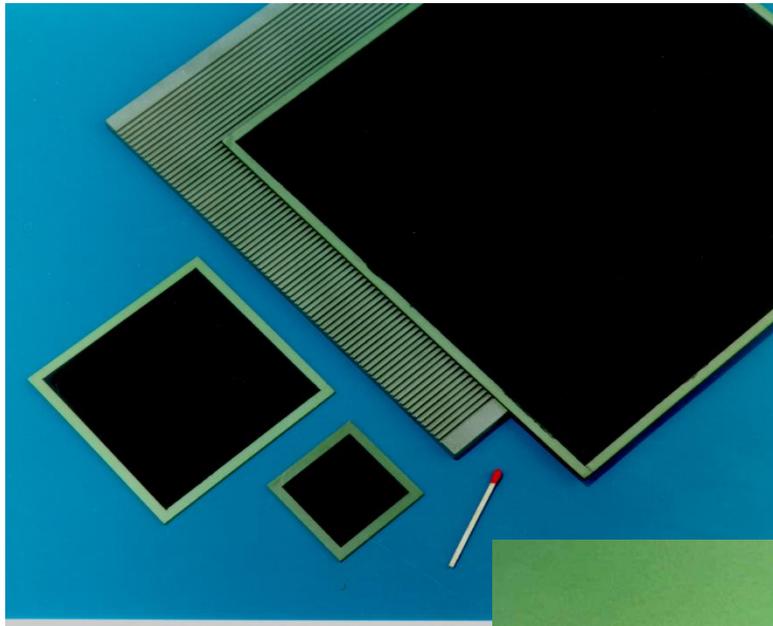
Оптимальная конструкция с точки зрения наименьшего сопротивления.

- требование близости коэффициентов термического расширения у всех функциональных слоёв, что ограничивает выбор используемых материалов,
- эффективная герметизация смежных ячеек между собой.



Микроструктура планарной ячейки на пористой металлической подложке

Планарный ТОТЭ с несущим анодом Юлихского исследовательского центра (FZ Jülich, Germany)



Преимущества:
- Пониженная рабочая температура;
- Большая площадь единичной ячейки.

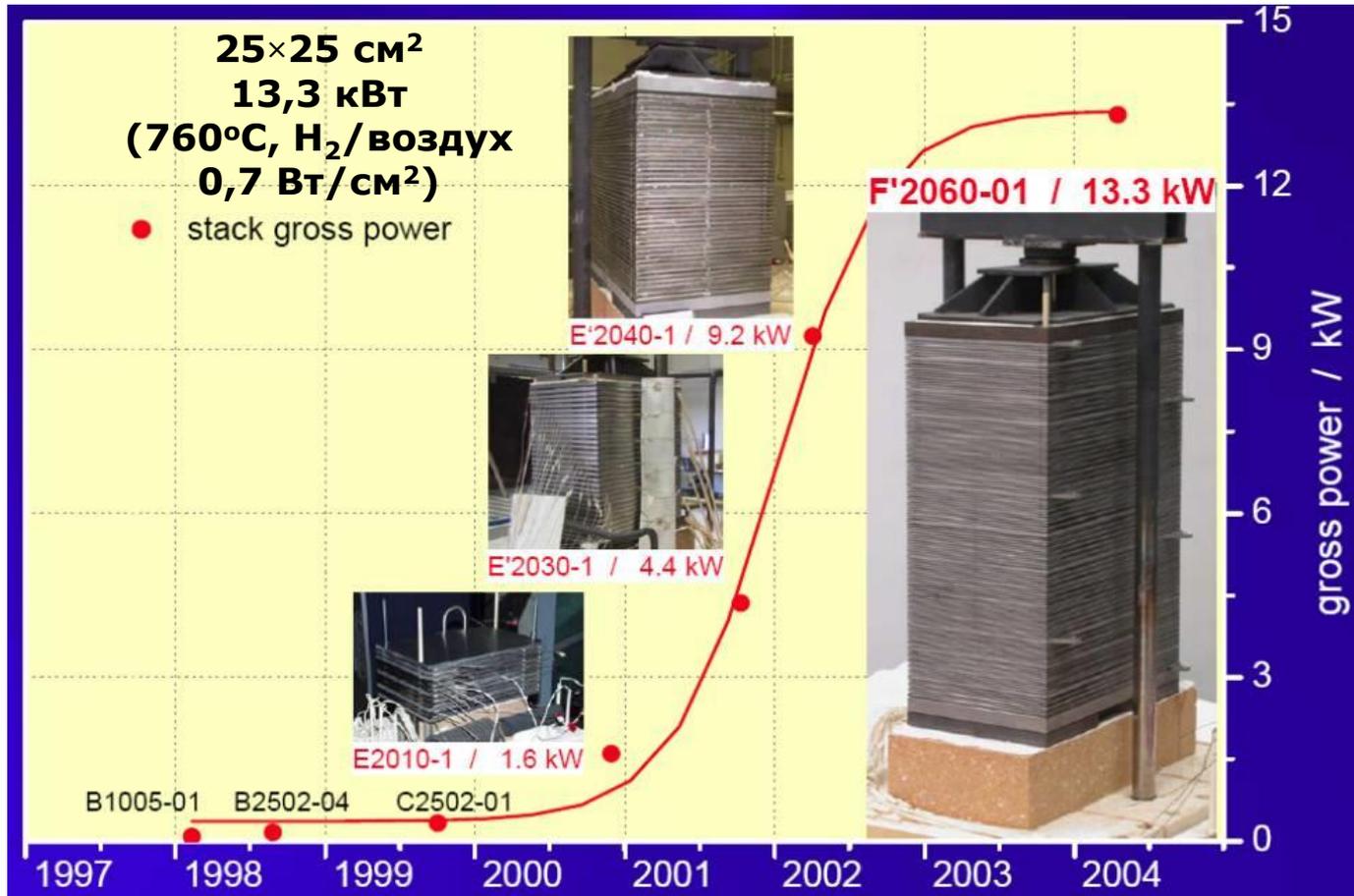


Катод (LSM/YSZ)
Электролит (YSZ)
Анод (Ni/YSZ)



50 μm
10 μm
1000 μm

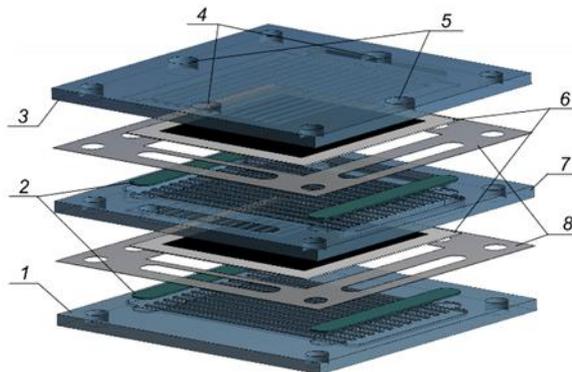
Планарный ТОТЭ с несущим анодом Юлихского исследовательского центра (FZ Jülich, Germany)



Разработка планарных ТОТЭ в ИФТТ РАН



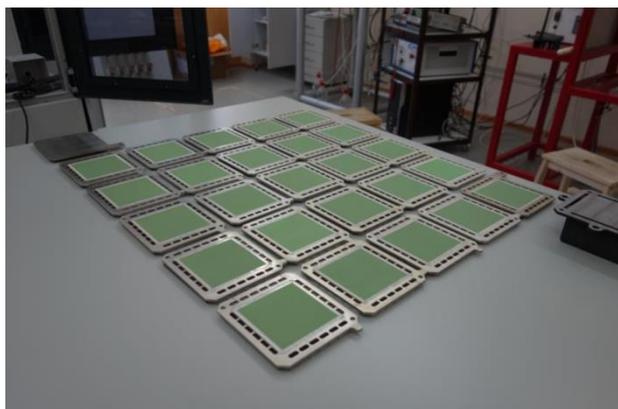
Конструкция батареи ТОТЭ



- 1 – анодная концевая пластина;
- 2 – разделительные вкладыши;
- 3 – катодная концевая пластина;
- 4 – отверстия воздушного коллектора;
- 5 – отверстия топливного коллектора;
- 6 – мембранно-электродный блок;
- 7 – биполярная пластина;
- 8 – высокотемпературный стеклянный герметик.

Ni
Ni/10Sc1CeSZ=60/40
Ni/GDC=50/50
GDC
6ScSZ
10Sc1YSZ
6ScSZ
GDC
LSM/GDC=40/60
LSM

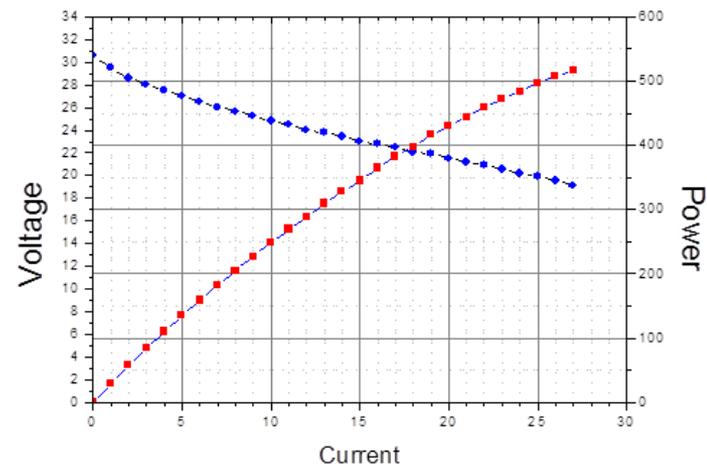
Схема организации функциональных слоев единичного ТОТЭ



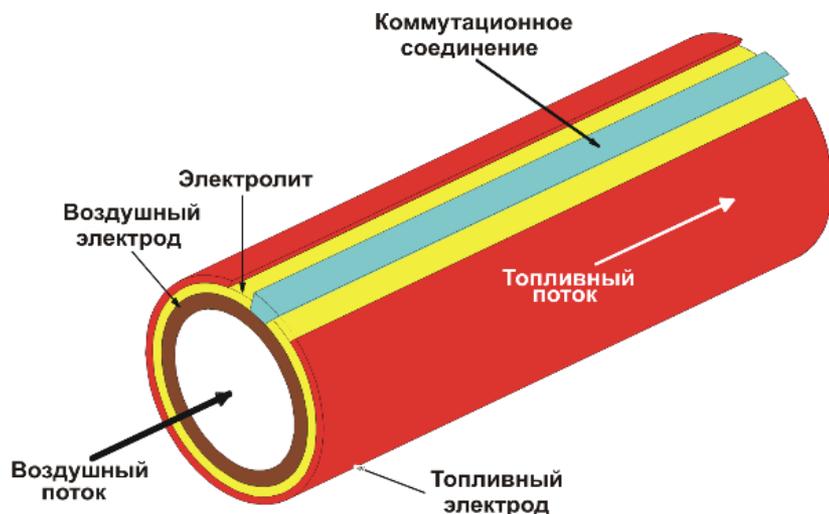
Биполярные пластины с вклеенными ТОТЭ размером 100x100 мм



Батарея ТОТЭ мощностью 500 Вт



Трубчатые ТОТЭ



Преимущества:

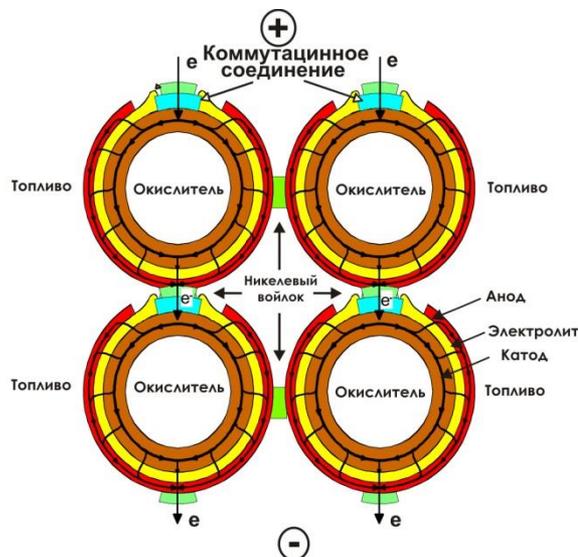
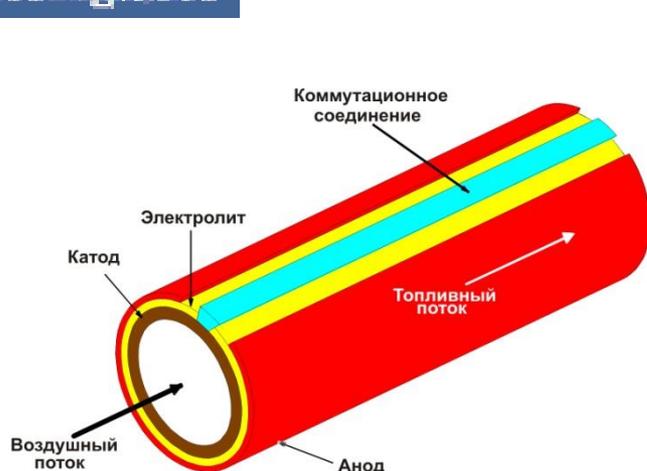
- простая герметизация благодаря меньшей длине границы (торцы трубок вместо краёв пластин),
- повышенная устойчивость к температурным перепадам,
- повышенная механическая прочность,
- коммутация газовых потоков и герметизация в относительно холодной зоне.

Недостатки:

- высокое внутреннее сопротивление, обусловленное увеличенной длиной токовых путей,
- большая неравномерность распределения плотности тока и температуры,
- технологические сложности при переходе к массовому производству, включая контроль качества,
- увеличенный объем модуля батареи трубчатых ТОТЭ по сравнению с планарной геометрией.

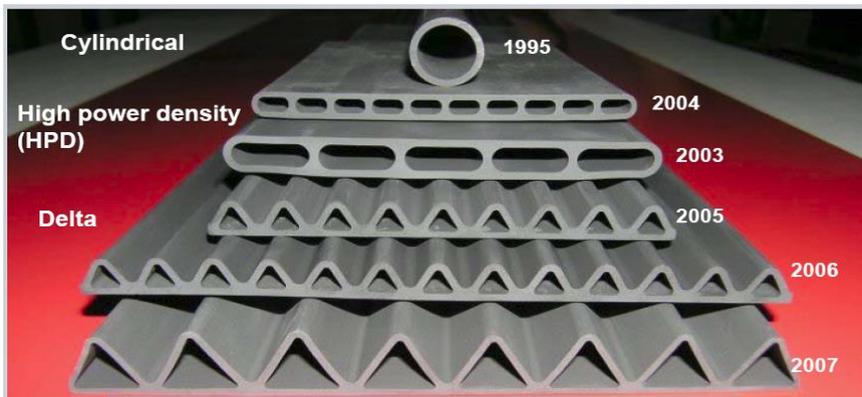
Трубчатые ТОТЭ

Siemens Westinghouse Power Corporation (USA)



Сборка ячеек:
3 × 8 трубчатых элементов

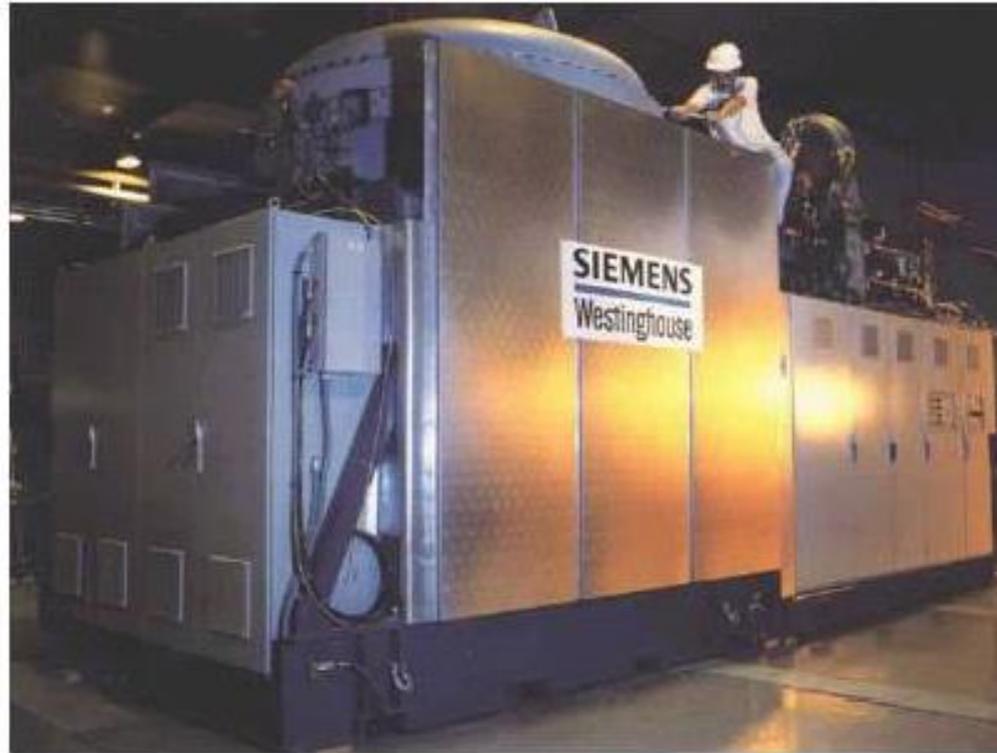
Эволюция трубчатой конструкции ТОТЭ



Удельная мощность различных типов ТЭ (900°C, U=0.65 В) :

- трубчатые элементы с несущим катодом ~ 200 мВт/см²
- HPD5 ~ 260 мВт/см²
- HPD10 ~ 310 мВт/см²
- Delta9 ~ 600 мВт/см²

Siemens Westinghouse Power Corporation (USA)



220 кВт гибридная установка ТОТЭ/газовая турбина

Достижения:

- 220 кВт-ные установки;
- гарантированный срок службы ≥ 20000 часов;
- деградация характеристик $\sim 0,1\%$ за 1000 часов.

Разработка микротрубчатых ТОТЭ в ООО «НИЦ «ТОПАЗ»* (АО «Группа компаний ИнЭнерджи»)

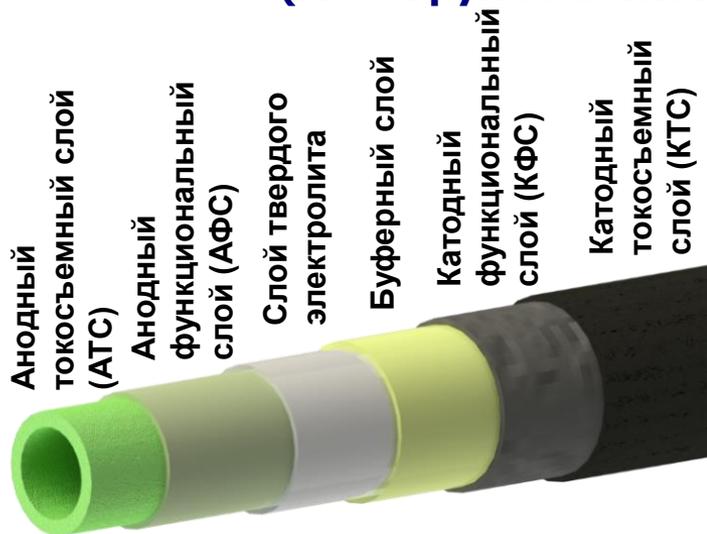
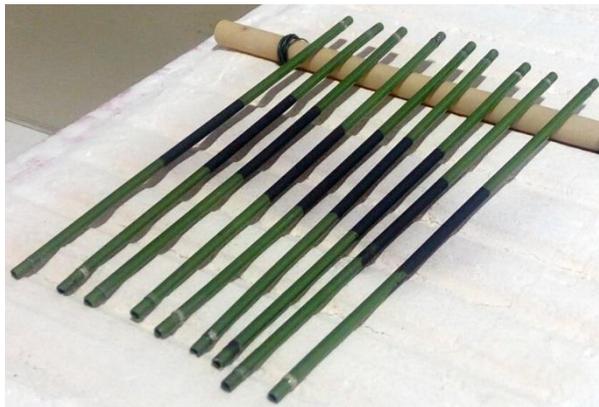
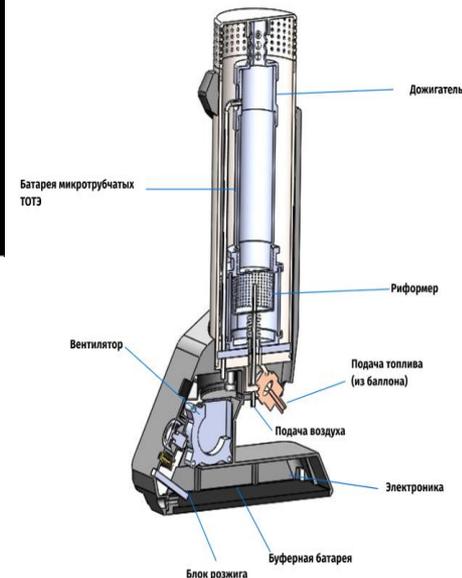
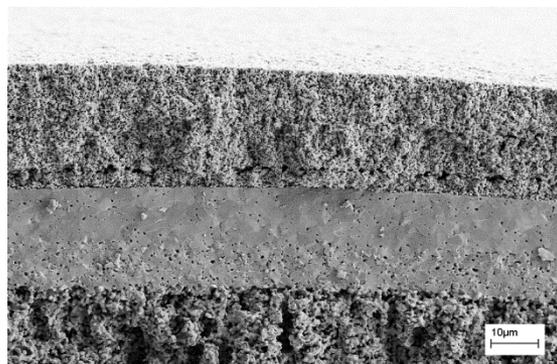
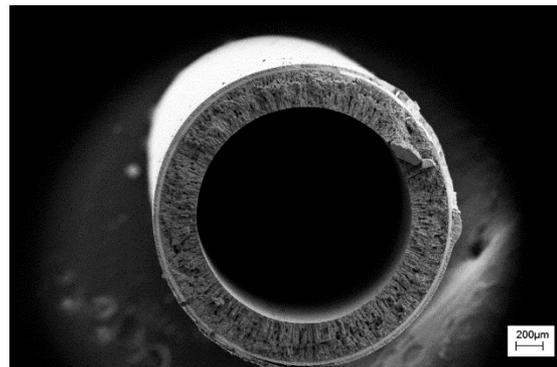


Схема трубчатого ТОТЭ на анод-несущей основе



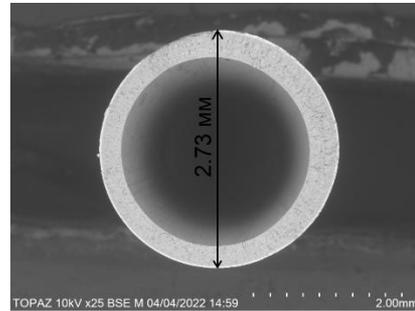
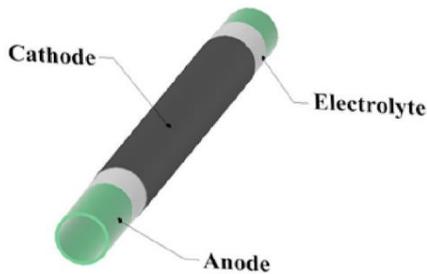
Образцы трубчатых ТОТЭ



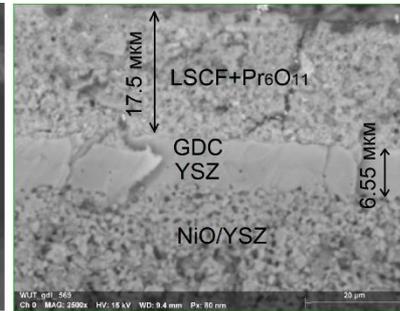
Мощностные характеристики трубчатых ТОТЭ с различными катодными материалами.

Катодный материал	W_{\max} , мВт/см ² (T = 800 °C)
$(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{MnO}_{3-\delta}$	430
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$	560

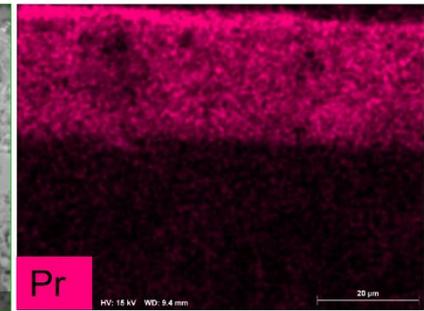
Влияние модификации катода LSCF электрокаталитической добавкой Pr_6O_{11} на электрохимические характеристики микротрубчатого ТОТЭ*



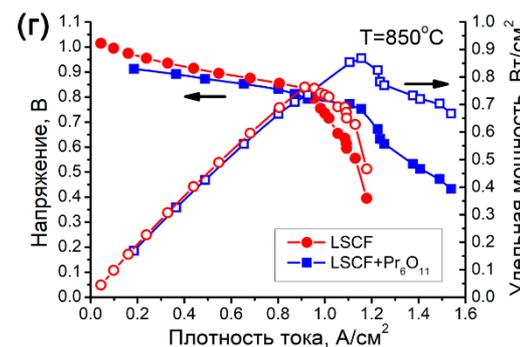
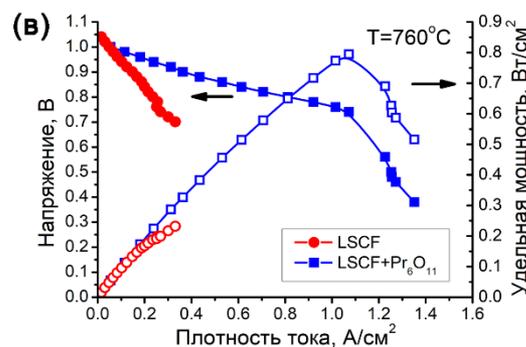
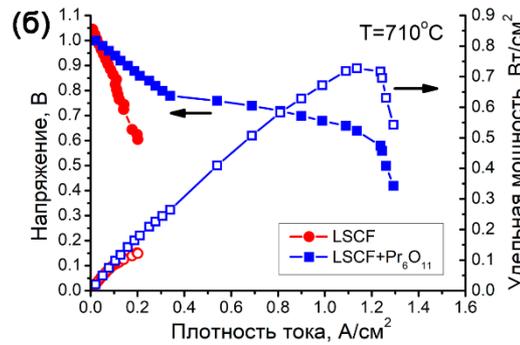
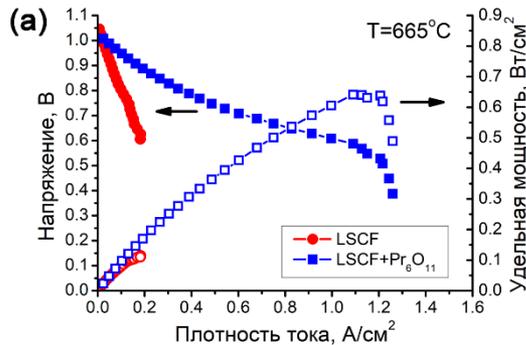
Снимок СЭМ поперечного сечения микротрубчатого ТОТЭ



Снимок СЭМ границ катод-электролит-анод



Регистрация празеодима в катоде методом EDX



Сравнение максимальной удельной мощности P_{\max} [$\text{Вт}/\text{см}^2$]

Температура	LSCF	LSCF+ Pr_6O_{11}
665 °C	0.11	0.65
710 °C	0.12	0.73
760 °C	0.23	0.80
850 °C	0.76	0.87

* Совместно с НИЦ «ТОПАЗ»

Основные требования к ресурсным характеристикам энергоустановок на основе ТОТЭ

- Время непрерывной работы:
 - Стационарные ЭУ - от 40 тыс. часов (около 4.5 лет);
 - Мобильные ЭУ – от 6 тыс. часов (около 8 мес.).

Программа министерства энергетики США по развитию ТОТЭ*

- достижение срока службы батареи ТОТЭ пять и более лет (>40 тыс. часов) при скорости деградации мощности менее 0.2% за 1000 часов работы;
- при этом стоимость производства батареи ТОТЭ должна составить не более \$225 на 1 кВт производимой энергии.

*Office of Fossil Energy. Solid Oxide Fuel Cells. [In Engl.] / access mode 22.09.2020:<https://www.energy.gov/fe/science-innovation/clean-coal-research/solid-oxide-fuel-cells>

Области применения энергоустановок на основе ТОТЭ

Стационарные автономные энергоустановки:

1. Энергосистемы малой мощности для отдаленных и труднодоступных мест – для производства электроэнергии и тепла для бытового использования (до 10 кВт).
2. Энергосистемы средней мощности (от 100 кВт до 1 МВт) - системы бесперебойного электроснабжения различных объектов инфраструктуры, подключенные к электрическим сетям, промышленные и коммерческие предприятия.
3. Энергосистемы большой мощности (10-100 МВт) – централизованная электроэнергетика районного и городского масштабов.

Маршевые и вспомогательные силовые установки для транспортных применений: водный, наземный и воздушный транспорт.

Преимущества:

- Большая устойчивость к каталитическим ядам;
- Возможность прямого использования углеводородов в качестве топлива;
- Утилизация тепловой энергии для риформинга углеводородов;
- Отсутствие необходимости использования катализаторов из благородных металлов.

Компании-разработчики ТОТЭ

- 1. США:** Acumentrics, BloomEnergy, CellTech Power, Ceramatec, Cummins-SOFCo, Delphi-Battelle, General Electric, Siemens Westinghouse Power Corp и Versa Power Systems.
- 2. Япония:** Kyocera, Mitsubishi Heavy Industries и Toto.
- 3. Европа:** Ceres Power, Haldor Topsoe/Riso, H.C. Starck/InDEC, Forschungszentrum Julich, Rolls-Royce Fuel Cells Systems, SOLIDpower и Sulzer Hexis.
- 4. Канада:** Fuel Cell Technologies.
- 5. Австралия:** Ceramic Fuel Cells.
- 6. Китай:** Ningbo SOFCMAN Energy Technology Co.
- 7. Россия:** ФГУП Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина (Снежинск); НИЦ «ТОПАЗ» (АО «Группа компаний ИнЭнерджи»).

