

ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА ТВЕРДООКСИДНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Сочугов Н.С.

- Базовые идеи концепции водородной энергетики
- Структура водородной энергетики
- Типы топливных элементов
- Основные проблемы ТЭ
- Примеры

Постулаты водородной энергетики

- Дальнейшее интенсивное развитие современной энергетики и транспорта ведет человечество к **крупномасштабному энергетическому и экологическому кризису.**
- **Сокращение запасов ископаемого топлива** принуждает развитые страны принимать усилия по поиску **альтернативных возобновляемых экологически чистых источников энергии.**
- Надежда на "мирный атом" пока не оправдывается, перспектива овладения термоядерной энергетикой и её использования в ближайшем будущем весьма призрачна.
- **Мир спасет водород** – практически неиссякаемый возобновляемый источник энергии.

- Работы по водородной энергетике во многих странах относятся к приоритетным направлениям социально-экономического развития.
- Ведется активный поиск путей перевода большинства энергоемких отраслей промышленности, включая транспорт, на водородное топливо и электрохимические генераторы на основе использования топливных элементов (ТЭ)
- Использование водорода в качестве основного энергоносителя приведет к созданию принципиально новой водородной экономики, станет научно-техническим прорывом, сравнимым по своим социально-экономическим последствиям с тем революционным воздействием на развитие цивилизации, которое оказали электричество, двигатель внутреннего сгорания, химия и нефтехимия, информатика и связь.

НАСТУПАЕТ ЭРА ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ
(ВОДОРОДНОЙ ЭКОНОМИКИ)

President's Hydrogen Fuel Initiative: A Clean and Secure Energy Future (2003 г.)

- **Почему водород и топливные элементы?**
- США импортируют 55 % потребляемой нефти, к 2025 г. эта цифра возрастет до 68%.
- Практически все автомобили США работают на бензине. Две трети импортируемой нефти используется для нужд транспорта.
- Водород обладает наибольшей энергией на единицу веса из всех топлив.
- Водород может производиться из местного сырья.
- Наилучший способ уменьшить зависимость от импорта нефти – расширение использования автомобилей с гибридными двигателями.

Глобальная эмиссия CO₂ (тн.) на душу населения

Rank	Nation	CO ₂	Rank	Nation	CO ₂	Rank	Nation	CO ₂
1	USA	19.1	6	UK	10.1	11	France	6.3
2	Russia	18.0	7	Japan	8.8	12	S. Korea	5.8
3	Australia	14.4	8	Poland	7.7	13	Mexico	3.6
4	Canada	13.9	9	Italy	7.1	14	China	2.1
5	Germany	12.2	10	S. Africa	7.1	15	India	0.8

Глобальная эмиссия CO₂ на единицу ВВП

Rank	Nation	CO ₂	Rank	Nation	CO ₂	Rank	Nation	CO ₂
1	Russia	7591	4	Canada	708	7	Italy	366
2	China	4015	5	UK	549	8	Japan	271
3	USA	740	6	Germany	477	9	<u>France</u>	255

Водородная энергетика это:

- крупномасштабное производство водорода из ископаемых и возобновляемых источников энергии;
- хранение водорода;
- транспортировка водорода;
- использование H_2 для получения энергии в промышленности, на транспорте, в быту;
- производство топливных элементов и энергоустановок на их основе;
- водородная безопасность.

Топливные элементы

- это гальванические ячейки, в которых вырабатывается электроэнергия за счет протекания окислительно-восстановительных превращений реагентов, непрерывно поступающих к электродам извне

Достоинства

- высокий КПД
- низкая токсичность выбросов
- бесшумность
- модульная конструкция

Недостатки

- стоимость
- еще раз стоимость!

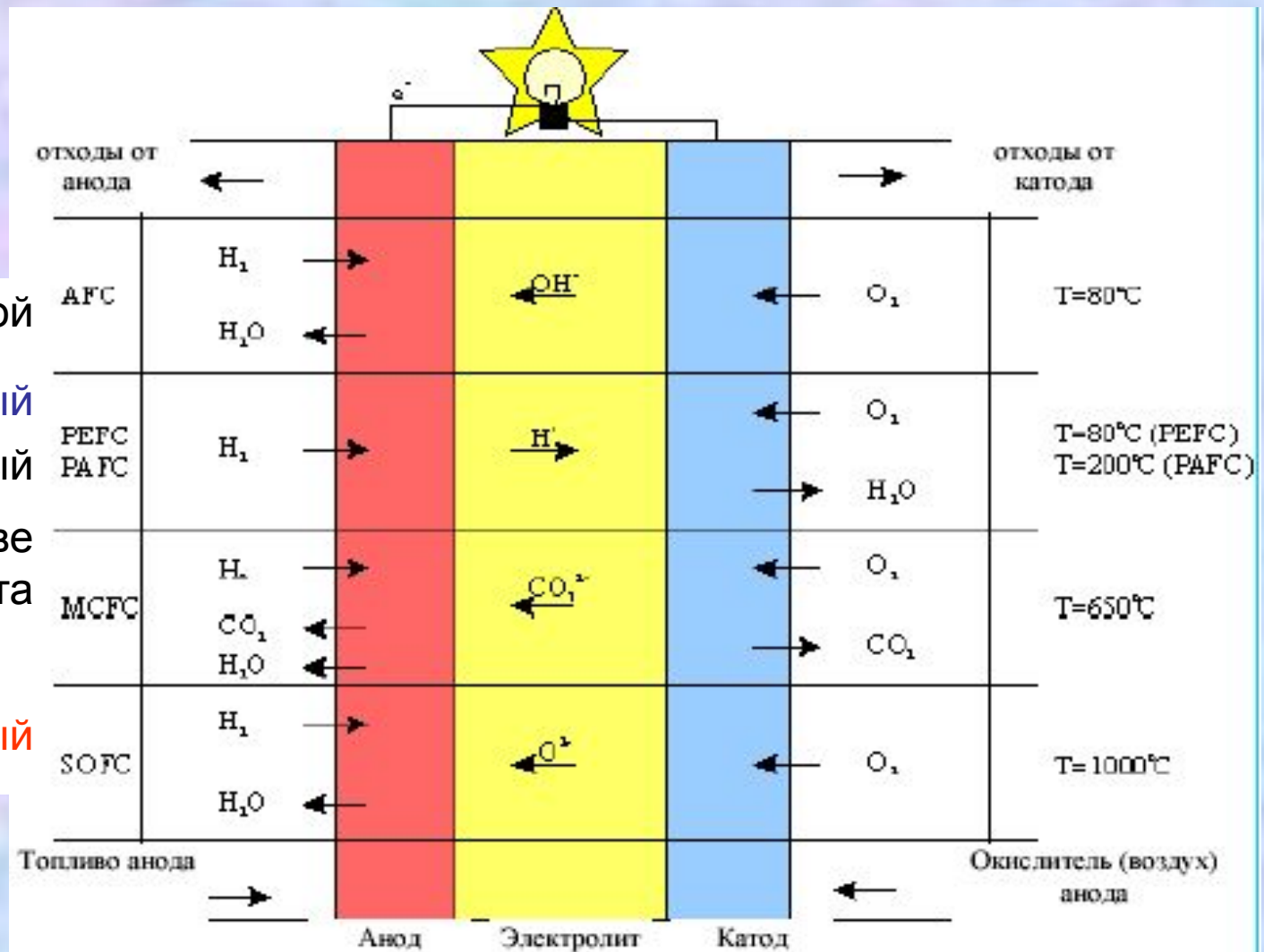
ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ



Исторический экскурс

- 1839 г (Гроув, Шонбейн), рождение ТЭ
- 1894 г. (Освальд), идея использования ТЭ в большой энергетике
- 50 – 60-е годы XX века, первое практическое применение ТЭ
 - PEMFC, ~1кВт (программа Gemini)
 - AFC, ~1кВт (программа Apollo)
- 70 - 80-е годы XX века
 - AFC, ~10 кВт (программа Shuttle)
 - AFC, ~20 кВт (программа Буран)
 - Электростанции на PAFC, ~ 100 кВт - 10 МВт (США, Япония)
- 90-е годы – по настоящее время
Разработка ТЭ для:
 - стационарной автономной энергетике, 1 кВт -10 МВт
 - автотранспорта, 25-50 кВт
 - портативных источников электроэнергии, <100 Вт

Типы топливных элементов



Щелочной

твердополимерный

кислотный

На расплаве

карбоната

твердооксидный

Электрохимические реакции в различных типах ТЭ

Общие сведения о принципах работы ТЭ

$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O + h$ — горение водорода,
где $h = 286$ кДж/моль — теплота горения,

Элементы с кислым электролитом

На отрицательном электроде $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$

На положительном электроде $O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$

(1)

Суммарный процесс $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

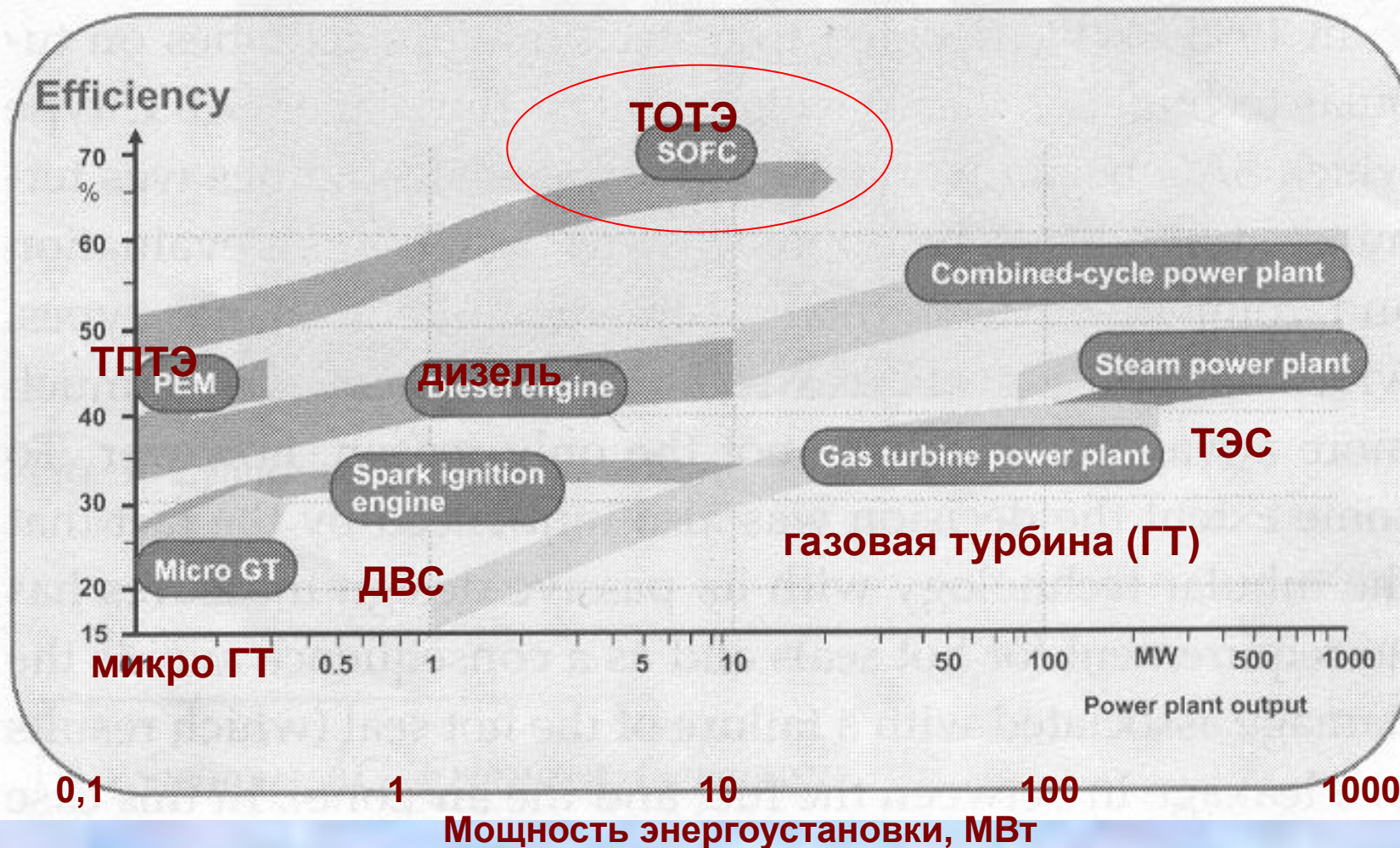
$U_e = \Delta G = 237$ кДж/моль — свободная энергия Гиббса

$E = \frac{\Delta G}{2F} = 1.23$ В — выходное напряжение

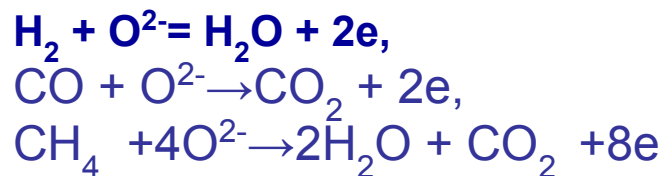
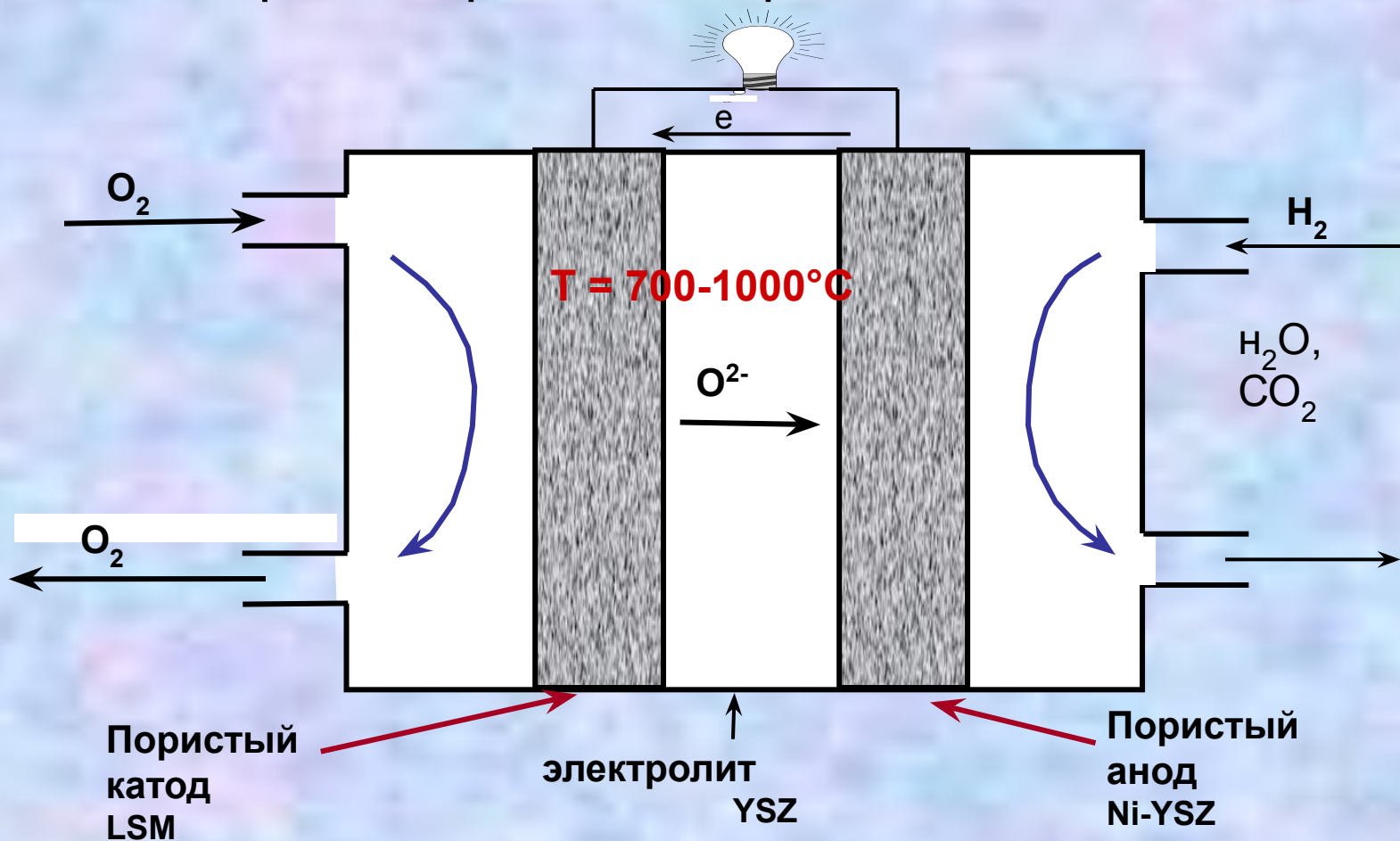
$F = N \cdot e = 6.022 \cdot 10^{23} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} = 96485$ Кл/моль

Кпд: $\eta = \frac{\Delta G}{h} = 83\%$

КПД различных энергоустановок



Принцип работы твердооксидного ТЭ

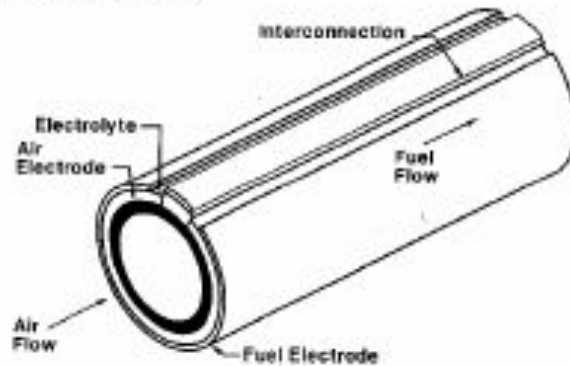


Чем привлекателен ТОТЭ?

- Высокий КПД преобразования в электрическую энергию
- Нетребовательность к топливу (водород, природный газ)
- Побочным продуктом является высокопотенциальное тепло
- В производстве не требуются драгоценные металлы
- Низкая эмиссия CO
- Потенциально высокое время жизни (40 – 80 тыс. часов)

Типы конструкций ТОТЭ

• TUBULAR



• FLAT PLATE

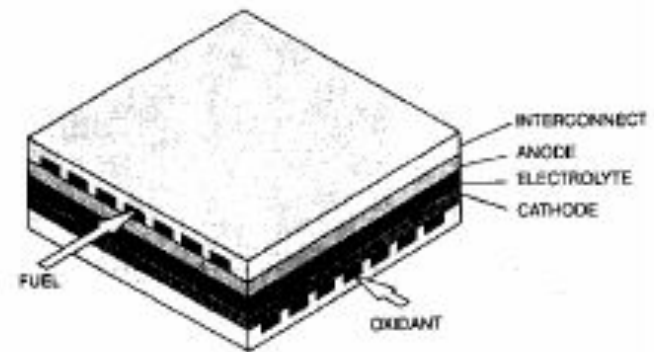
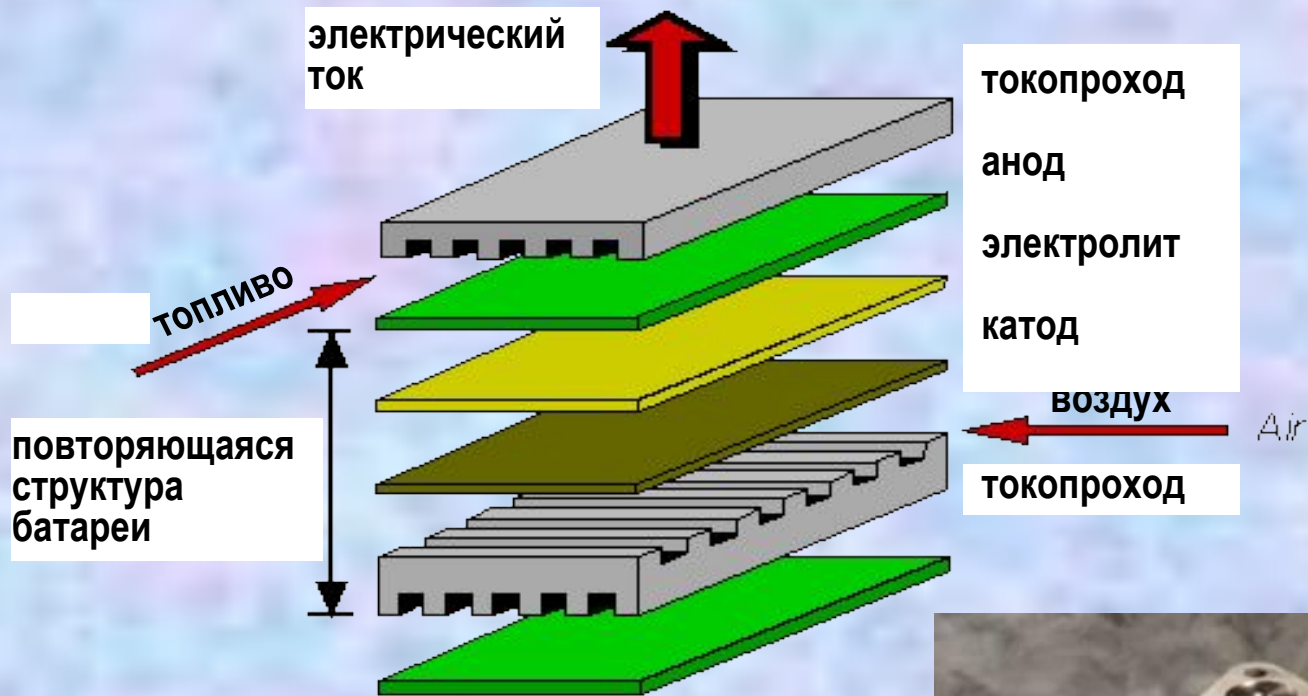


Figure 7-8 Tubular and Planar Cell Configurations

- Твердый газоплотный электролит
- Пористый анод
- Пористый катод
- Биполярная пластина (интерконнектор)
- Герметик

планарная



трубчатая

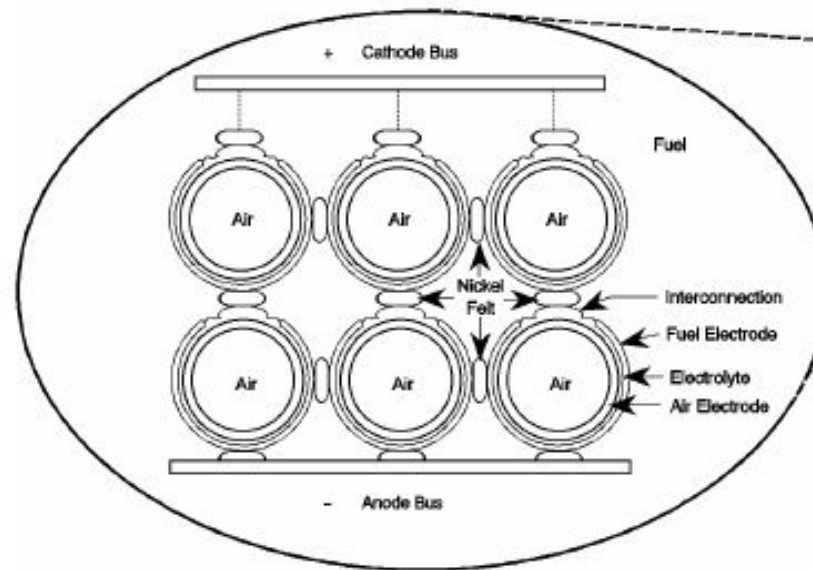
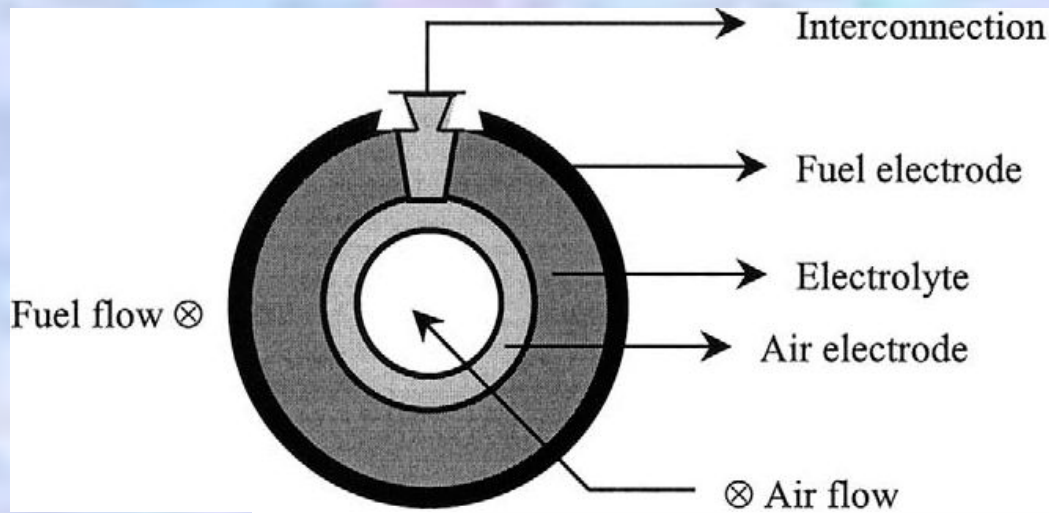


Figure 7-11 Cell-to-Cell Connections in a Tubular SOFC (25)

Материалы для ТОТЭ и требования к ним

- Высокая стабильность (химическая, фазовая, морфологическая, геометрическая)
- Химическая совместимость с другими компонентами
- Близость КТР всех частей ТОТЭ
- Технологичность
- Низкая стоимость

Электролит

- YSZ, $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$.

Анод

- NiO/YSZ керамика с открытой пористостью 20 – 40%

Катод

- LaSrMnO₃ (LSM) керамика с открытой пористостью 20 – 40%

•Что сдерживает широкое применение ТОТЭ?

- низкая реально достигаемая плотность мощности (250 – 300 мВт/см²),
- высокие рабочие температуры,
- термическая нестабильность отдельных узлов топливного элемента и малая механическая прочность конструкции в целом, приводящие к снижению срока службы ТОТЭ,
- высокая удельная стоимость, определяемая в основном технологическими расходами.

Основные усилия:

- снижение рабочей температуры топливного элемента до 700 – 750 С
- уменьшение толщины функциональных слоев топливной ячейки (электроды, электролит) с целью снижения омических потерь,
- управление пористостью электродов и структурой переходных слоев на границах раздела электрод – электролит для уменьшения поляризационных потерь,
- увеличение коррозионной стойкости узлов топливного элемента
- поиск путей снижения внутренних напряжений, возникающих в отдельных слоях топливной ячейки из-за разницы температурных коэффициентов расширения.

Почему электролит хочется сделать тонким?

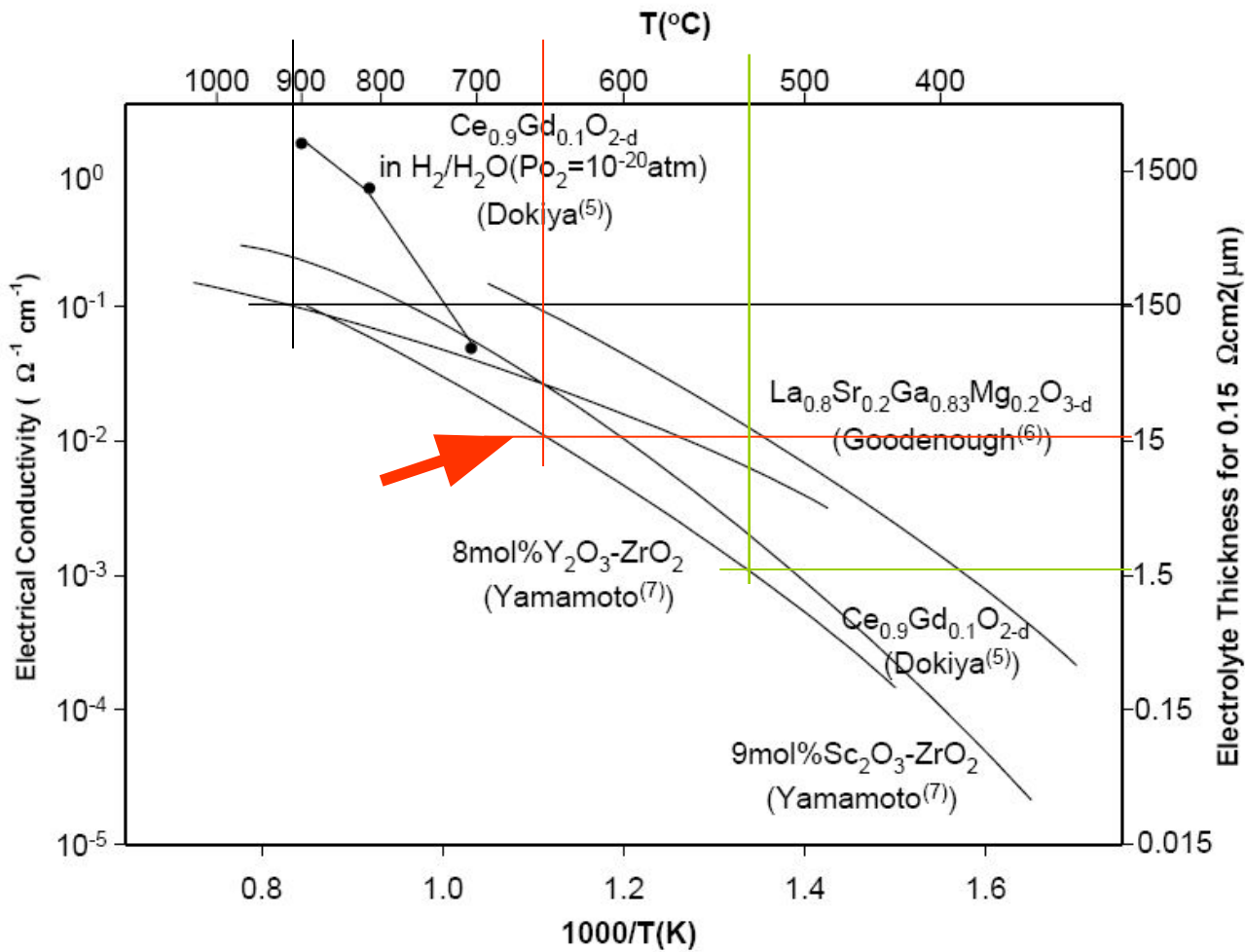
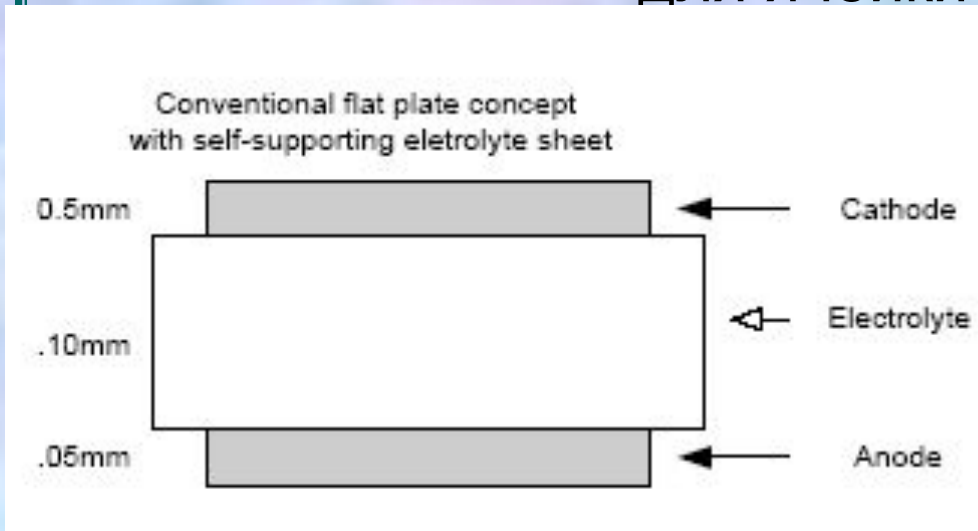


Figure 7-3 Electrolyte Conductivity as a Function of Temperature

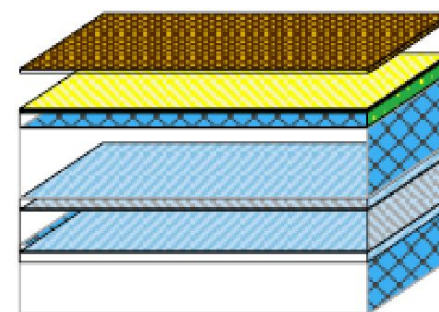
Что может являться несущей механической основой для ячейки ТЭ ?



Electrolyte supported SOFC

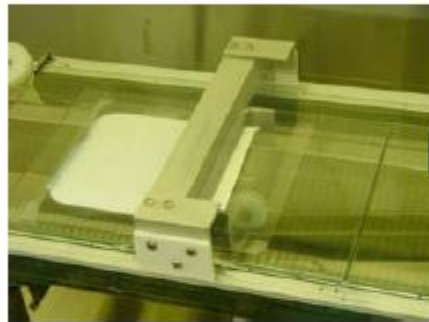


Anode-supported SOFC

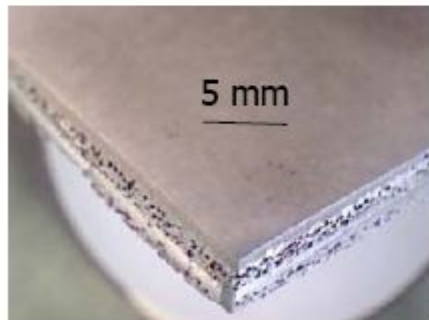


Metallic Bipolar Plate Supported SOFC

TuffCell design and fabrication procedure address SOFC shortcomings



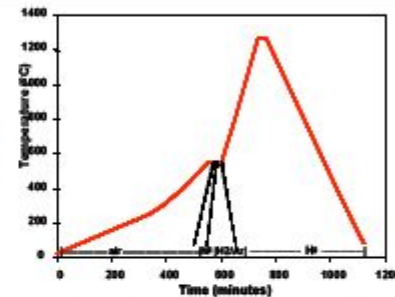
Tape cast cell layers
(w/o cathode)



Slurry-coat cathode to
laminate and sinter *in situ*



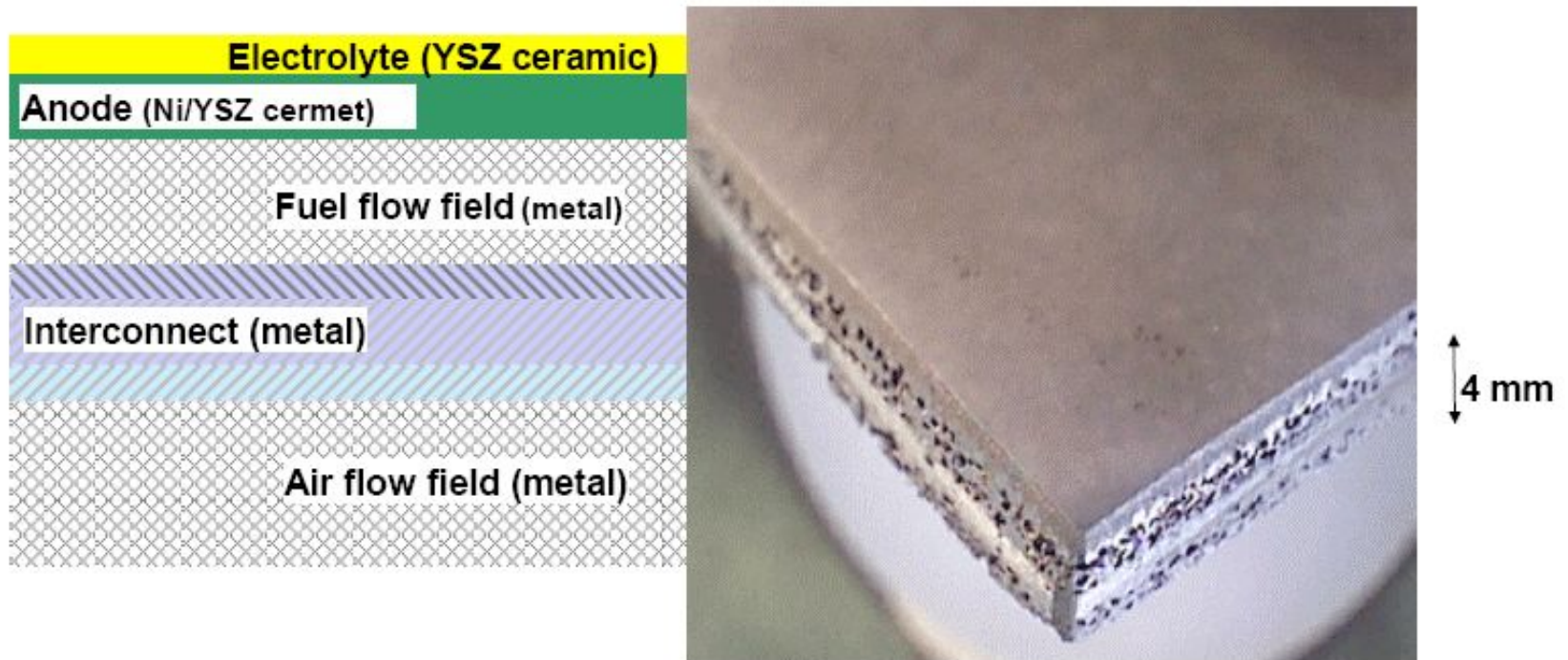
Laminate tapes together



Sinter laminate in one high-temperature procedure

- Thin layers of expensive ceramic materials
- Brittle ceramic components are bonded to tough metallic layers
- Single programmed high temperature process
- Single electrical contact plane between stack units

Metallic Bipolar-Plate-Supported SOFC Design (TuffCell)



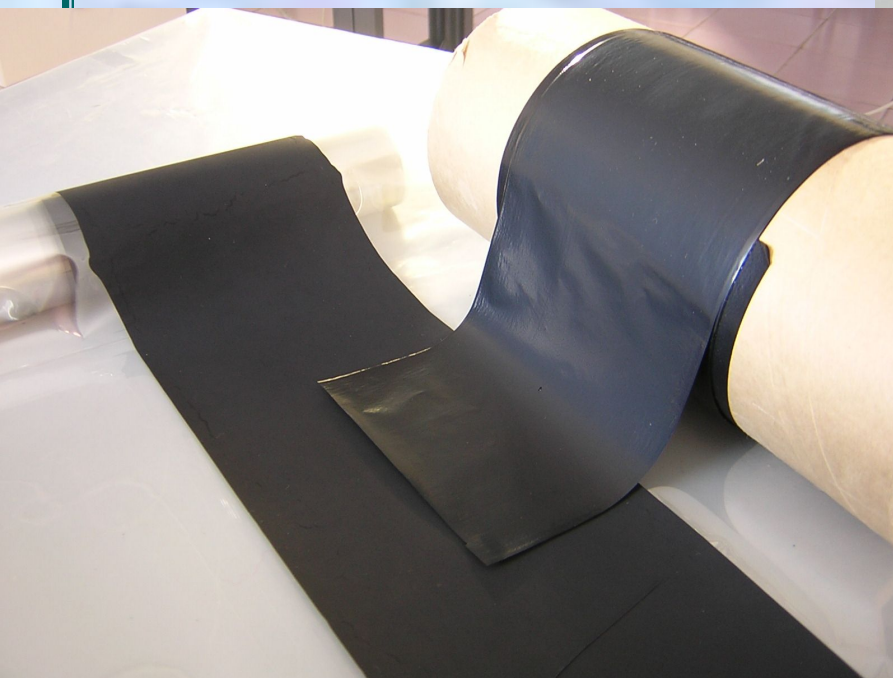
Essential stack elements integrated into a multilayer composite

Получение тонких пленок методом шликерного литья (институт электрофизики)



- Толщина 10-50 мкм; Ширина 85-200 мм;
- Отн. плотность по порошку 8.5YSZ – 33 – 50%;

Пленки из порошка LSM



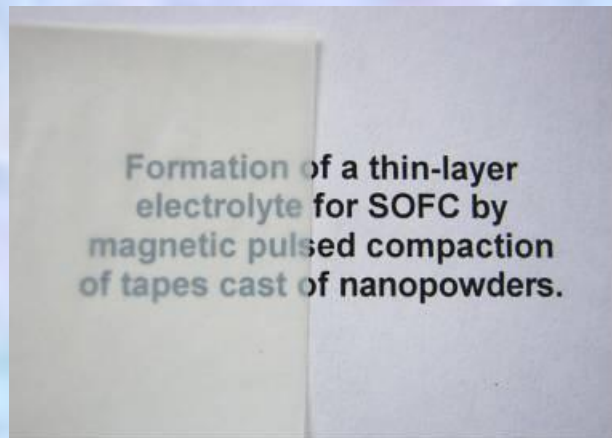
Пленка из порошка YSZ



ПРИНЦИП ФОРМИРОВАНИЯ ТРУБОК методом магнитно – импульсного прессования (Институт электрофизики УрО РАН)



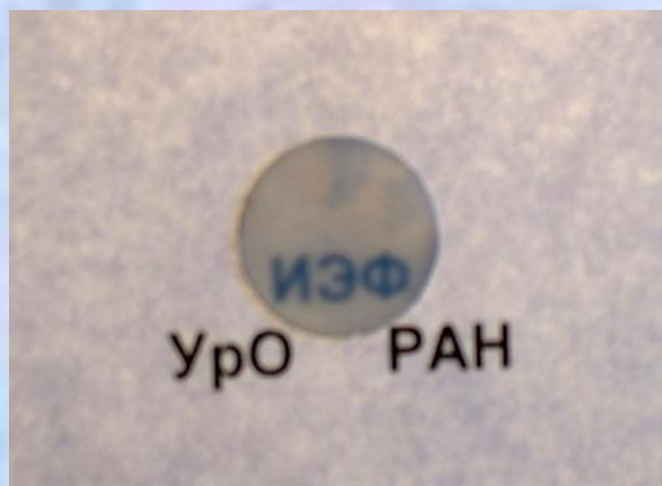
Пленка из нанопорошка YSZ и керамика из этой пленки



«Сырая» пленка



Керамические трубки радиальное МИП



Керамика одноосное МИП (140мкм)

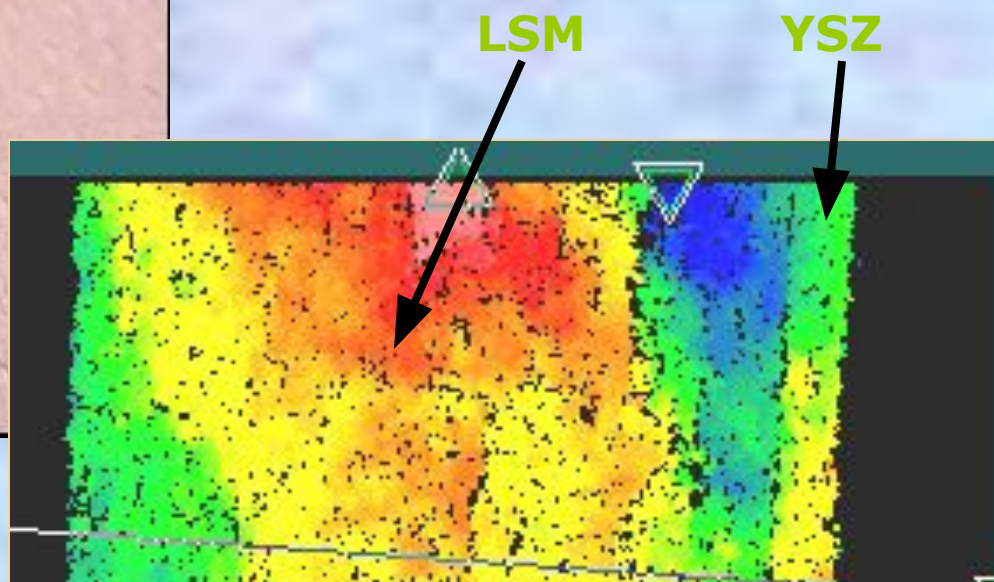


Толщина стенки 80-140 мкм

НЕСУЩИЙ LSM С ЭЛЕКТРОЛИТОМ YSZ



$d=10-12\text{мкм}$



Цели и перспективы

Desired performance targets and stretch goals for SOFC systems [24]

Parameter	Target	Stretch goal	Notes
Capital cost, installed (\$/kW)	800	400	2005–2010 at 50,000 units/year
Power degradation	<1% per 1000 hr	<0.5% per 1000 hr	For year 2005-2010
Power density (mW/cm ²)	300	500	>4 cell stack and >25 cm ² electrode

Стоимость материалов для изготовления ТОТЭ на 1 кВт

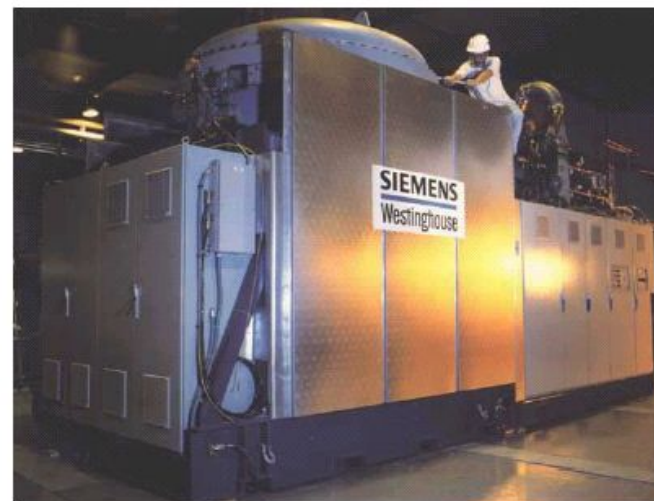
Компонент	материал	Цена за 1 кг, \$	Цена на 1 кВт
Электролит	YSZ	10	0.12
Анод	Ni+YSZ	15	20.5
Катод	LSM	25	1.5
Интерконнект	сплав	15	3
всего			25.12

Проблема цены – в технологии, а не в материалах



250kW Alstom Ballard Fuel Cell Power Plant, installed with Bewag AG in Berlin, Germany. Source: Ballard

250 кВт установка на ТПТЭ фирмы Алстом Баллард, установленная Беваг АГ в Берлине, Германия



Siemens Westinghouse 220kW SOFC/Gas Turbine hybrid power plant, the first of its kind in the world. Source: Siemens Westinghouse

220 кВт гибридная установка ТОТЭ/газовая турбина фирмы Сименс-Вестингхаус – первая в мире в своем классе



Toyota Highlander

Партия из 20 машин передана в лизинг нескольким государственным, научным учреждением, а также энергетическим компаниям

В 2003 г. 30 автобусов Mercedes-Benz Citaro поставлены в 10 европейских городов (Амстердам, Барселона, Гамбург, Лондон, Люксембург, Мадрид, Порто, Рейкьявик, Стокгольм и Штутгарт), проводятся драйв-тесты



© photo: PIZ Marine / Dörendahl

Подводная лодка U 31 с ТЭ, Howaldtswerke-Deutsche Werft AG

Проведены морские испытания июль 2003-март 2004

в России

Демонстрации:

УЭХК: 16 кВт ЭХГ «Фотон»
на основе ЩТЭ

ОАО «СКБК»:

5 кВт ЭХГ на основе ТПТЭ



ОАО «Автоваз»
в кооперации с УЭХК и РКК «Энергия» :
«АНТЭЛ-1»



ИВТЭ и РФЯЦ-ВНИИТФ:
1 кВт ЭХГ на основе ТОТЭ