



ИФТТ РАН



Российский
научный
фонд

Твердооксидные топливные элементы, от изучения микроструктуры и процессов переноса заряда в композиционных электродах до технологии изготовления батарей ТОТЭ и энергоустановок на их основе

С.И. Бредихин



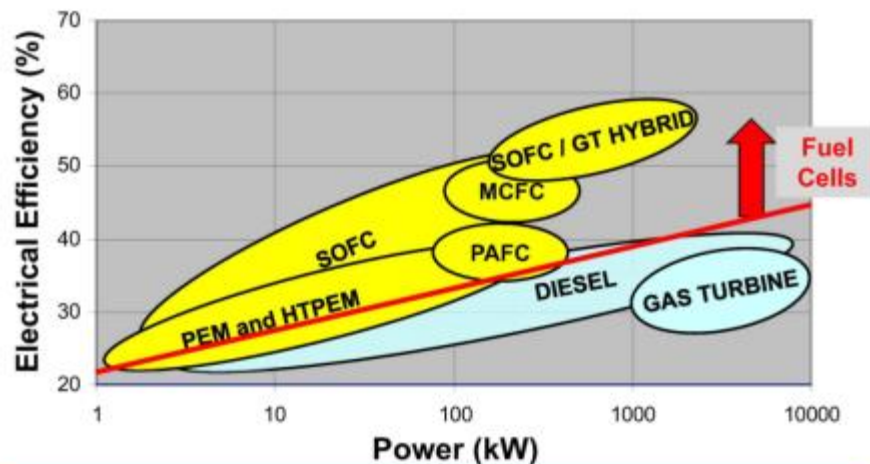
**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институте физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН),
142432 Россия, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна 2.**

Школа молодых ученых

"Современные аспекты высокоэффективных твердооксидных топливных элементов и энергоустановок на их основе"

16-17 ноября 2017 года

Преимущества ТОТЭ



Even at It's Infancy, Fuel Cell System Efficiency Starts Where the Other Technologies End

Distribution Statement A: Approved for public release; distribution is unlimited.

1. Высокая эффективность преобразования химической энергии топлива в электрическую (более 55%)

2. Модульная конструкция энергоустановок на ТОТЭ, позволяющая собирать установки требуемой мощности.

3. Возможность использования ТОТЭ в комбинированных установках совместно с газовыми турбинами, с суммарным КПД более 70%.

4. Экологичность ТОТЭ

Выбросы

Bloom energy server,
Евро-4 (для 10кВт, 50 км/ч)

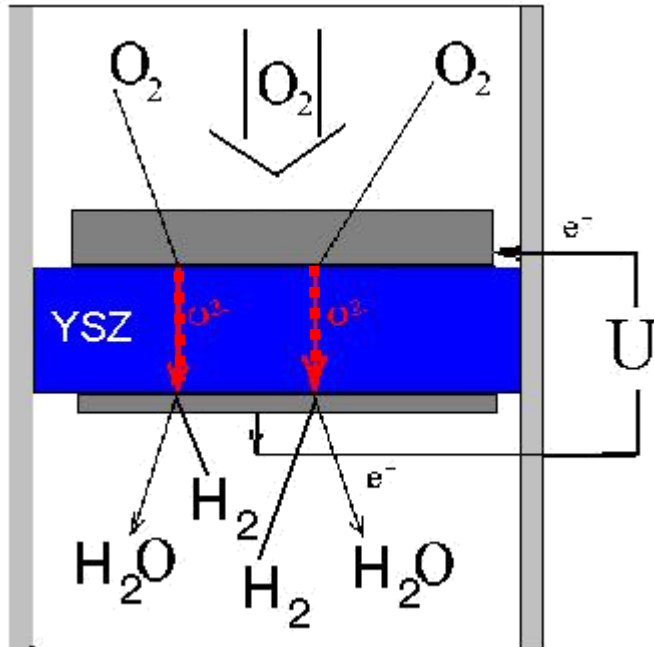
NO_x

160

CO

250

ТОТЭ (общая схема работы)



Реакции на аноде



Реакция на катоде



$$U_{\text{nernst}} = \frac{kT}{4e} \ln\left(\frac{Po_{\text{cathode}}}{Po_{\text{anode}}}\right) \approx 1.1\text{V}$$

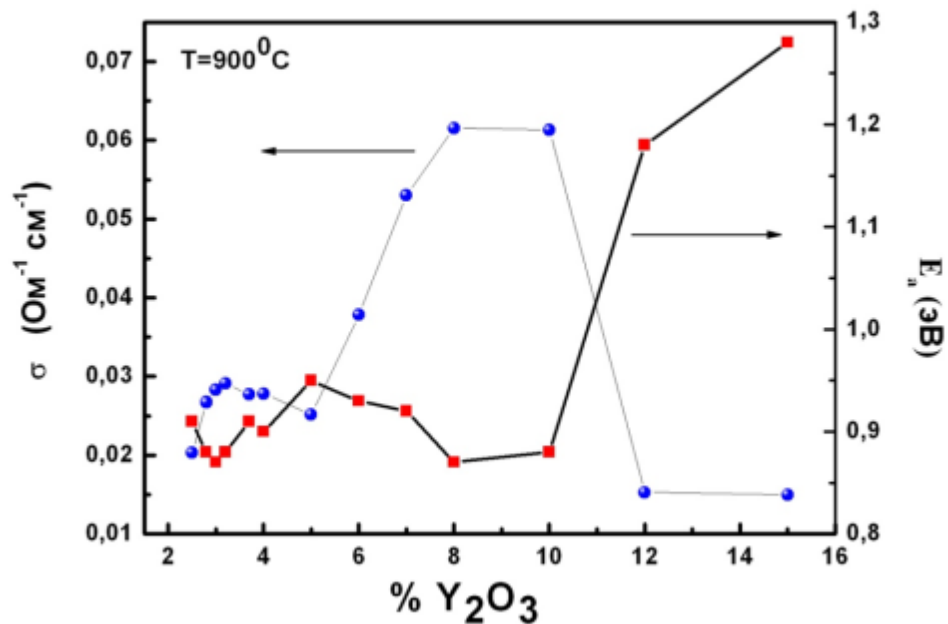
$$W = \frac{U_{\text{nernst}}^2}{4R_{\text{TOTE}}}$$

$$R_{\text{TOTE}} = (R_{\text{el}} + R_{\text{O}^{2-}} + R_{\text{gas}} + R_{\text{reaction}})_{\text{cathode}} + R_{\text{YSZ}} + (R_{\text{el}} + R_{\text{O}^{2-}} + R_{\text{gas}} + R_{\text{reaction}})_{\text{anode}}$$

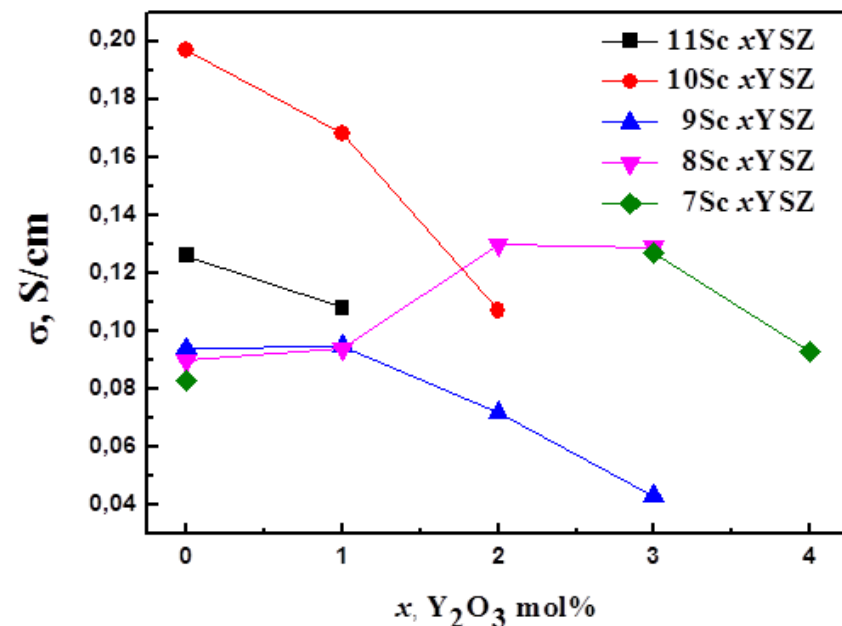
Задачи:

Изучить процессы переноса заряда и протекания окислительно-восстановительных реакций в электродах ТОТЭ

Минимизировать сопротивление ТОТЭ и токосъема

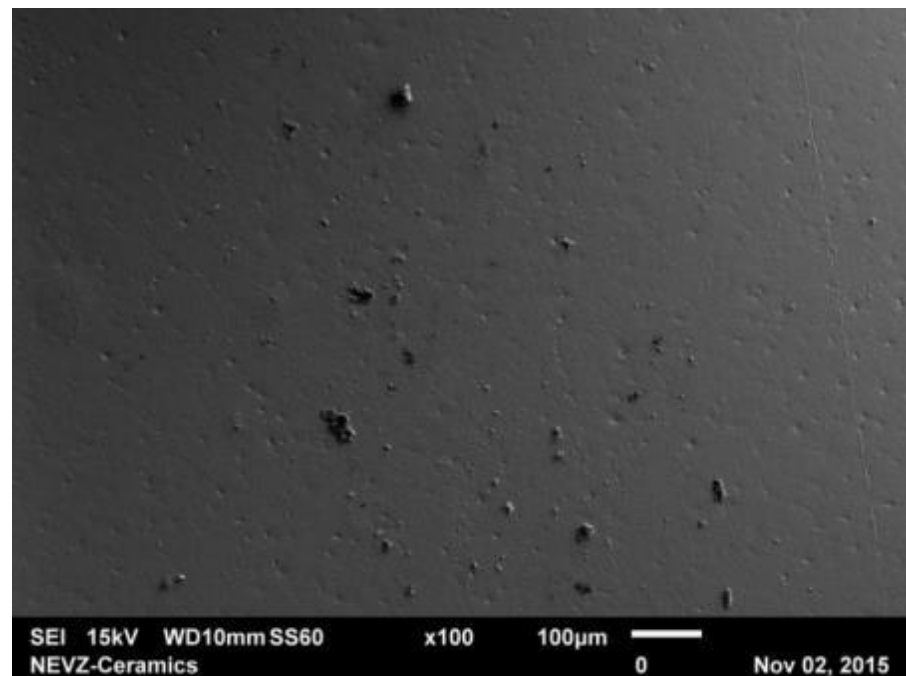
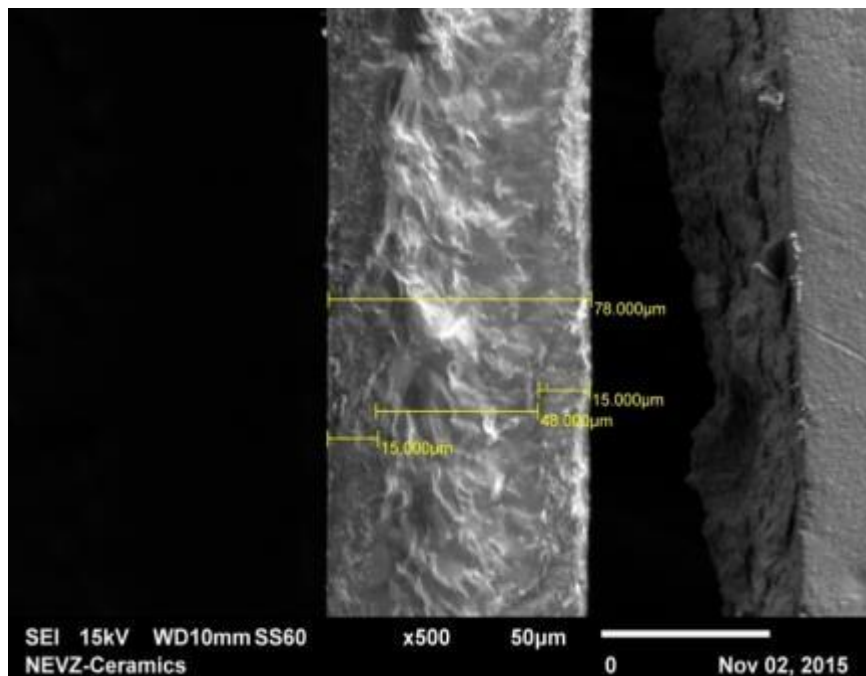


Зависимость проводимости $ZrO_2-Y_2O_3$ от концентрации Y_2O_3



Зависимость проводимости твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(Y_2O_3)_y$ при температуре $900^\circ C$ от содержания Y_2O_3

Разработана технология изготовления пластин анионного проводника размером 50x50 мм и 100x100 мм



- Создано новое техническое решение, относящееся к изготовлению пластин твердого электролита, используемых при изготовлении мембранно-электродных блоков (МЭБ) твердооксидных топливных элементов
- Получен патента на полезную модель «Мембрана твердого электролита» регистрационный номер №2015139537 с датой приоритета 19.09.2015. Авторы: Д.А.Агарков, С.И.Бредихин, И.Н. Бурмистров, И.Е.Курицына, Ю.К.Непочатов, О.В.Тиунова.

Разработана технология изготовления пластин анионного проводника



Разработка новых катодных материалов со смешанной ионно-электронной проводимостью

Цель работы коллектива состоит в создании новых высокоэффективных катодных материалов семейства перовскитоподобных оксидов с 3d-переходными металлами, которые смогут заменить традиционный катодный материал $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ в разрабатываемой конструкции ТОТЭ и батарей на их основе. Ожидается, что замена традиционного катодного материала на новый катодный материал приведет к улучшению мощностных характеристик батарей на основе ТОТЭ.

В последние годы коллективом из МГУ совместно с коллегами из ИФТТ РАН разработано и запатентовано четыре новых перспективных катодных материала.



Термический анализатор
SETARAM Setsys EVO 16



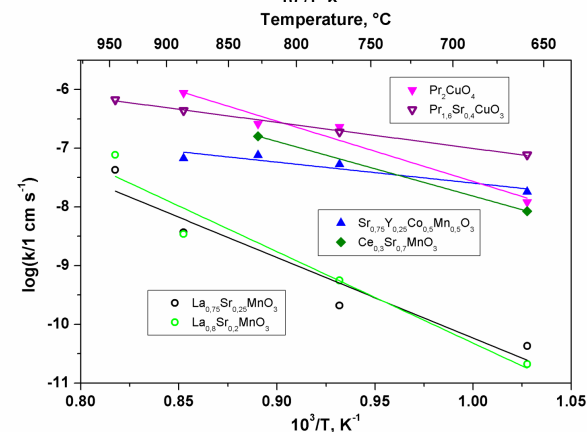
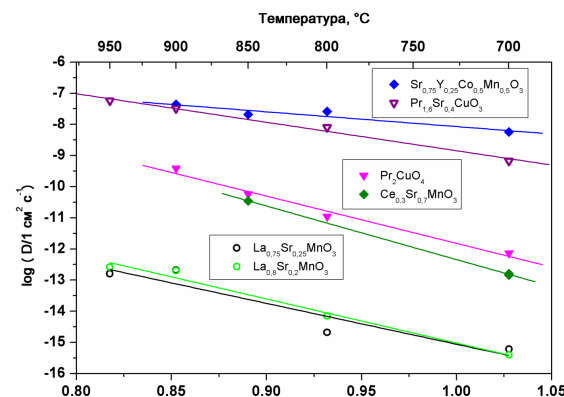
Времяпролетный вторично-ионный
масс-спектрометр TOF.SIMS 5
ION-TOF



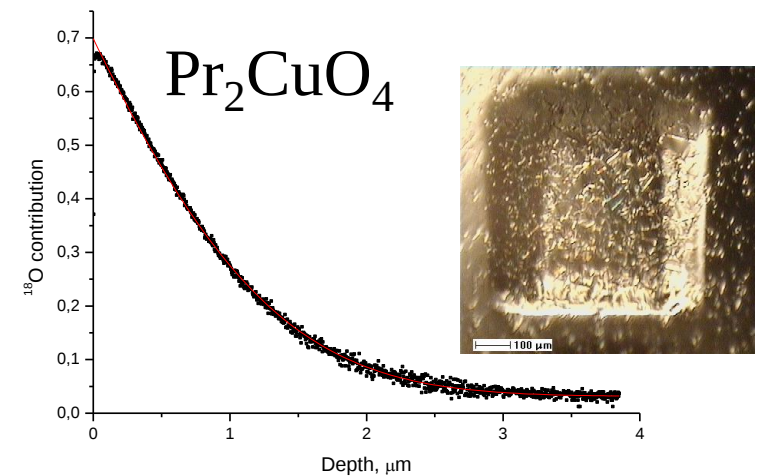
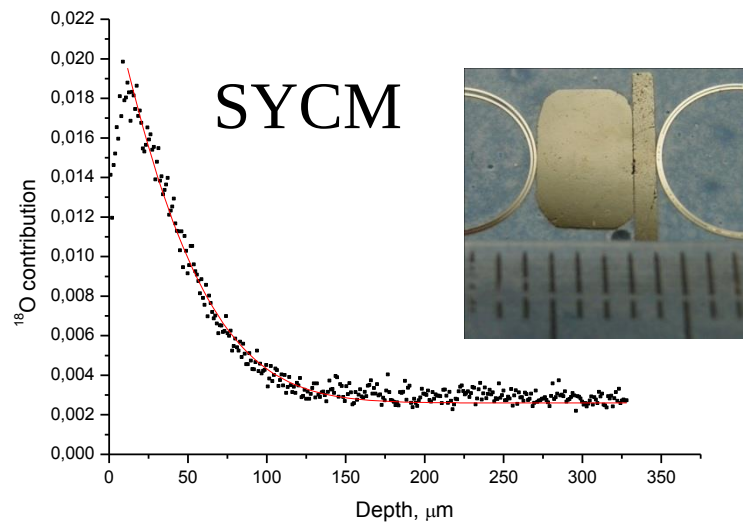
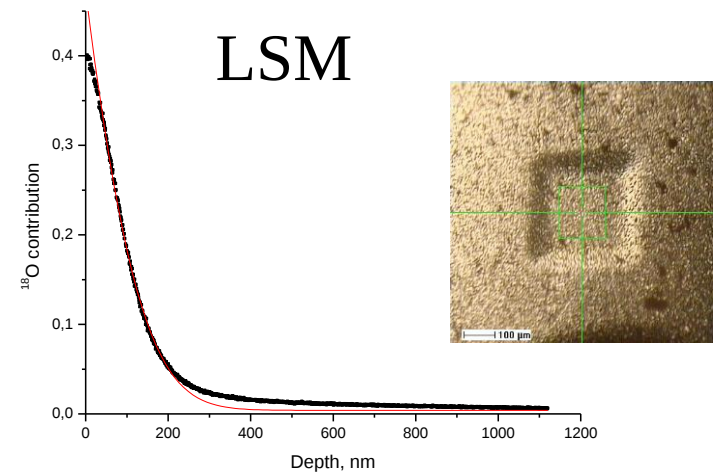
Дилатометр
LINSEIS L75 Vertical



Рентгеновский фотоэлектронный
спектрометр AxisUltra DLD



Характерные профили диффузии в катодных материалах



Обработка профилей

Уравнение диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Граничные условия

$$C(x, 0) = C_{bg}$$
$$-D \frac{\partial C(0, t)}{\partial x} = \alpha (C_{gas} - C(0, t))$$

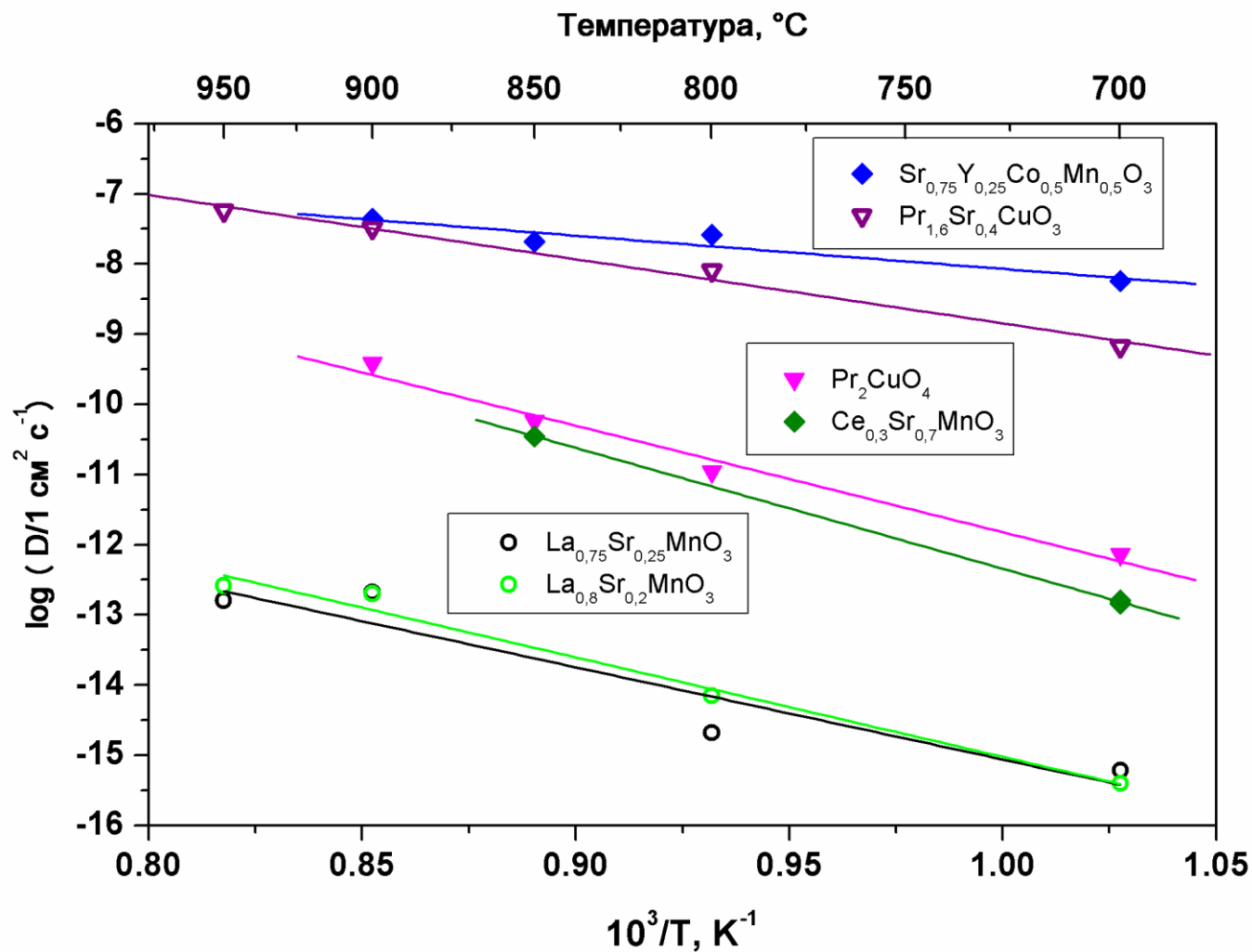
Решение (J. A. Crank «The mathematics of diffusion» Clarendon Press, Oxford, 1975)

$$\frac{C(x, t) - C_{bg}}{C_{gas} - C_{bg}} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) - e^{hx + h^2 Dt} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + h\sqrt{Dt}\right)$$

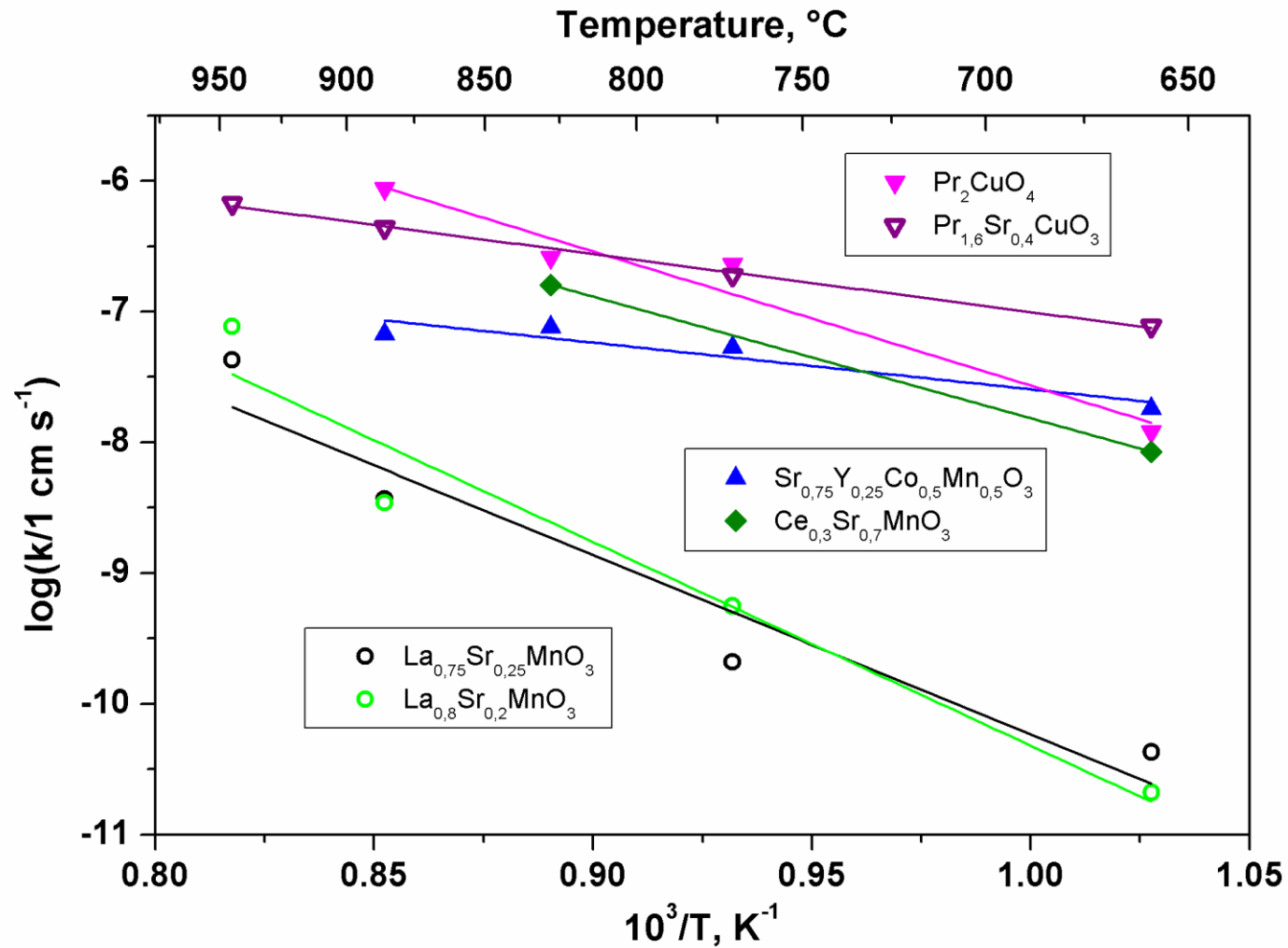
$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$$

$$h = \alpha / D$$

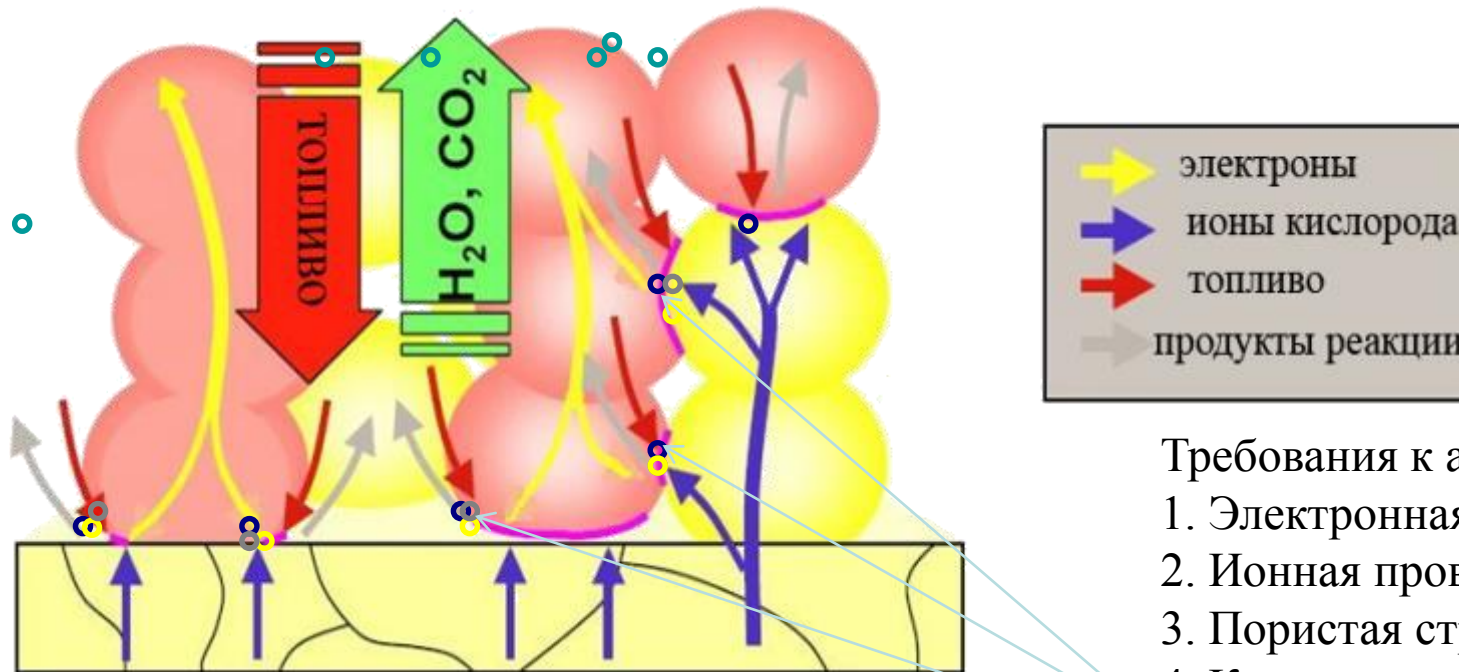
Зависимость коэффициента диффузии от температуры.



Зависимость константы обмена от температуры.



Требования к анодным материалам для ТОТЭ



Требования к аноду:

1. Электронная проводимость
2. Ионная проводимость
3. Пористая структура
4. Каталитическая активность

Композиционные Ni керметные аноды:
Анионный проводник: 10Sc1YSZ
Электронный проводник: Ni

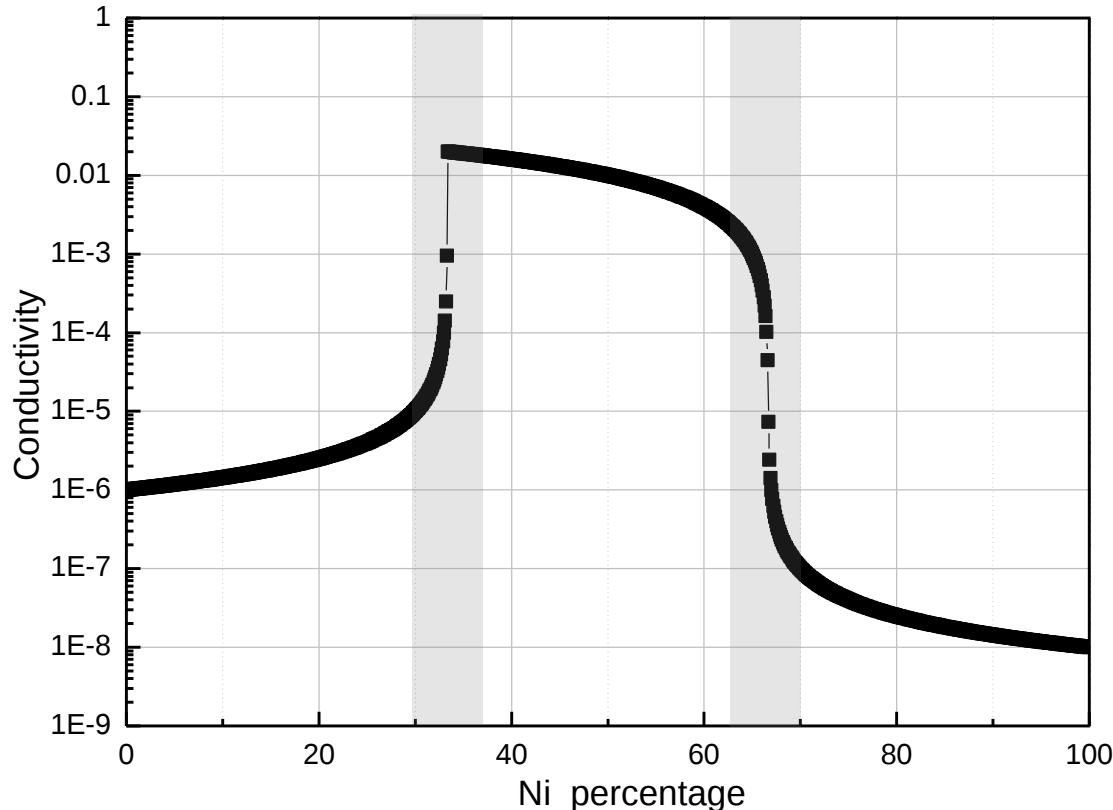
Реакции на трехфазной границе



$$R_{\text{TOTE}} = (R_{\text{el}} + R_{\text{O}^{2-}} + R_{\text{gas}} + R_{\text{reaction}})_{\text{cathode}} + R_{\text{YSZ}} + (R_{\text{el}} + R_{\text{O}^{2-}} + R_{\text{gas}} + R_{\text{reaction}})_{\text{anode}}$$

Оптимизация соотношения объемов фаз с электронной и анионной проводимостями

ambipolar conductivity of Ni-YSZ cermet



$$\sigma_{ion/el} = \frac{E_1 + \sqrt{(E_1)^2 + E_2}}{4}$$

$$E_2 = 8\sigma_{NiO}\sigma_{YSZ}$$

$$E_1 = 3(p_{NiO}\sigma_{NiO} + p_{YSZ}\sigma_{YSZ}) - (\sigma_{NiO} + \sigma_{YSZ})$$

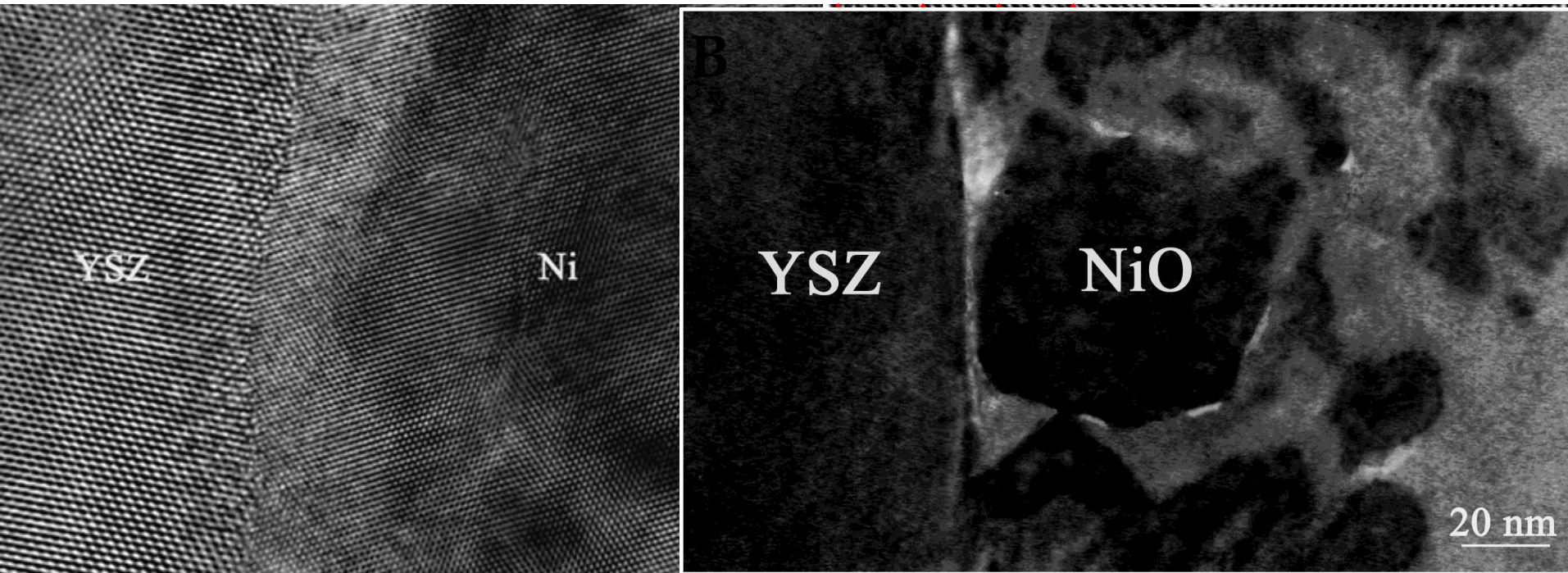
$$\sigma_{amb} = \frac{\sigma_e \sigma_i}{\sigma_e + \sigma_i}$$

Выводы:

Максимальная проводимость Ni –керметного анода наблюдается при содержании Ni вблизи первого перколяционного порога (33об.%Ni).

Расчет амбиполярной проводимости 2-компонентной системы Ni-YSZ

Микроструктура анода и влияние трехфазных границ на характеристики ТОТЭ



Высокоразрешающие электронно-микроскопические изображения, показывающие наличие эпитаксиального роста зерен NiO на поверхности зерен YSZ.

На изображении видно ориентационное соответствие между решетками YSZ и NiO
 $(310)\text{YSZ} \parallel (110)\text{NiO}$, и $[001]\text{YSZ} \parallel [1\bar{1}1]\text{NiO}$

Альтернативные каналы переноса заряда на гетеропереходах Ni(NiO)-YSZ

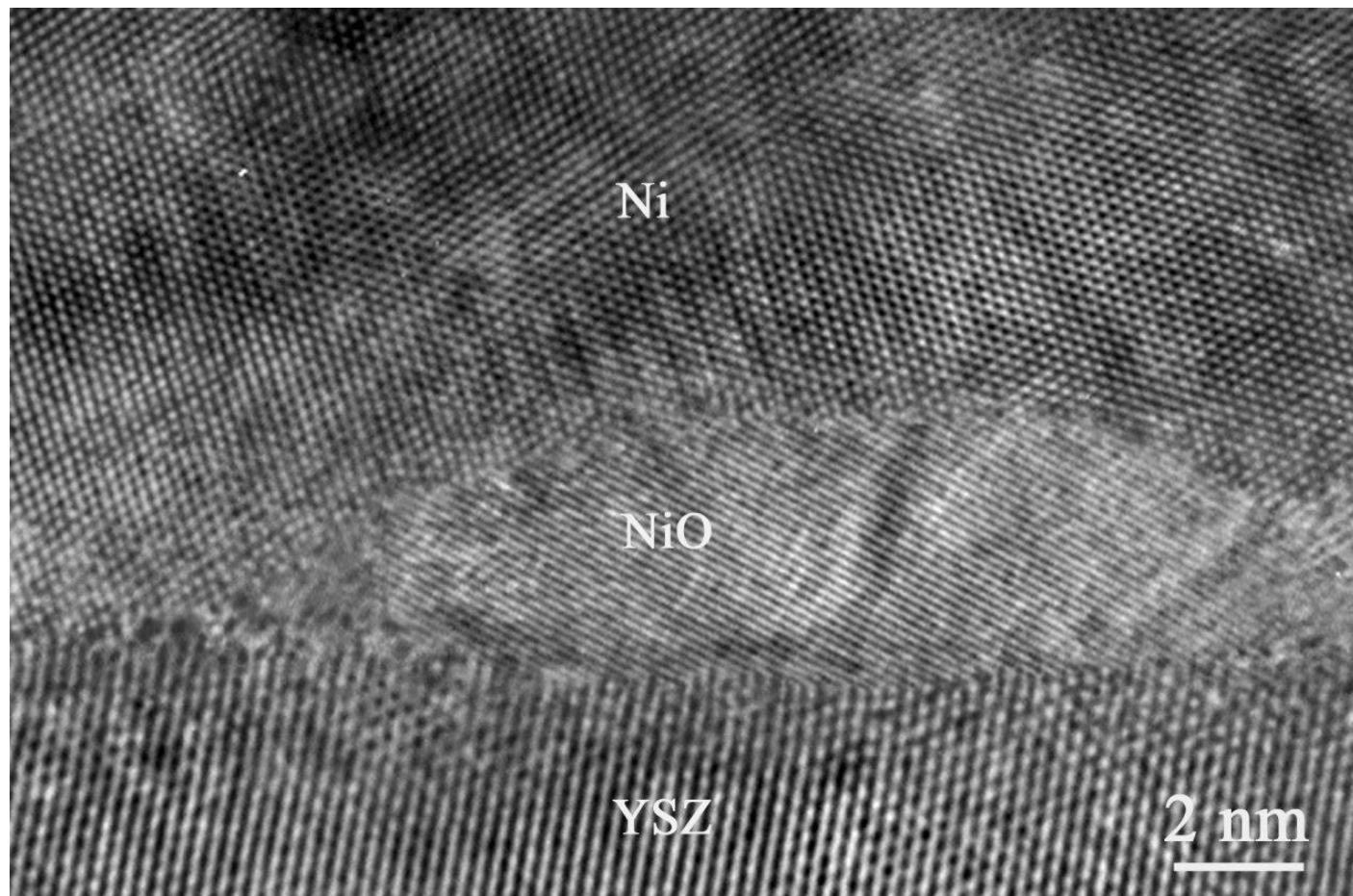
1. Канал

Реакции на трехфазной границе



2. Канал

Двухступенчатая реакция на нанозернах Ni



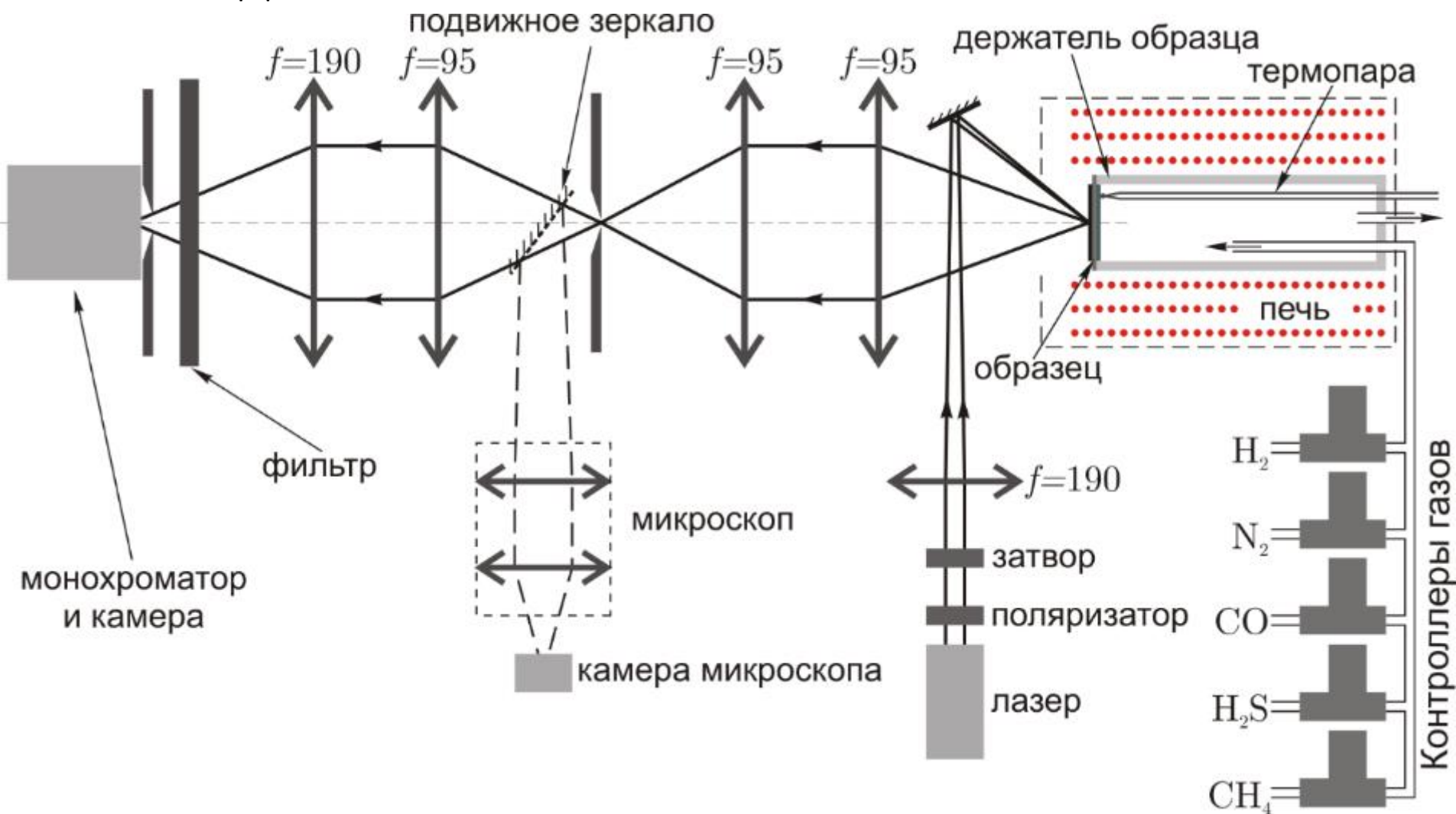
Токогенерирующие реакции в композиционных анодах ТОТЭ

Традиционная геометрия:

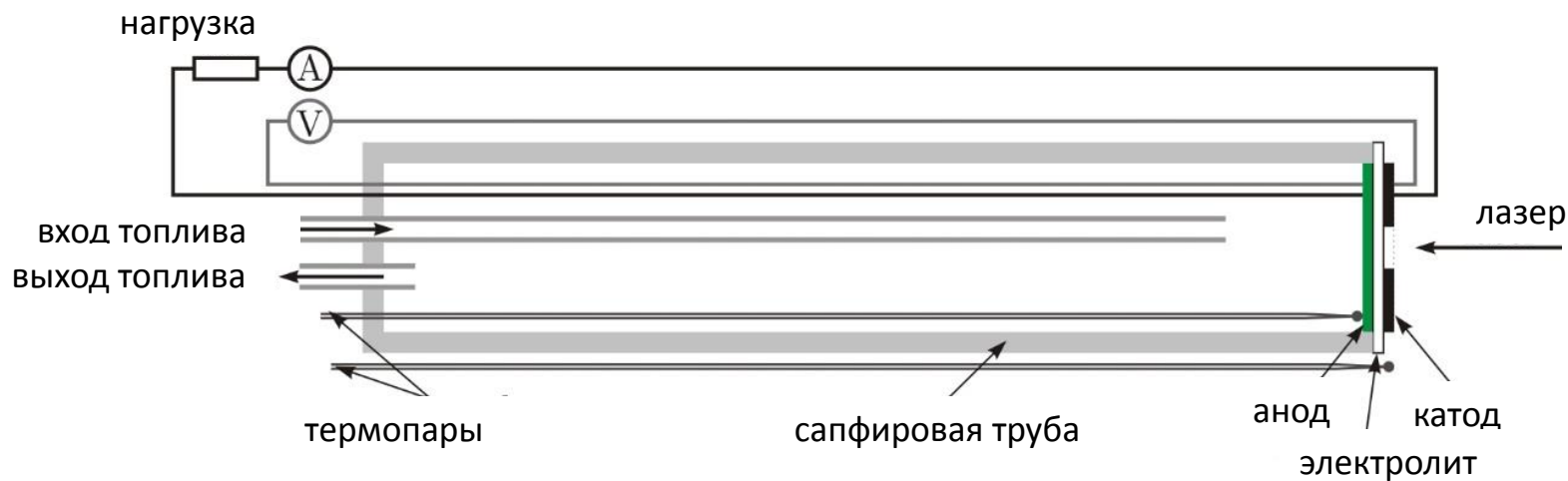


Новая геометрия образцов позволяет получать спектры КРС непосредственно с интерфейса электрода и мембраны анионного проводника

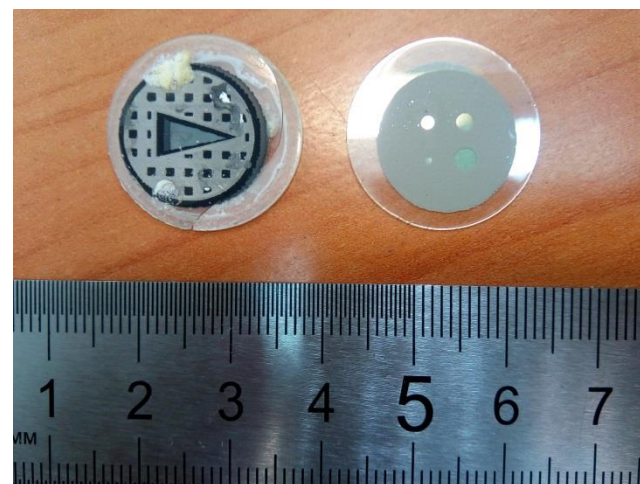
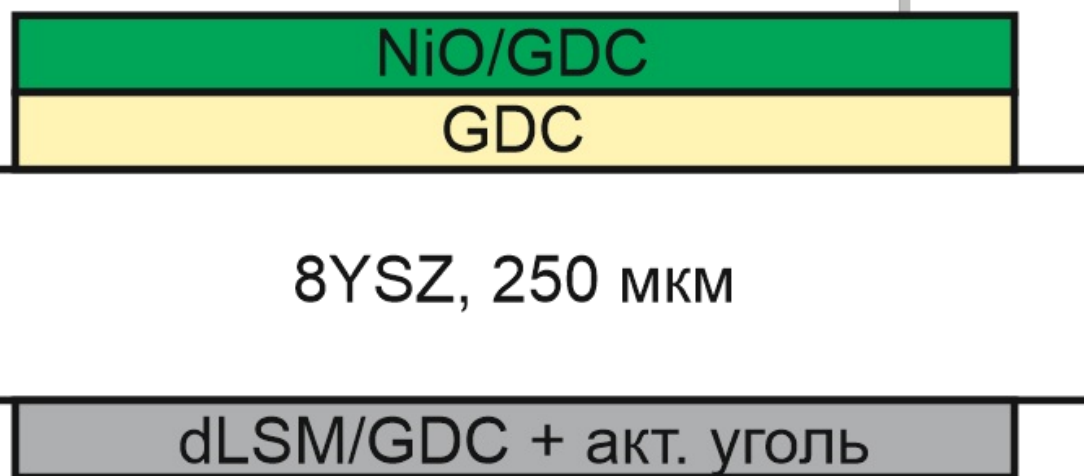
Комбинированная методика для in-situ исследований



Влияние токовой нагрузки на спектр КРС

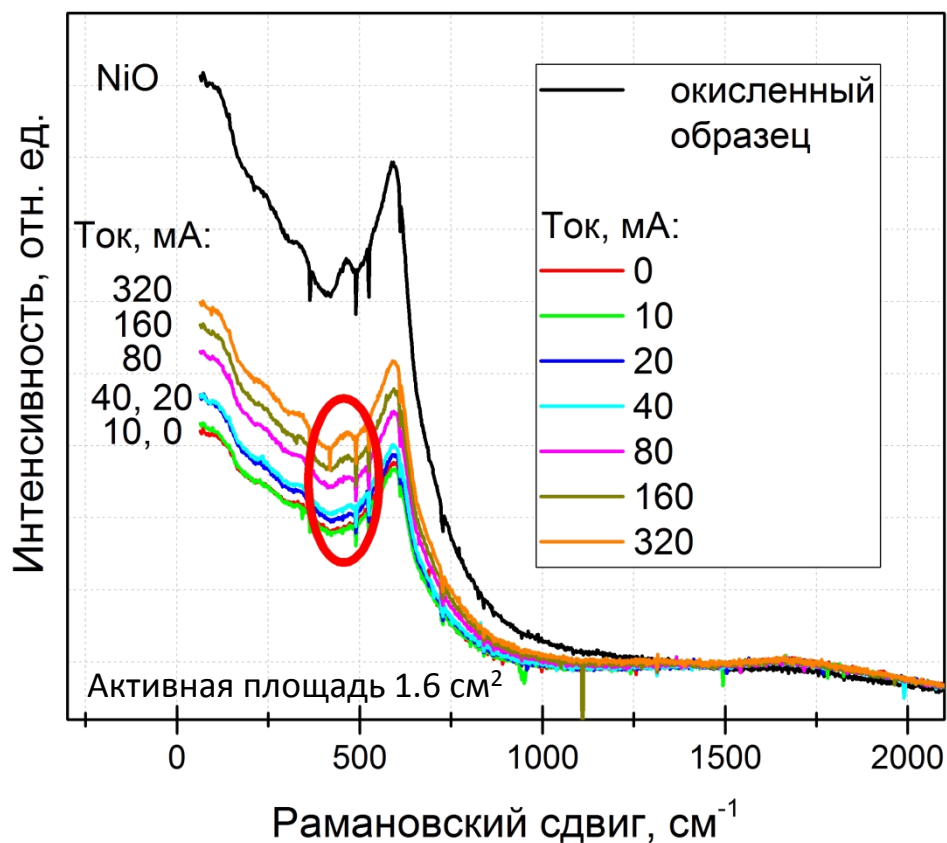


Конструкция высокотемпературной вставки

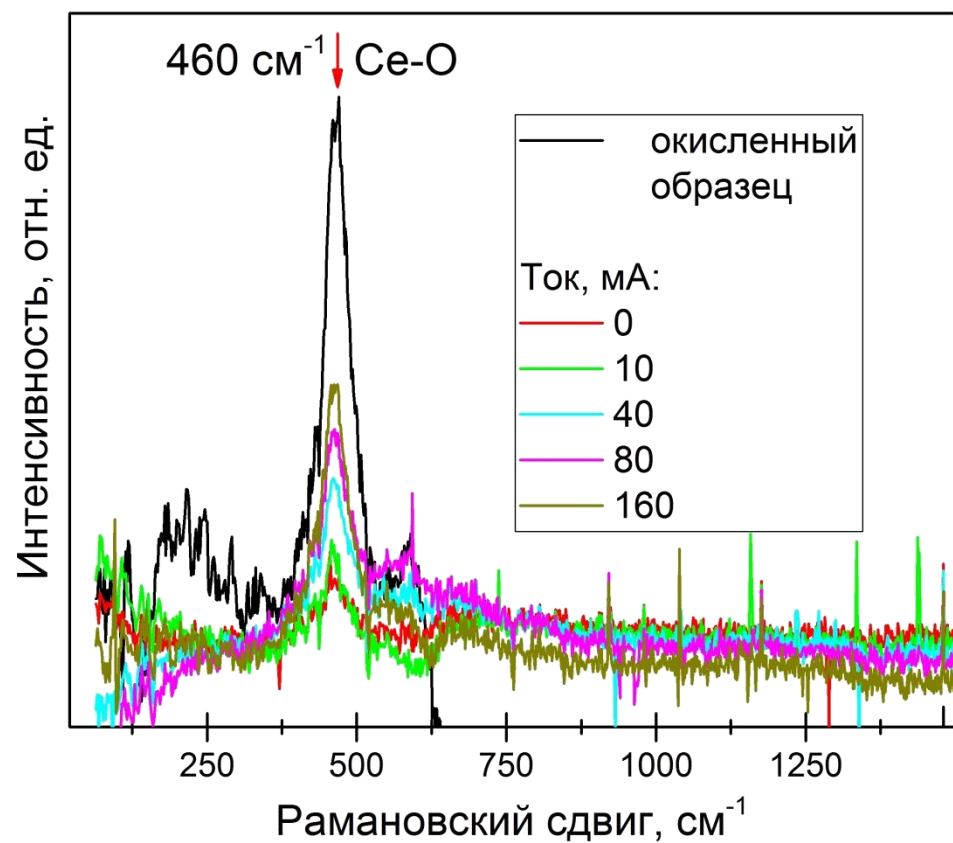


Конструкция и фотография модельных образцов ТОТЭ

Влияние токовой нагрузки на спектр КРС

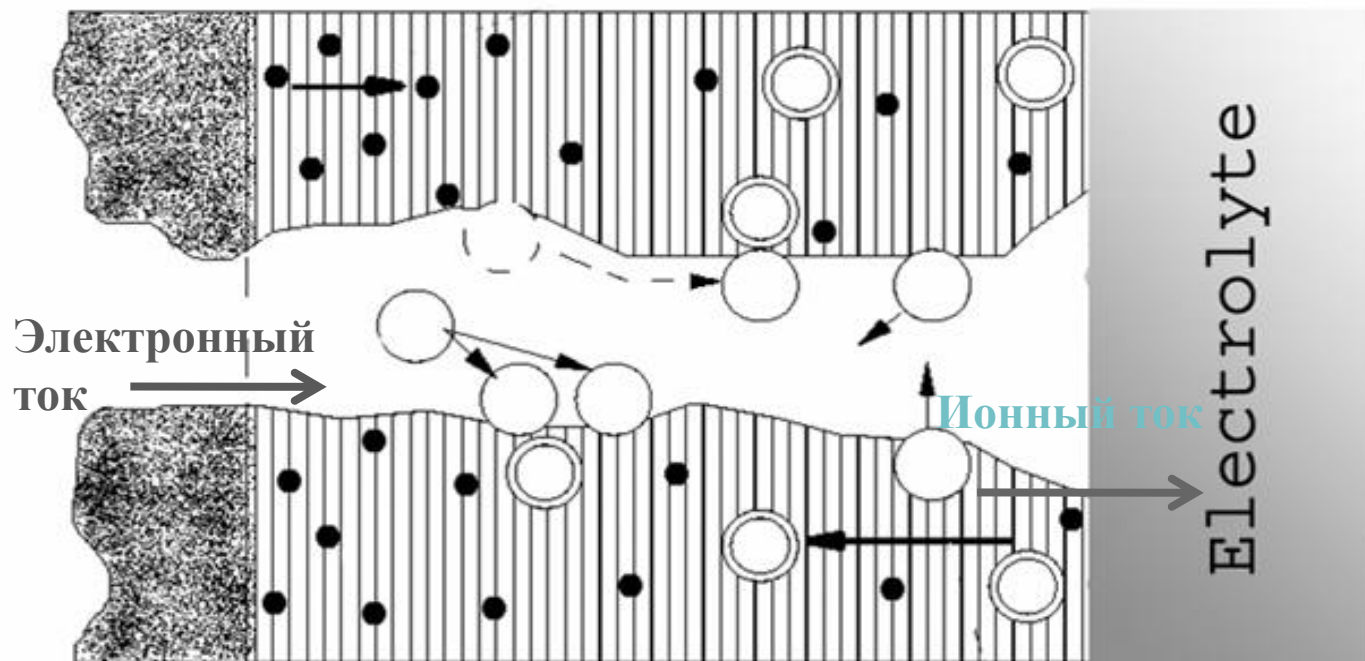
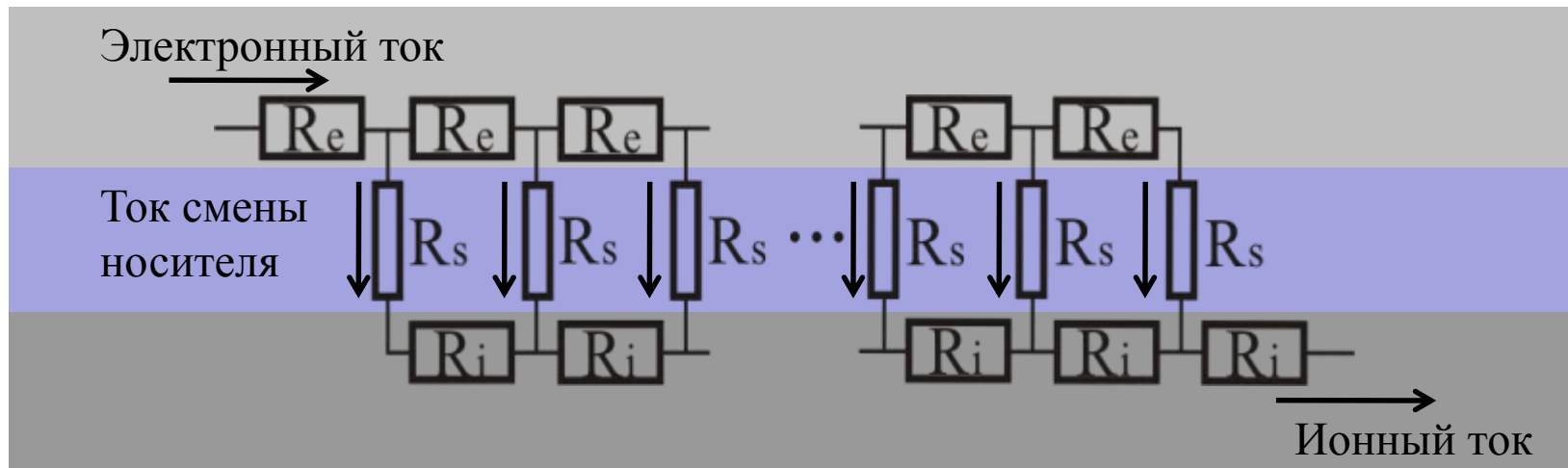


Зависимость спектра КРС от токовой нагрузки



Изменения спектра КРС

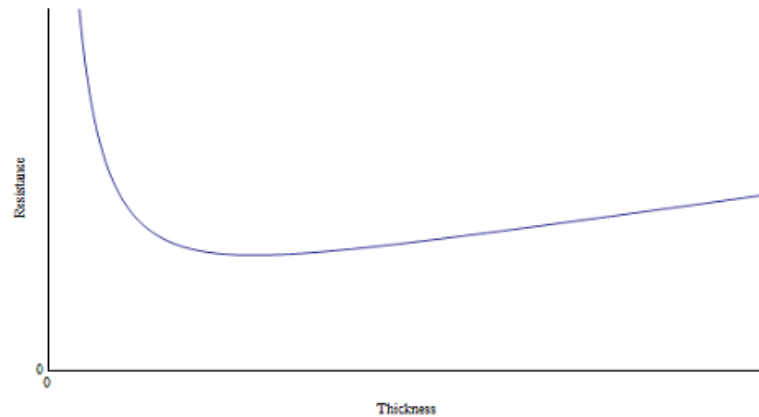
Оптимизация толщины электродов



Total electrode resistance

Substituting $j_i(x)$ in the loss functional we obtain total electrode resistance:

$$R = \frac{\rho_e \rho_i}{\rho_e + \rho_i} h + \frac{\frac{2\rho_e \rho_i}{sh(h/a)} + \frac{\rho_e^2 + \rho_i^2}{th(h/a)}}{(\rho_e + \rho_i)} a.$$



Нанесение многослойных электродов



Навеска порошков

Перемол

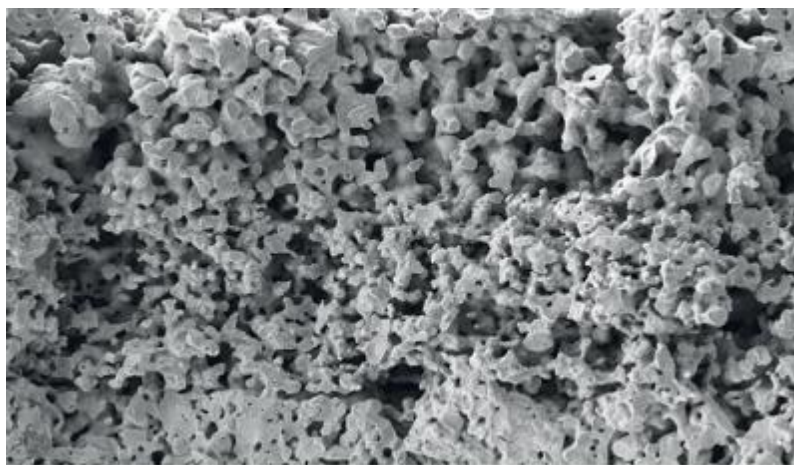
Изготовление пасты

Нанесение слоев

ВТ отжиг

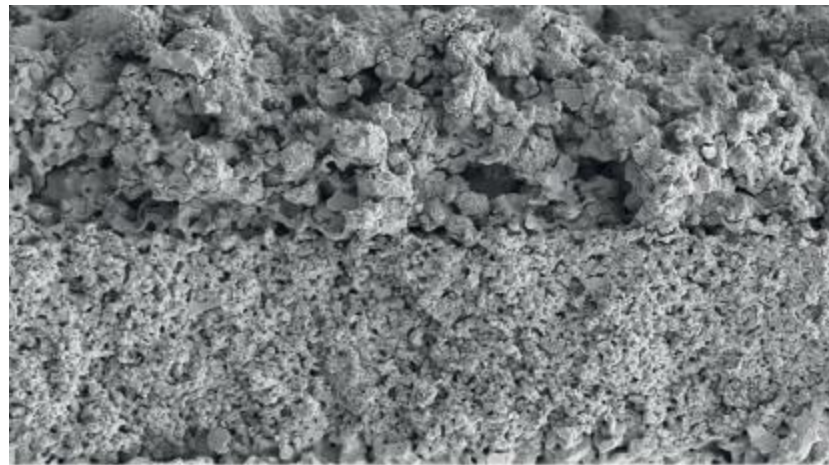


Разработана технология изготовления ТОТЭ размером 100x100 мм планарной геометрии



Изображение катодного электрода 5000x

3 мкм



Изображение анодного электрода 5000x

3 мкм

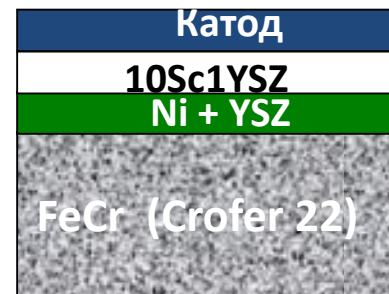
Варианты конструкций ТОТЭ по типу несущего элемента



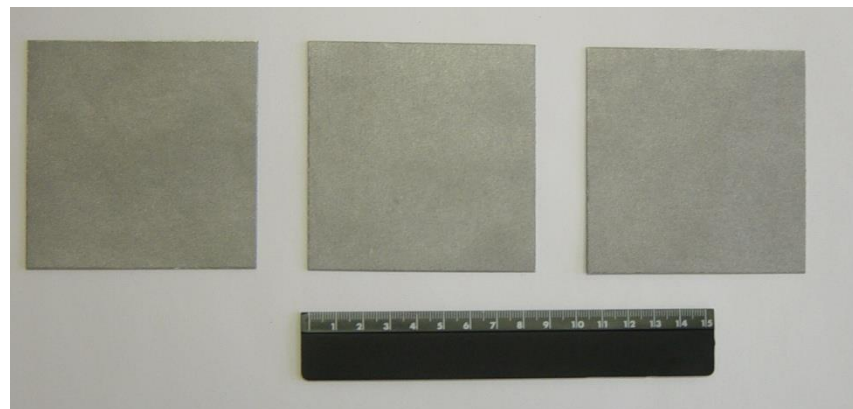
Электролит
поддерживающие
конструкции
150 – 210 мкм



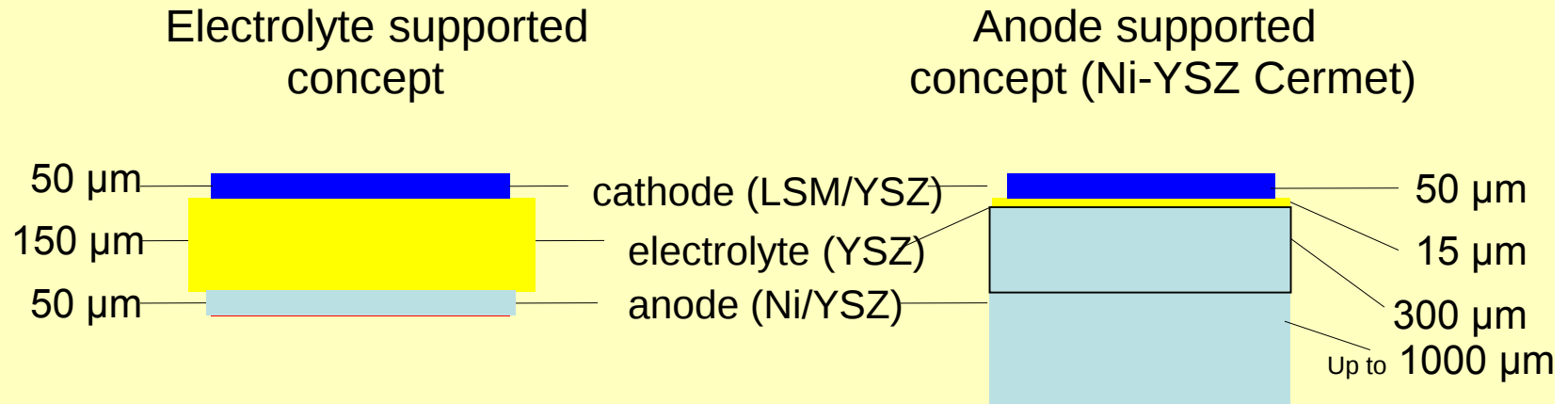
Анод
поддерживающие
конструкции
500 – 1000 мкм



Металл
поддерживающие
конструкции
1000 мкм



ТОТЭ планарной геометрии



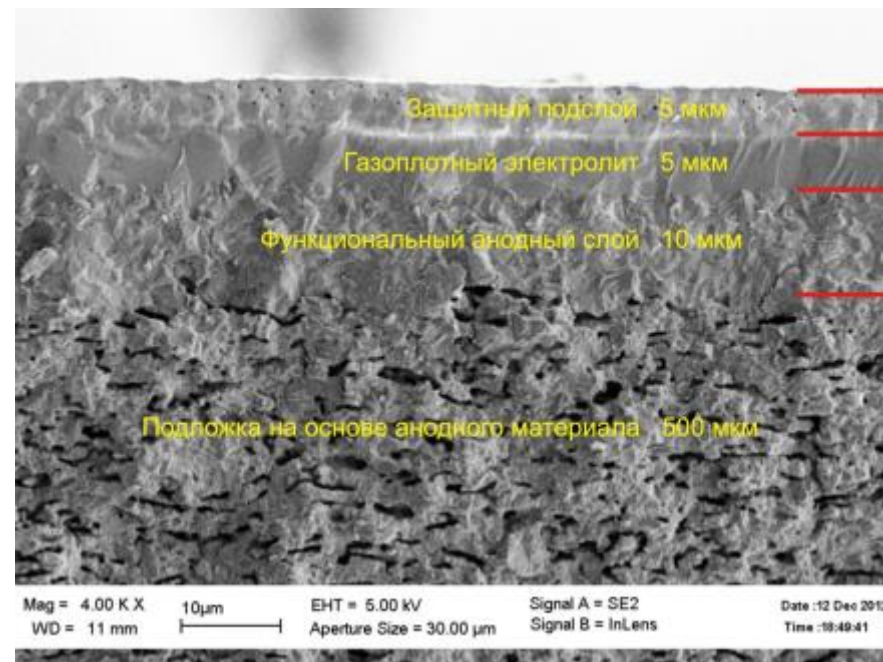
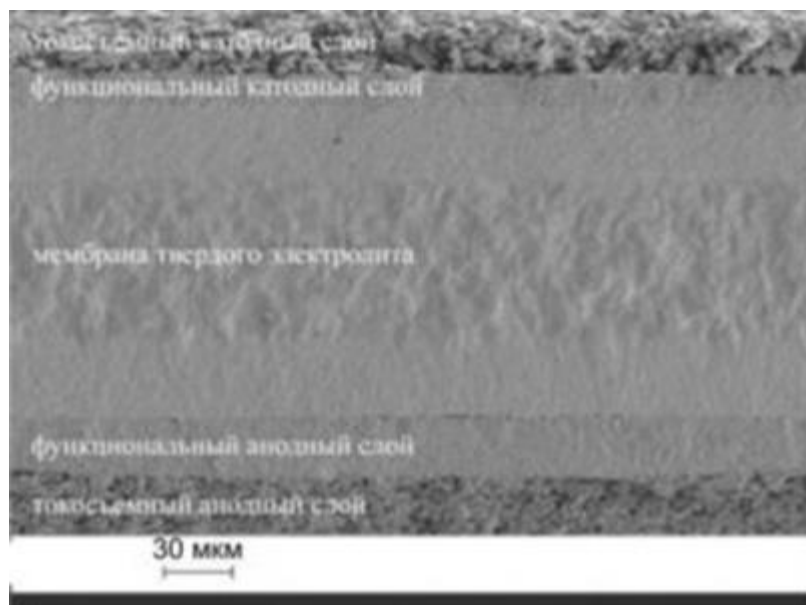
Advantage: - relative redox stability due to thin anode

Disadvantage: - high operating temperature

Advantages: - lower operating temperature
- larger cells

Disadvantages: - low redox stability

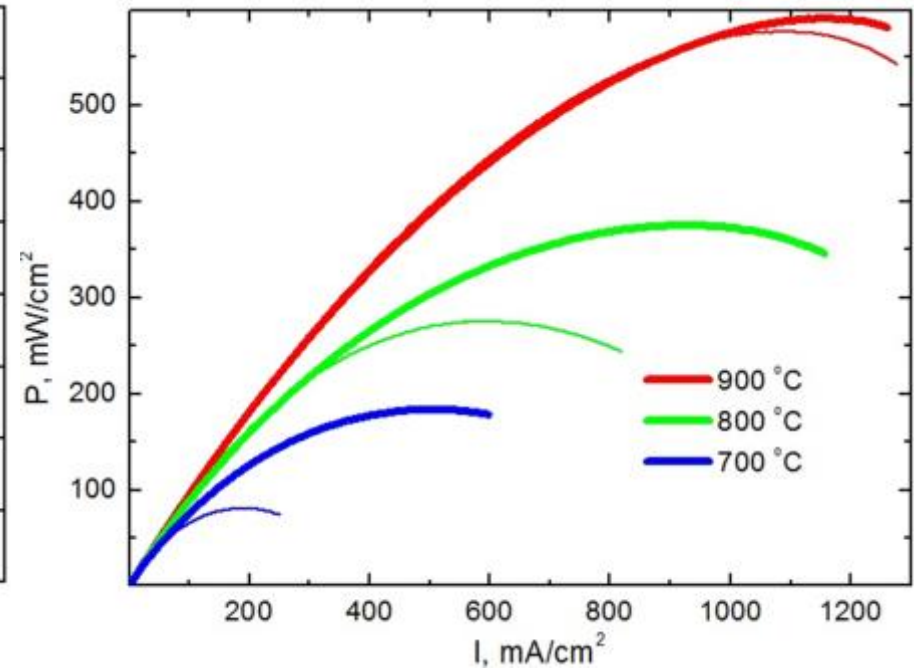
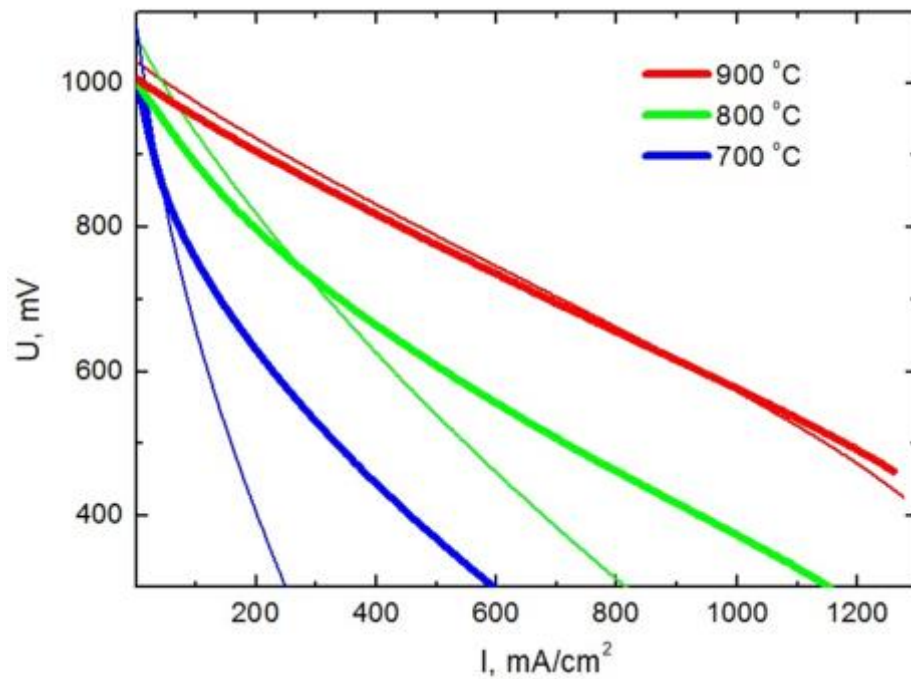
Микроструктура ТОТЭ планарной геометрии



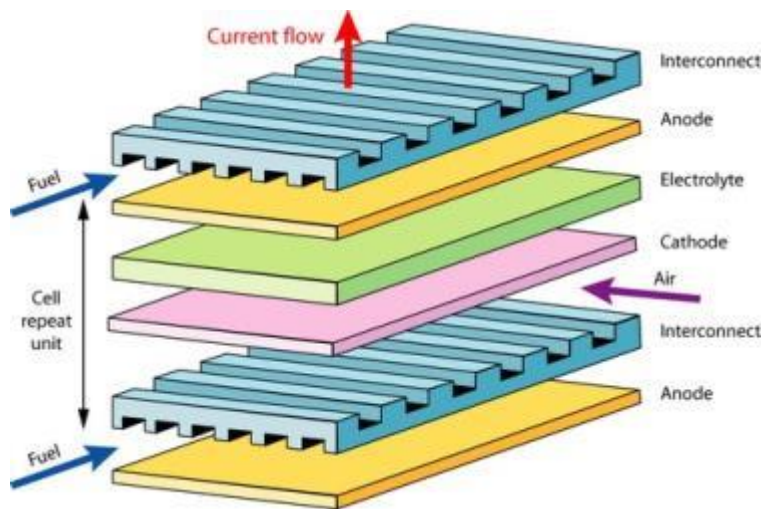
Сравнительные характеристики ТОТЭ анод поддерживающей и электролит поддерживающей конструкции



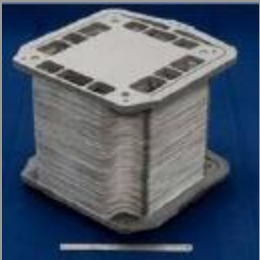
Сравнительные характеристики ТОТЭ планарной геометрии



Единичные ТОТЭ собираются в батареи, которые входят в состав ЭУ



Сравнительные характеристики батарей ТОТЭ

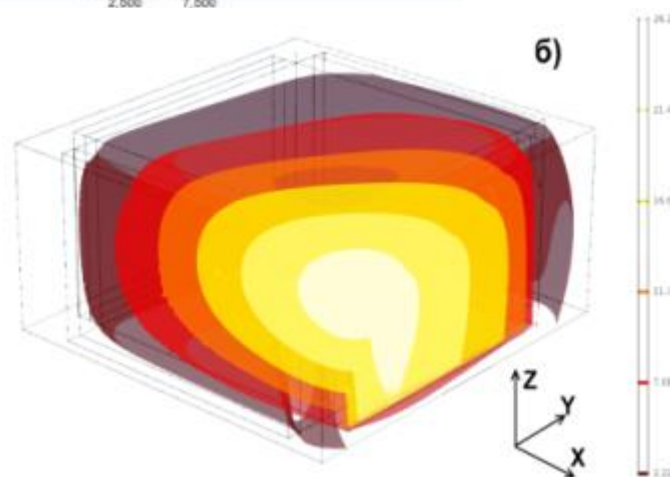
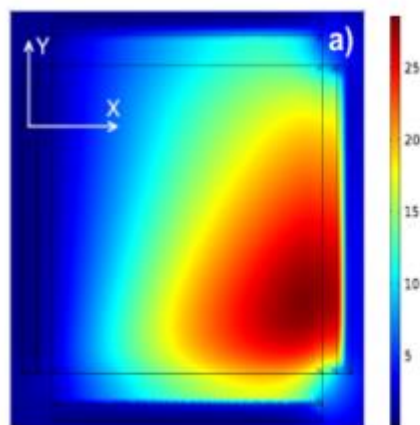
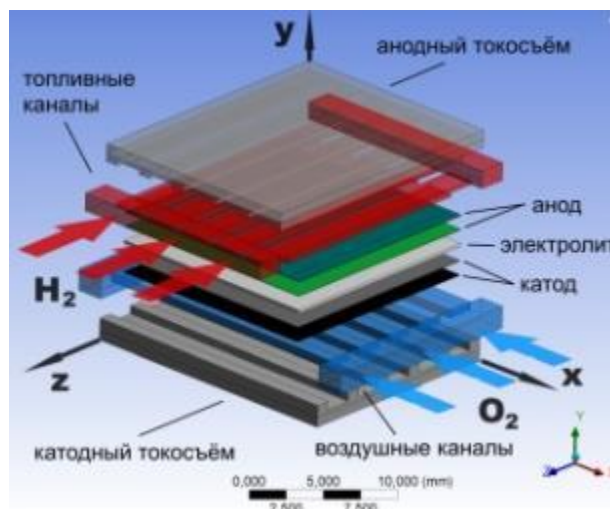
Производитель	Staxera	IKTS	SOFCPower	Versa Power
				
Product Status	commercial (incl. warranty)	pre-commercial	pre-commercial	R&D
Largest module delivered	2 stacks 1,8kW	8 stacks 6kW	?	8 stacks 50kW
Cell Type	ESC	ESC	ASC	ASC
Operating Temperature	860 °C	850 °C	800 °C	750 °C
Cell Design / Brand	ESC2 (coated), ESC4	10ScSZ	ASC-700	ASC
Electrolyte Supplier	H.C. Starck	Nippon Shokubai	SOFCPower	Versa Power
Stack Design / Brand	Mk200	Mk351	S-Design	TSC2 (2010)
Standard Size	30 x 128 cm ²	30 x 127 cm ²	72 x 50 cm ²	32 x 625 cm ²
Rated Power Output	700 W _{DC}	850 W _{DC} *	1000 W _{DC}	7,000 W _{DC}
Power Density	182 mW/cm ²	> 220 mW/cm ² *	278 mW/cm ²	300 mW/cm ²
Fuel Utilization	> 75 %	> 75 % *	45 % **	68 %
Proven lifetime	>19,000h (12,000h)	>5,000h	?	8,500h (20,000h)
Degradation rate	0,4%/1000h	<0,8%/1000h	?	1,3%/1000h

*) after prelim. benchmark testing, full characterization is pending;

**) from published data, actual performance is known to be higher

Проведено компьютерное моделирование батарей ТОТЭ

Геометрия батареи:



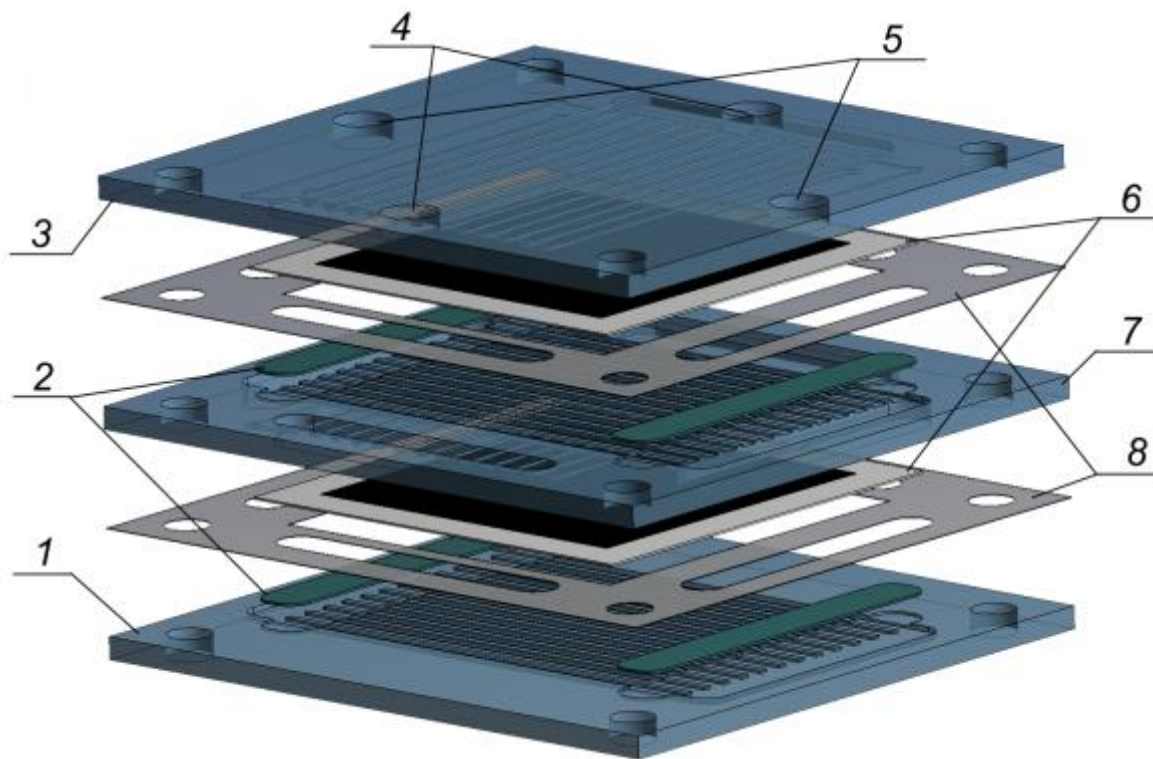
17.5 В

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

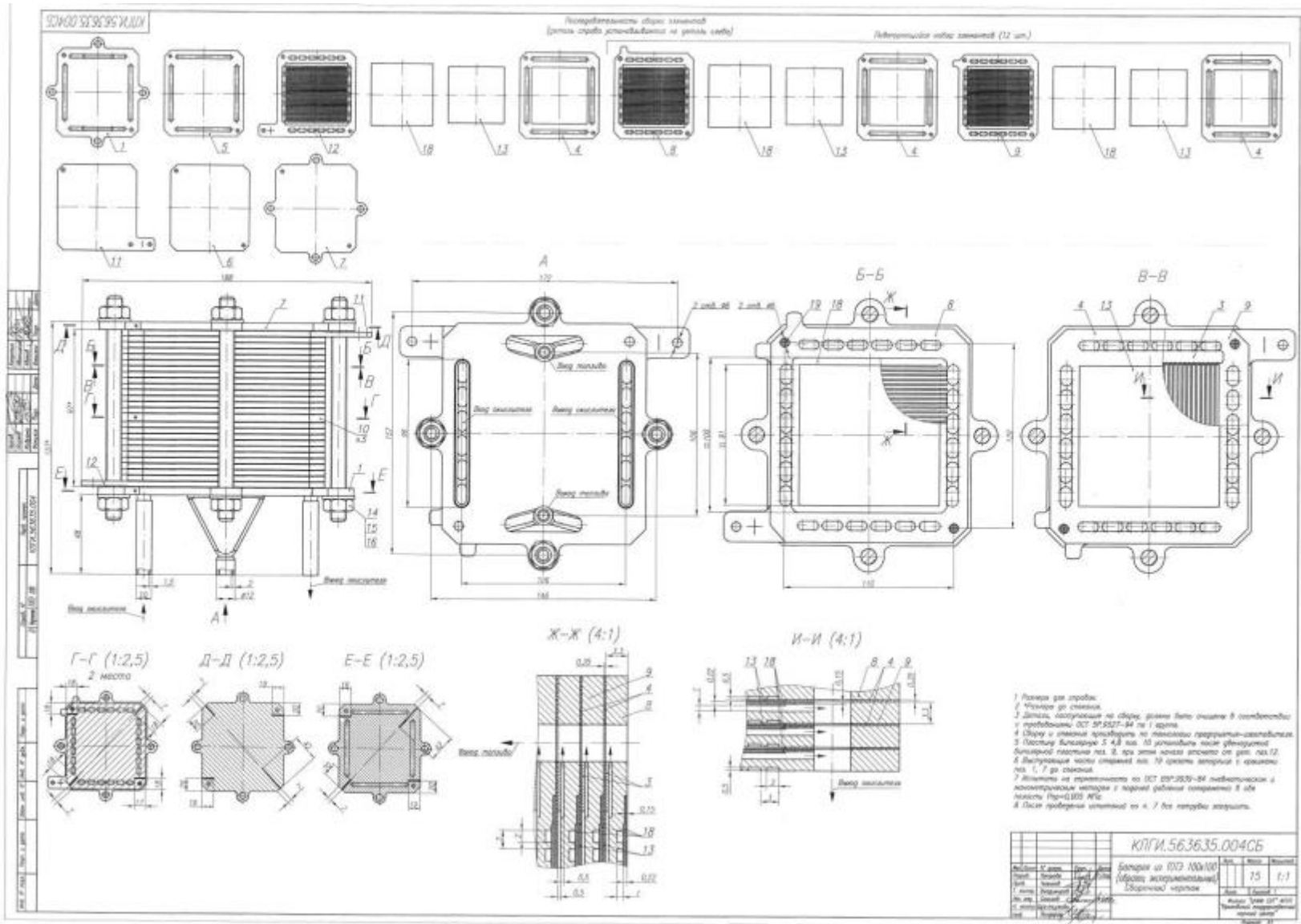
Проведено компьютерное моделирование батарей ТОТЭ

Проведено компьютерное моделирование:

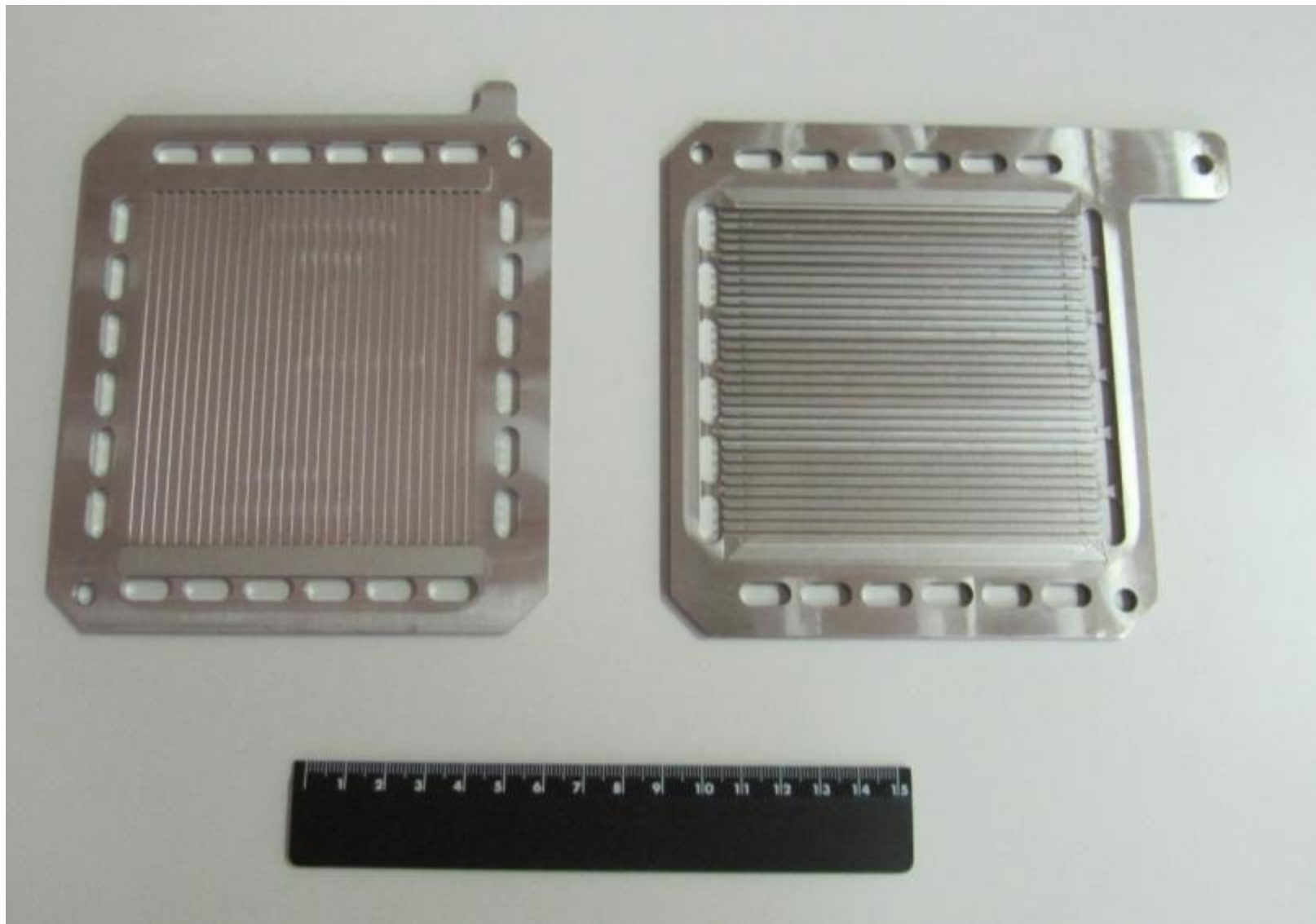
- системы газораспределения в батареях ТОТЭ двух видов ТОТЭ размером 50×50 мм и 100×100 мм;
- температурных полей в батареях ТОТЭ при разных режимах электрической нагрузки;
- распределения токов при разных коэффициентах утилизации топлива.



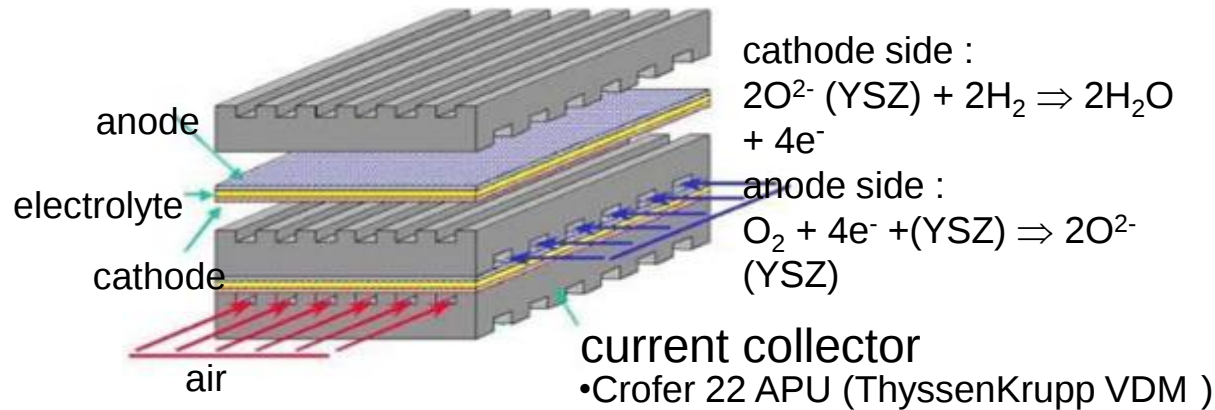
Разработана ЭКД на батарею ТОТЭ мощностью 500 Вт



Биполярные пластины



Защитные покрытия биполярных пластин



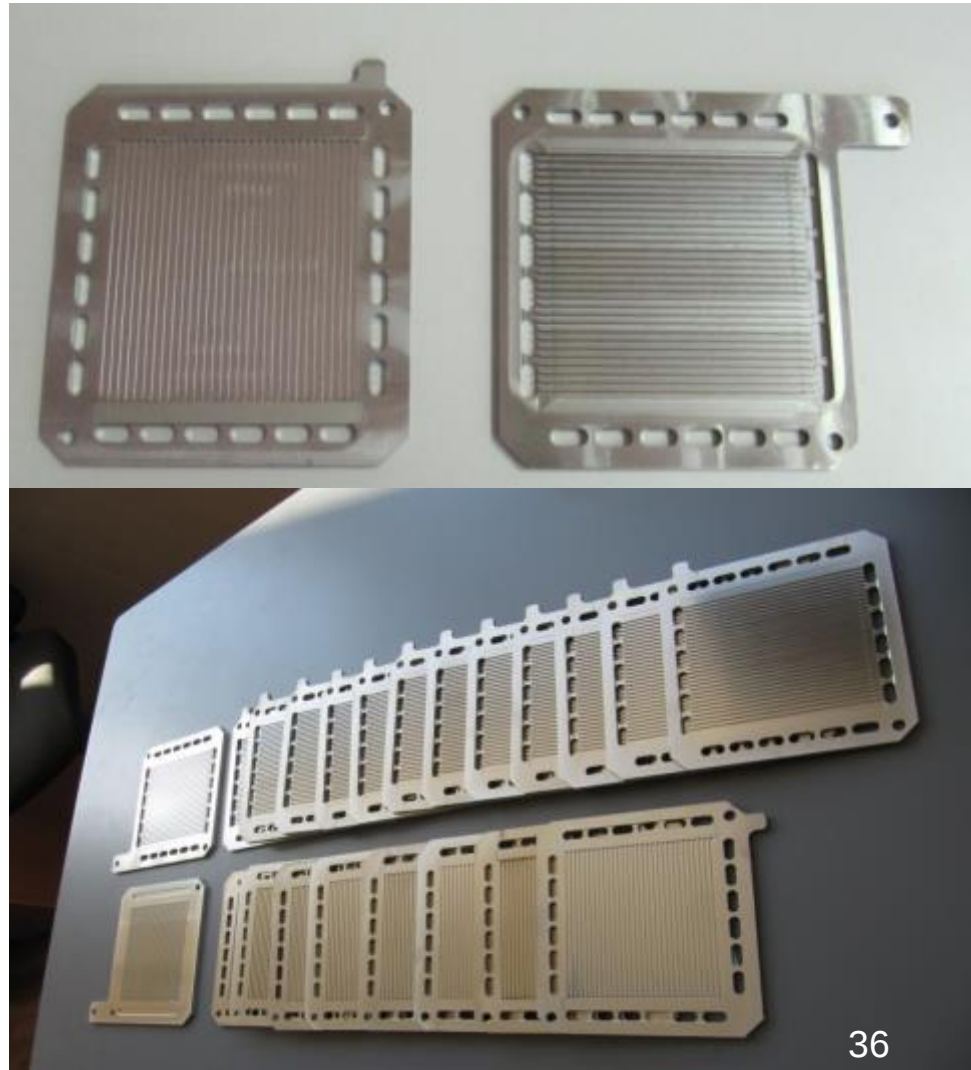
Требуемый ресурс работы ТОТЭ не менее 30000 часов.

30 % деградации батареи связано с увеличением сопротивления контакта
токовый коллектор - катод

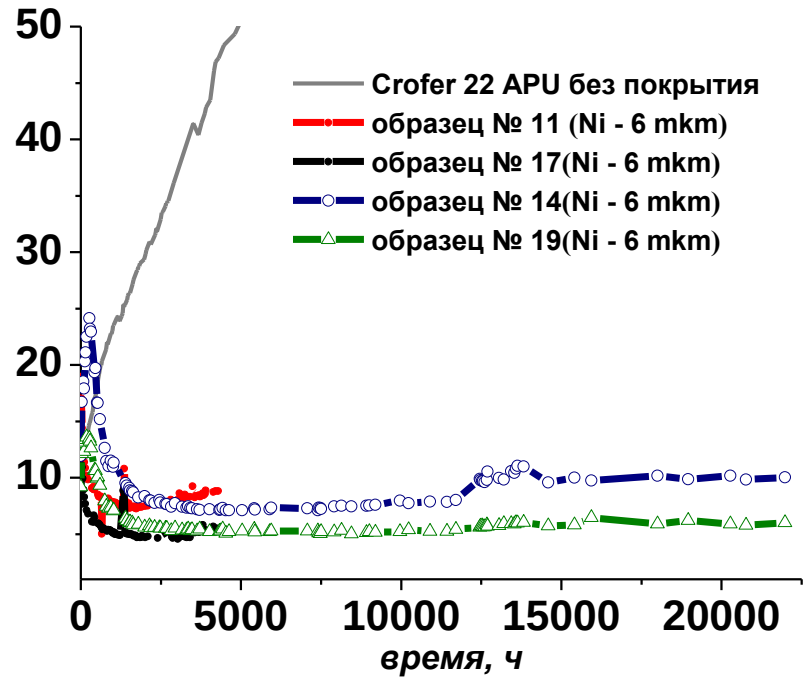
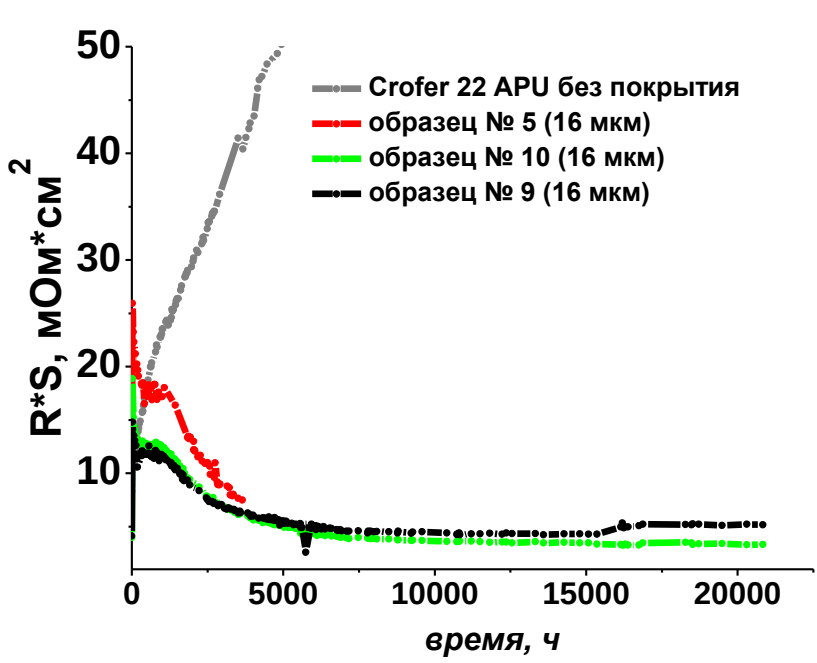
ПРОБЛЕМЫ:

- Возникновение непроводящих окислов (Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2) на поверхности сталей, приводящих к увеличению сопротивления токосъема.
- При высокой температуре в окислительной атмосфере возникают летучие соединения $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$, CrO_3 , CrO_2 , приводящие к образованию окислов в материале катода (SrCrO_4 , $(\text{Mn}, \text{Cr})_3\text{O}_4$)

Биполярные токовые коллекторы с защитными проводящими покрытиями

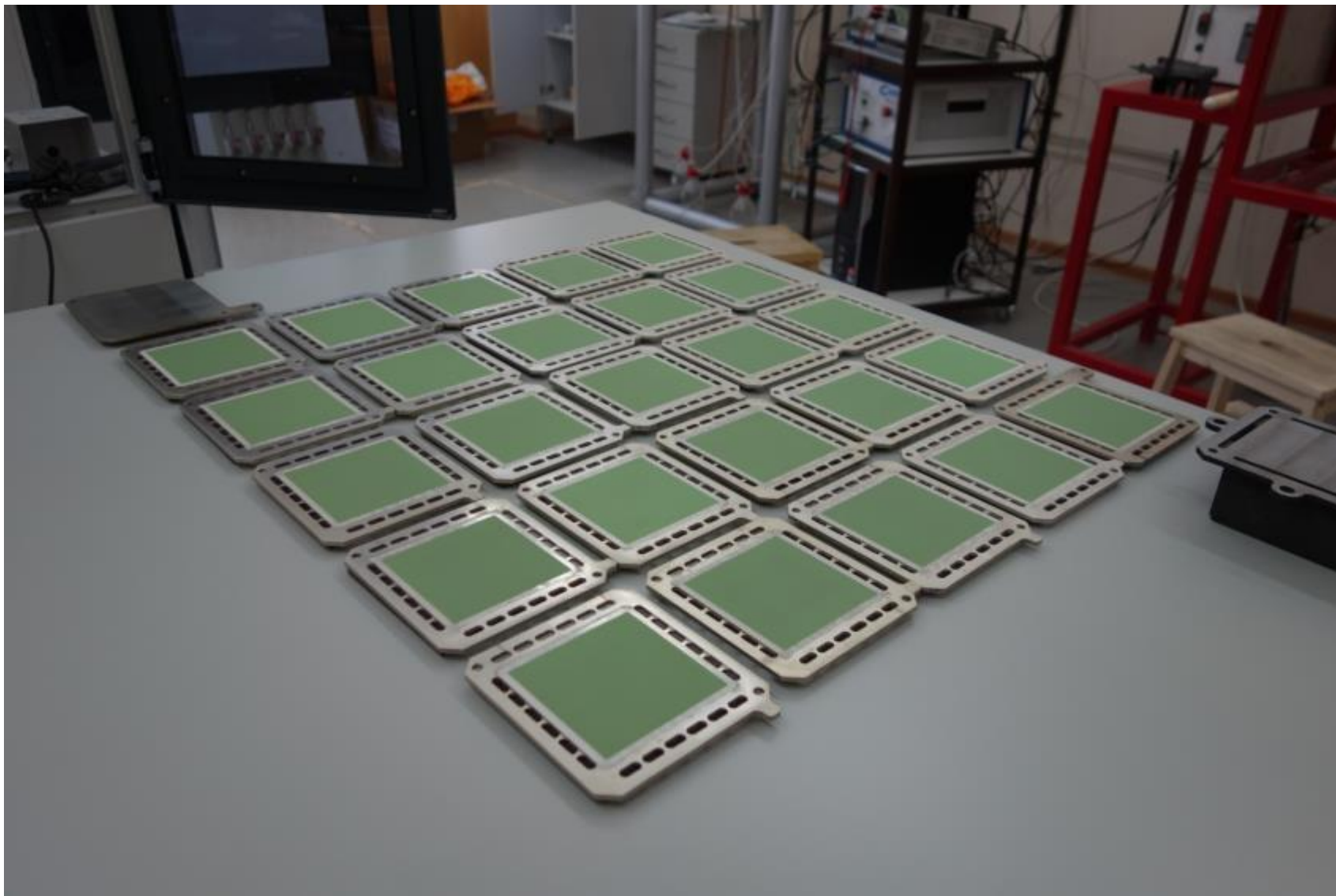


Поведение электросопротивления перехода «La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃ катод–Crofer 22 APU» без покрытия и с защитными Ni покрытиями толщиной 6 и 16 мкм в зависимости от времени испытаний.

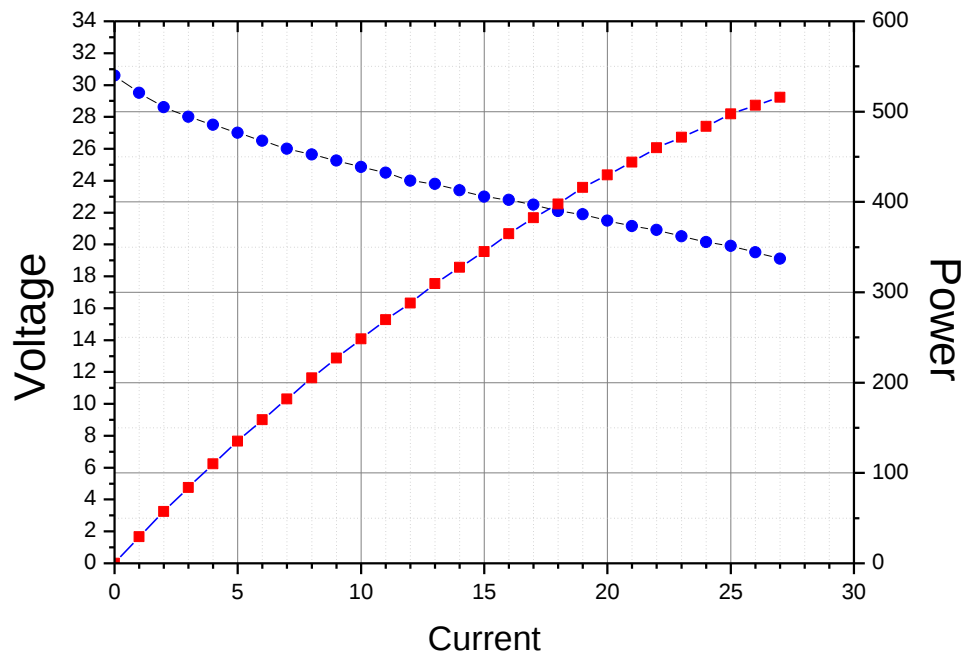


	$D_{Ni}, \text{cm}^2/\text{c}$	$T, ^\circ\text{C}$
Диффузия Ni в Crofer 22APU	$\sim 2,7\text{-}9 \times 10^{-14} \text{cm}^2/\text{c}$	850
Диффузия Ni в $\alpha\text{-Fe}$	$\sim 10^{-13} \text{cm}^2/\text{c}$	930

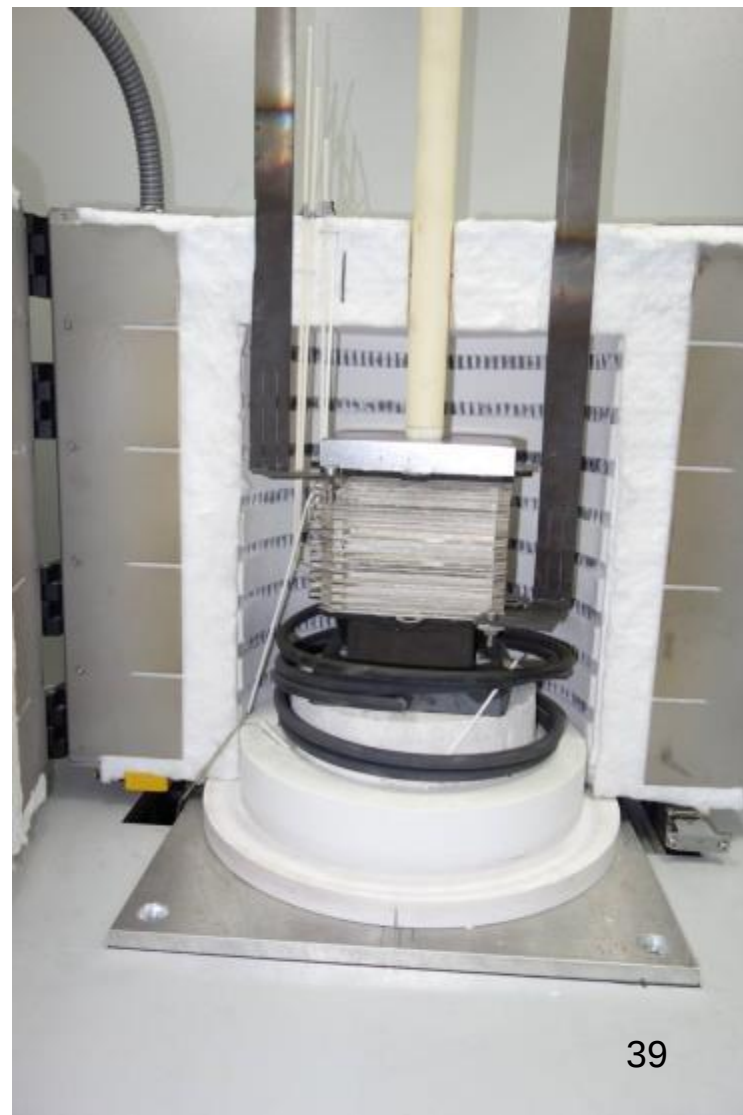
Батареи мощностью 500 Вт собираются из сборок: ТОТЭ + токовый коллектор

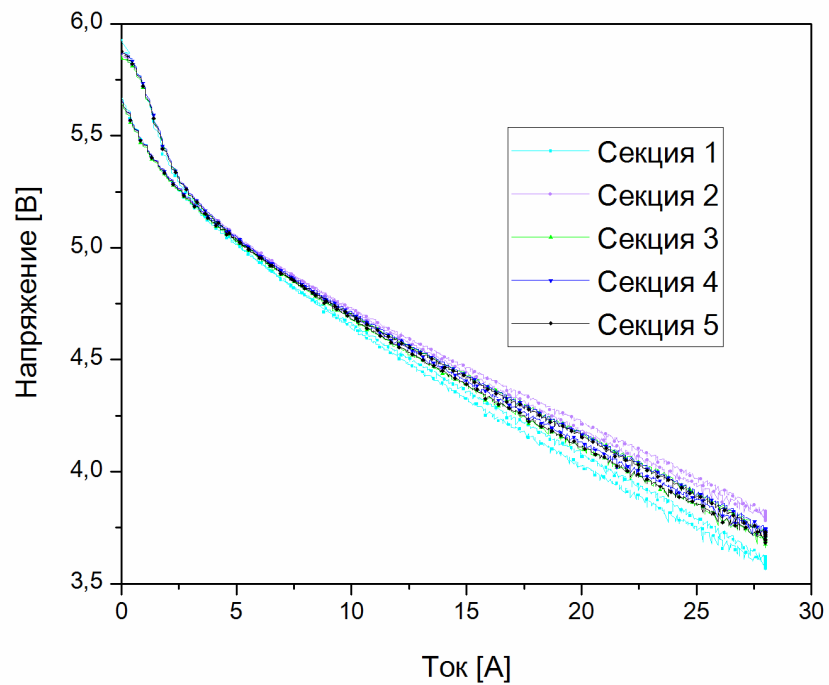
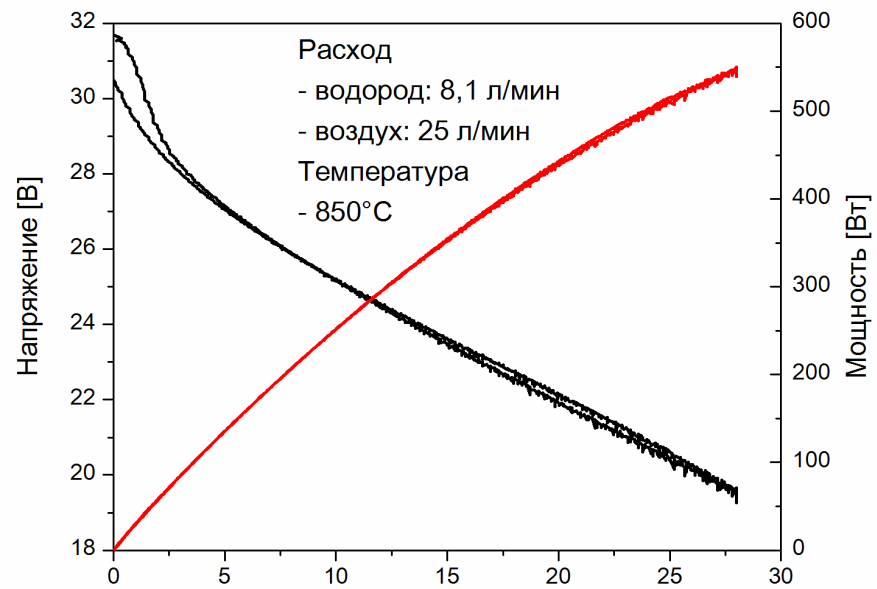


Вольтамперные и мощностные характеристики батарей ТОТЭ мощностью 500 Вт

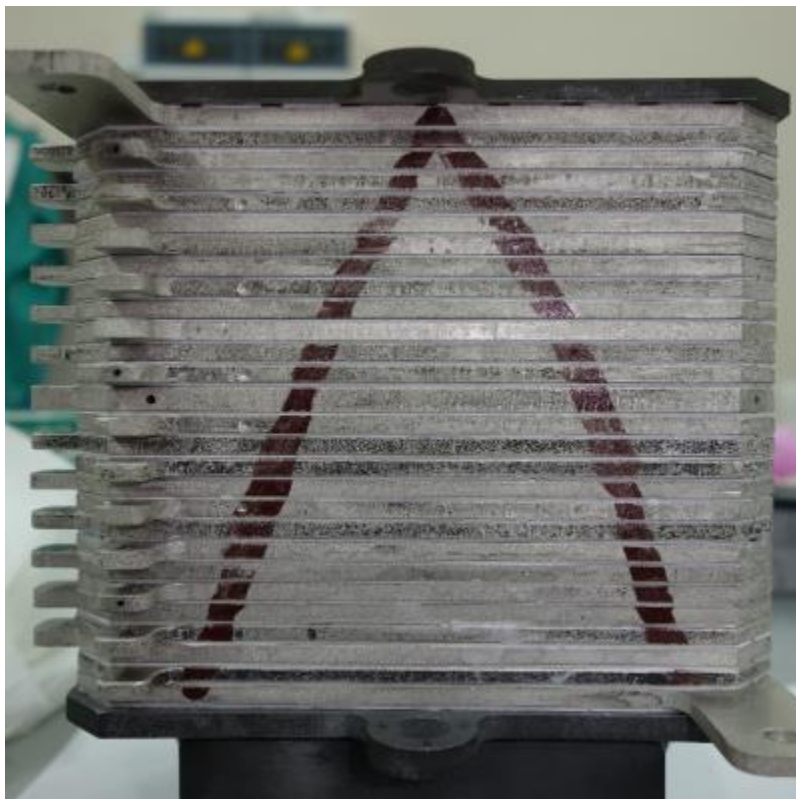


Вольтамперные и мощностные характеристики
батареи ТОТЭ мощностью 500 Вт

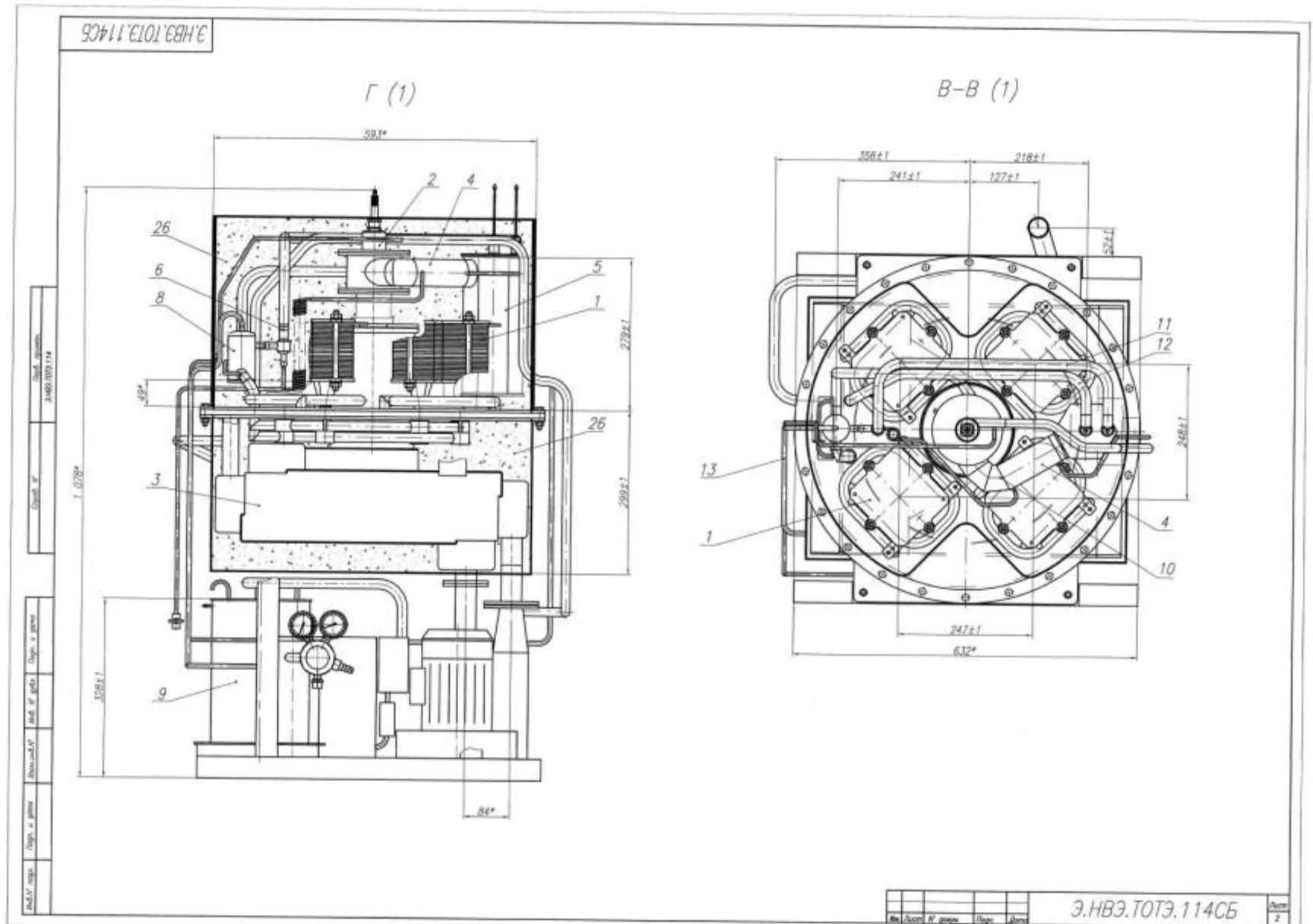




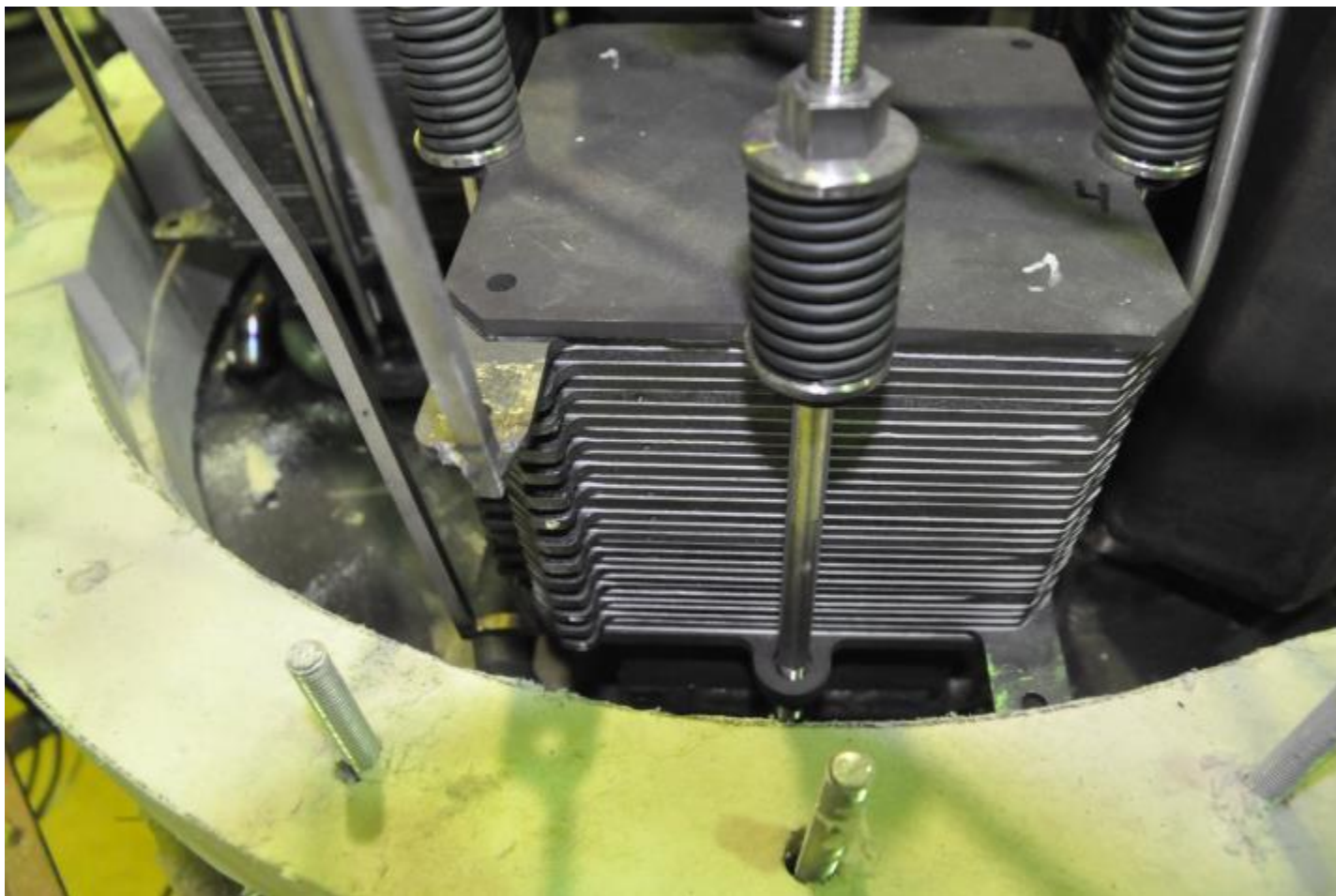
Батареи ТОТЭ мощностью 500 Вт



ЭЖД на маломасштабный экспериментальный образец энергоустановки мощностью 2000 Вт.



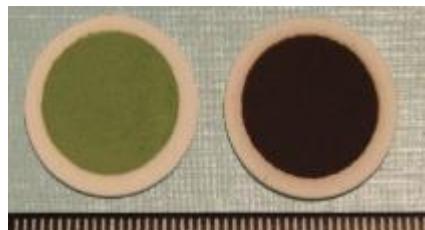
Экспериментальный образец ЭУ мощностью 2000 Вт



Макет ЭУ мощностью 2000 Вт



За 13 лет группой был пройден путь от поисковых исследований до разработки масштабируемой технологии ТОТЭ



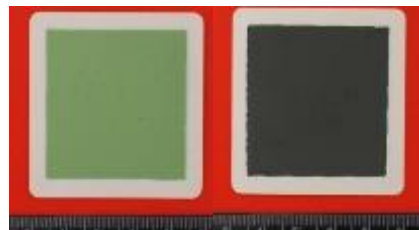
2003-2008

- Первый button cell
- Создан первый стенд для ТОТЭ
- Поиск новых электродных материалов



2012

- Стенд для МЭБ 50x50 мм
- Первые биполярные пластины



2014

- Электродные клеи
- Испытательный стенд до 100 Вт
- МЭБ 50x50 мм на эл-те 150 мкм



• 2016

- Создана батарея 500 Вт
- Испытания сборок на углеводородном топливе

- Технология защитных покрытий
- Ресурсные испытания 25 тыс. ч без деградации

2009-2011

- Группа компьютерного моделирования
- МЭБ 50x50 мм на электролите 250 мкм

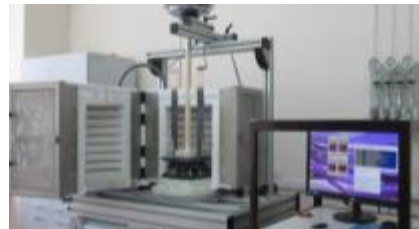
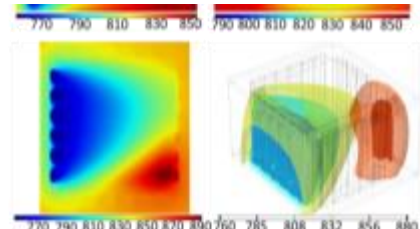
2013

- Создана батарея 50 Вт
- Испытательный стенд до 500 Вт
- МЭБ 100x100 мм

2015

- Доработка энергоустановки
- Разработка отраслевых решений
- Запуск пилотных проектов
- Мелкосерийное производство

2018 и далее



Научный коллектив

Средний возраст исследователей – участников проекта **35 лет**

Научные сотрудники:

- С.И. Бредихин д.ф.-м.н.
- Д.А. Агарков к.ф.-м.н.
- И.Н. Бурмистров к.ф.-м.н.
- Н.В. Вершинин к.т.н.
- О.А. Когтенкова к.ф.-м.н.
- В.А. Колотыгин к.х.н.
- Е.В. Коровкин к.ф.-м.н.
- Д.В. Матвеев к.ф.-м.н.
- В.В. Хартон к.х.н.
- Н.В. Деменева
- А.И. Иванов
- И.Е. Курицына
- Ю.С. Федотов

Инженерно-технический персонал

- И.А. Карпова – патентовед
- А.М. Хабибуллина – экономика

Аспиранты:

- Е.А. Степанова
- Д.В. Яловенко

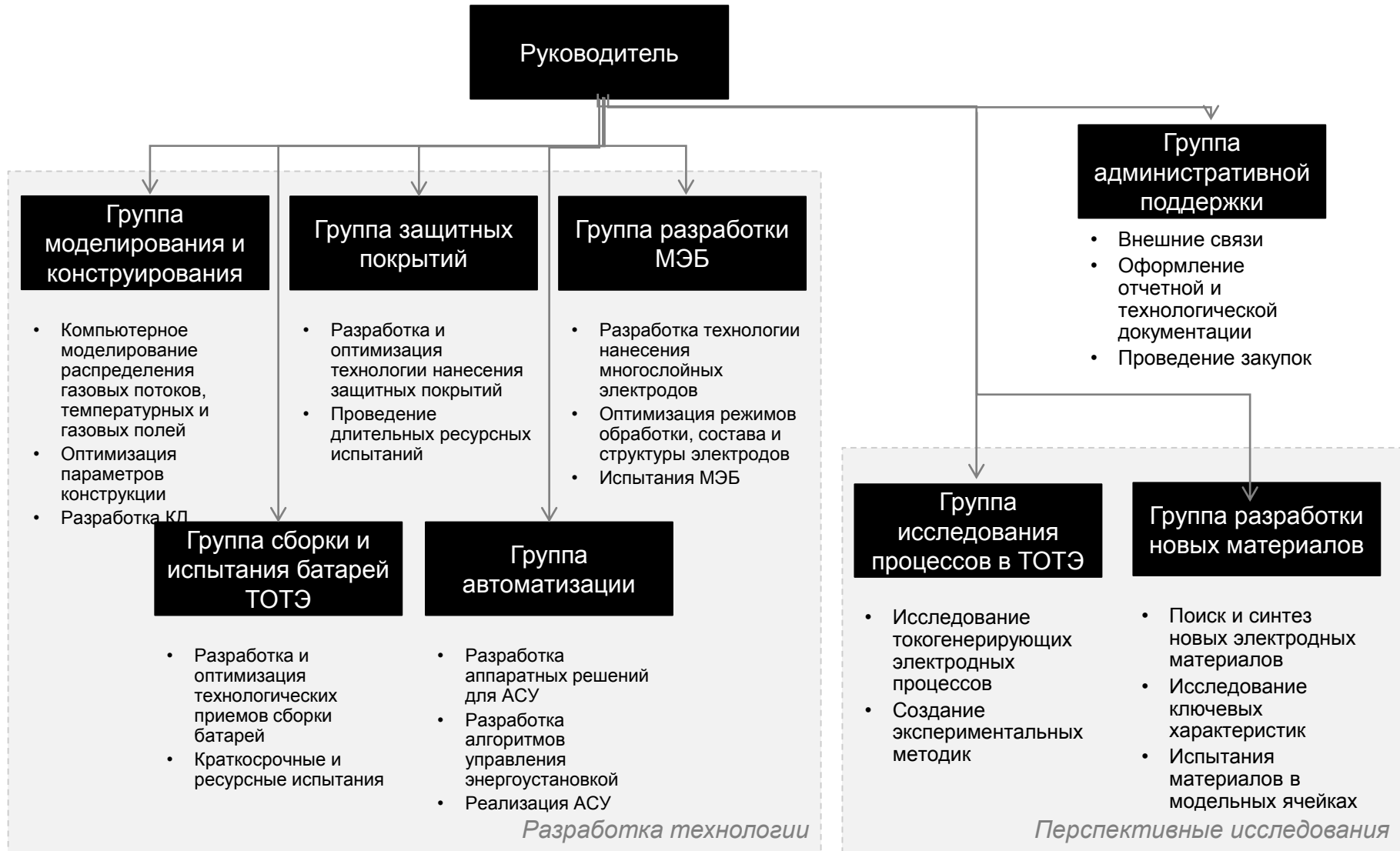
Студенты

- О.В. Пикалов МИСиС
- С.В. Кузнецов МИСиС
- Г.М. Елисеева ИФТТ РАН
- Н.Б. Кострецова ИФТТ РАН



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

На данный момент группа занимается как перспективными фундаментальными исследованиями, так и разработкой технологии создания энергоустановок



Подготовлена полная технологическая цепочка производства батареи



Разработка отечественного герметизирующего стекла

Разработка отечественной стали для ТОТЭ (аналог Croffer 22H)

Работы выполняются на базе компетенций:



Выстроена полная технологическая цепочка производства ЭУ



- Разработка конструкции
- Изготовление МЭБ
- Изготовление биполярных и концевых пластин
- Сборка батареи
- Испытания

- Разработка и изготовление:
- Топливного процессора
- Теплообменников
- Газовых горелок
- Газовой системы

- Разработка и изготовление компонентов системы автоматизации
- Разработка и оптимизация алгоритмов работы энергоустановки

- Интеграция и оптимизация режимов совместной работы компонентов энергоустановки
- Испытания и оптимизация ЭУ под нужды заказчика

Маркетинг и продвижение

Оптимизация технологических процессов

Работы выполняются на базе компетенций:



ИФТТ РАН



ЭЗАН
РФЯЦ-ВНИИЭФ



ИФТТ РАН, РФЯЦ-ВНИИЭФ

Лабораторная технология ТОТЭ позволит достичь стоимости 280 тыс. рублей за кВт, а промышленное производство – 150 тыс. рублей за 1 кВт батареи

Себестоимость батареи ТОТЭ, тыс руб/кВт

- Импортные материалы
- Высокая доля ручного труда
- Использование лабораторного маломасштабного оборудования
- Отсутствие оптимизации по материалам
- Высокая стоимость внешних работ из-за малого объема

- Оптимизация закупок материалов
- Увеличение масштабов
- Снижение доли брака
- Использование полупромышленного оборудования для части технологической цепочки

- Использование промышленного оборудования
- Закупка крупных партий материалов
- Локализация части комплектующих
- Экономия за счет полной загрузки линии производства пластин
- Частичная автоматизация процессов
- Снижение доли брака и потерь

