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 импортрируют 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 CO_2 (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 CO_2 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	France	255

Водородная энергетика это:

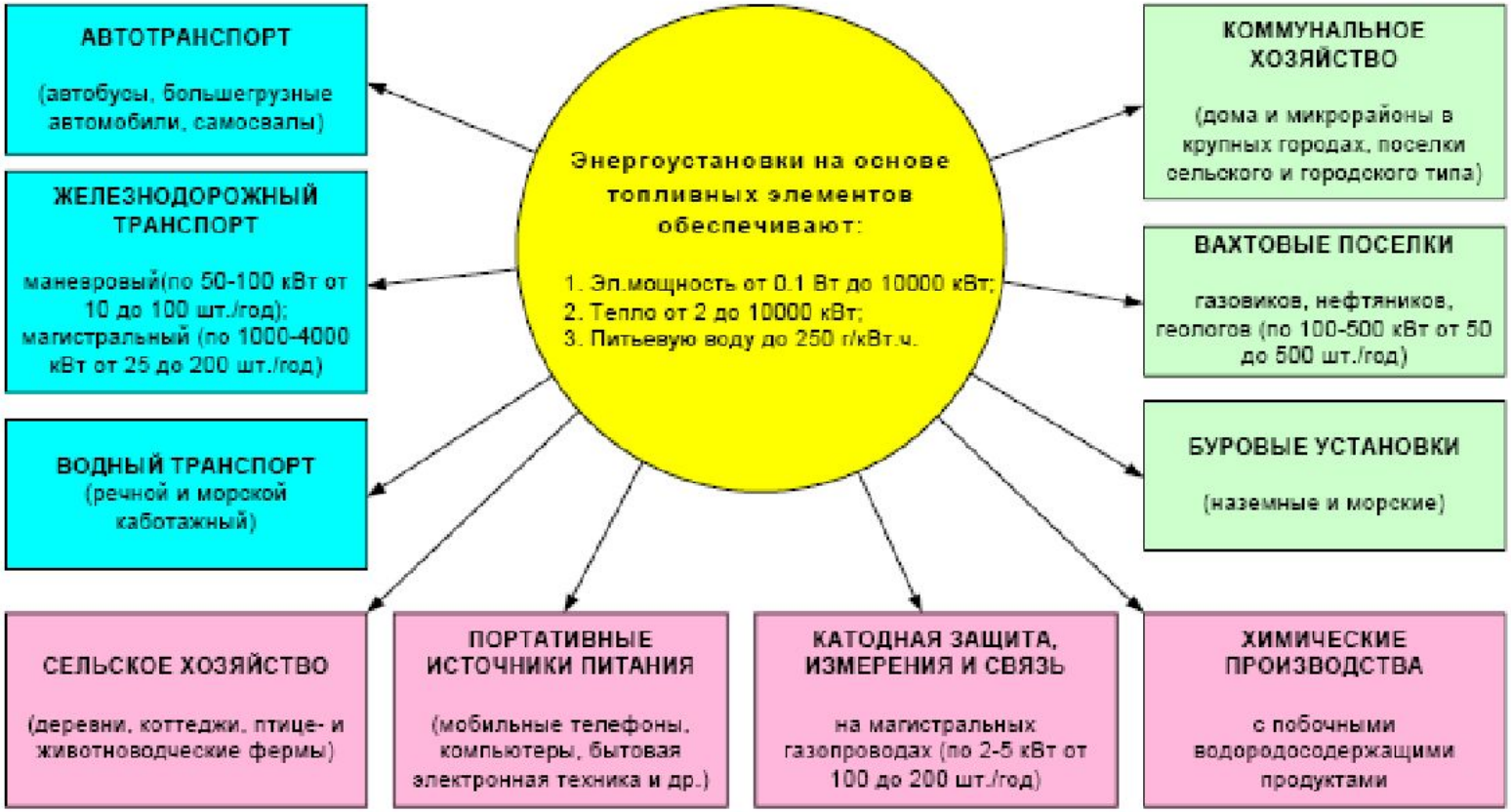
- крупномасштабное производство водорода из ископаемых и возобновляемых источников энергии;
- хранение водорода;
- транспортировка водорода;
- использование H_2 для получения энергии в промышленности, на транспорте, в быту;
- производство топливных элементов и энергоустановок на их основе;
- водородная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

Топливные элементы

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

Достоинства	Недостатки
- высокий КПД	- стоимость
- низкая токсичность выбросов	- еще раз стоимость!
- бесшумность	
- модульная конструкция	

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 энергетики, 1 кВт -10 МВт
  - автотранспорта, 25-50 кВт
  - портативных источников электроэнергии, <100 Вт

ИК СО РАН

Типы топливных элементов

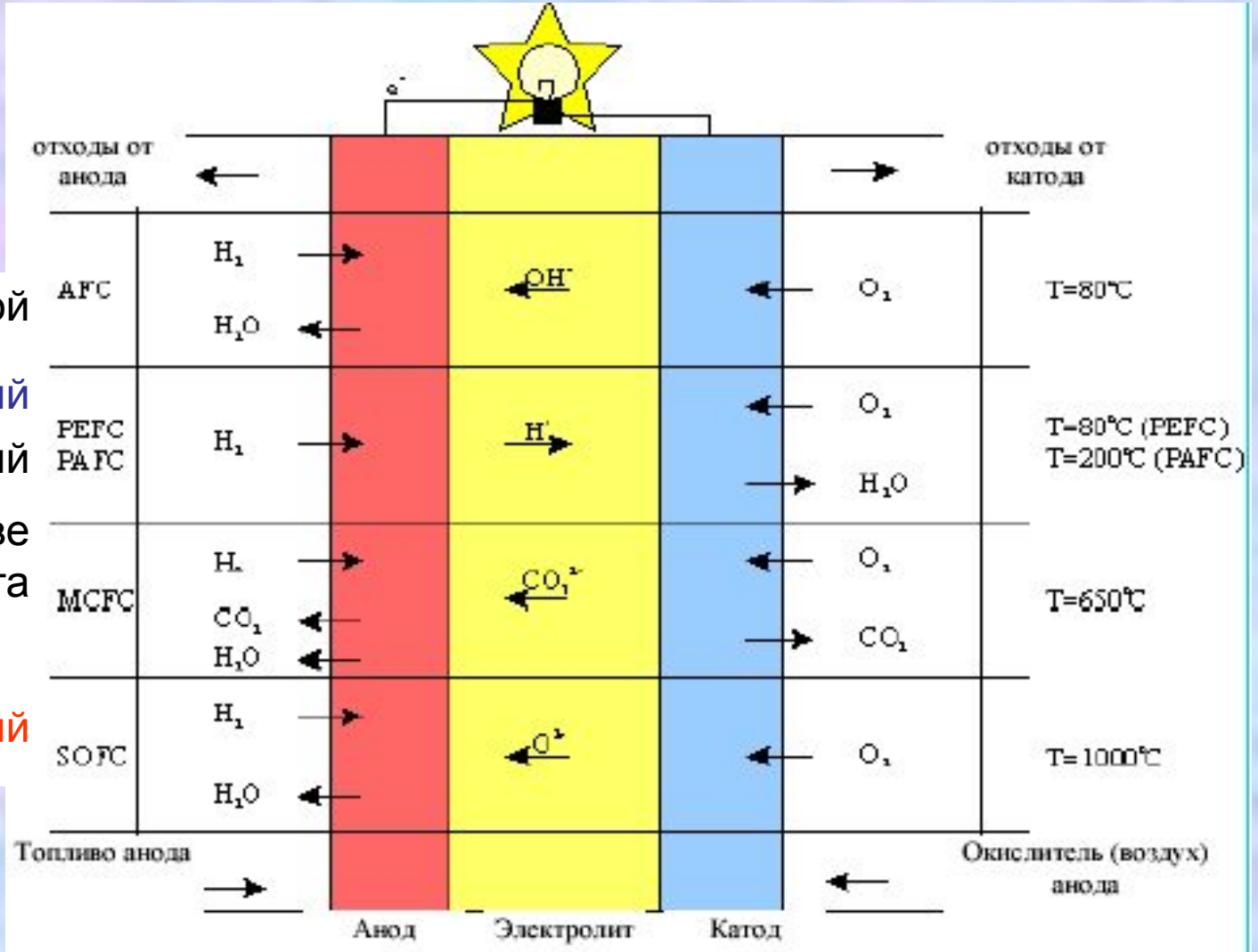
Щелочной

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 $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

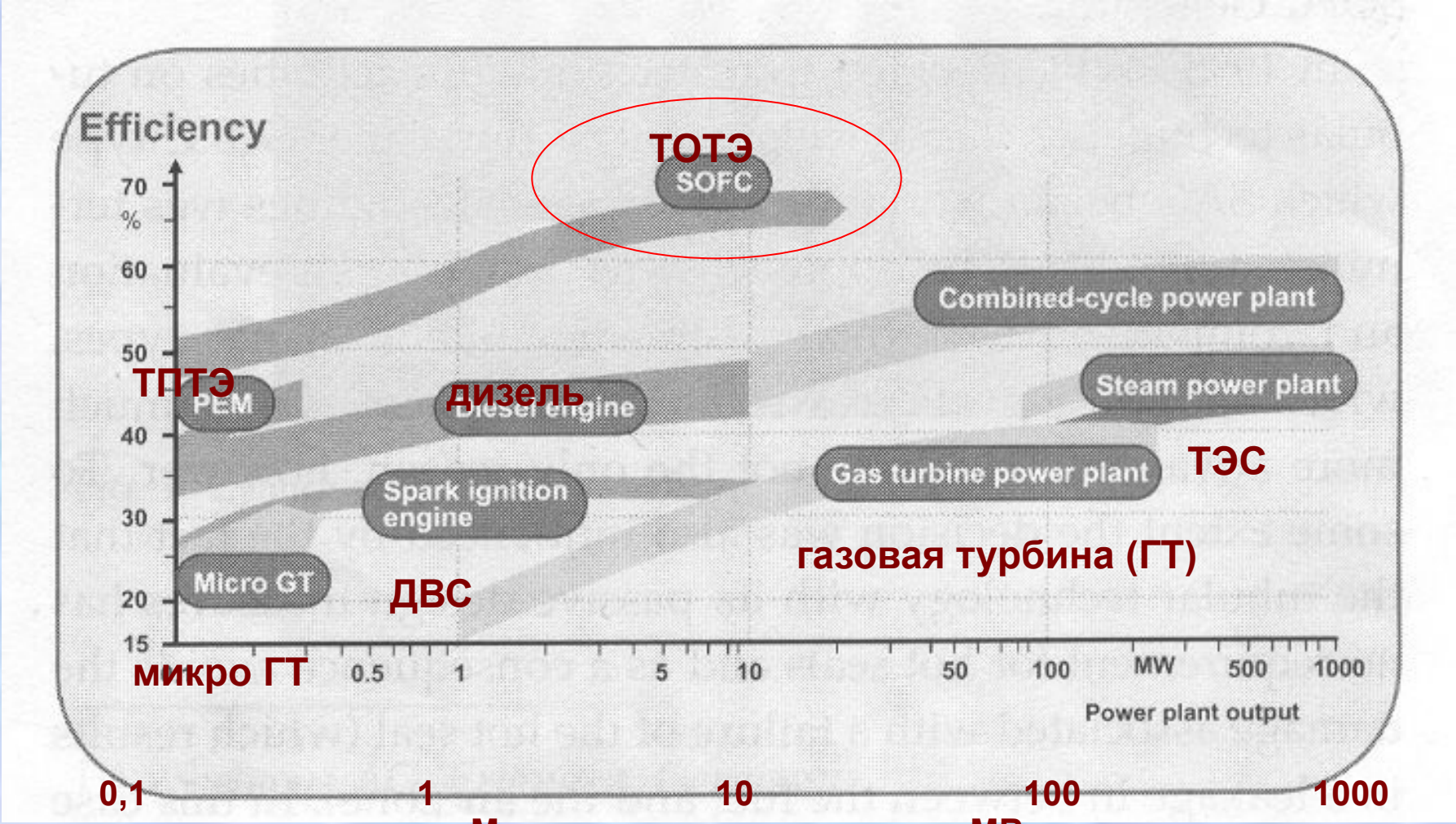
$U_e = \Delta G = 237$ кДж/моль — свободная энергия Гиббса

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

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

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

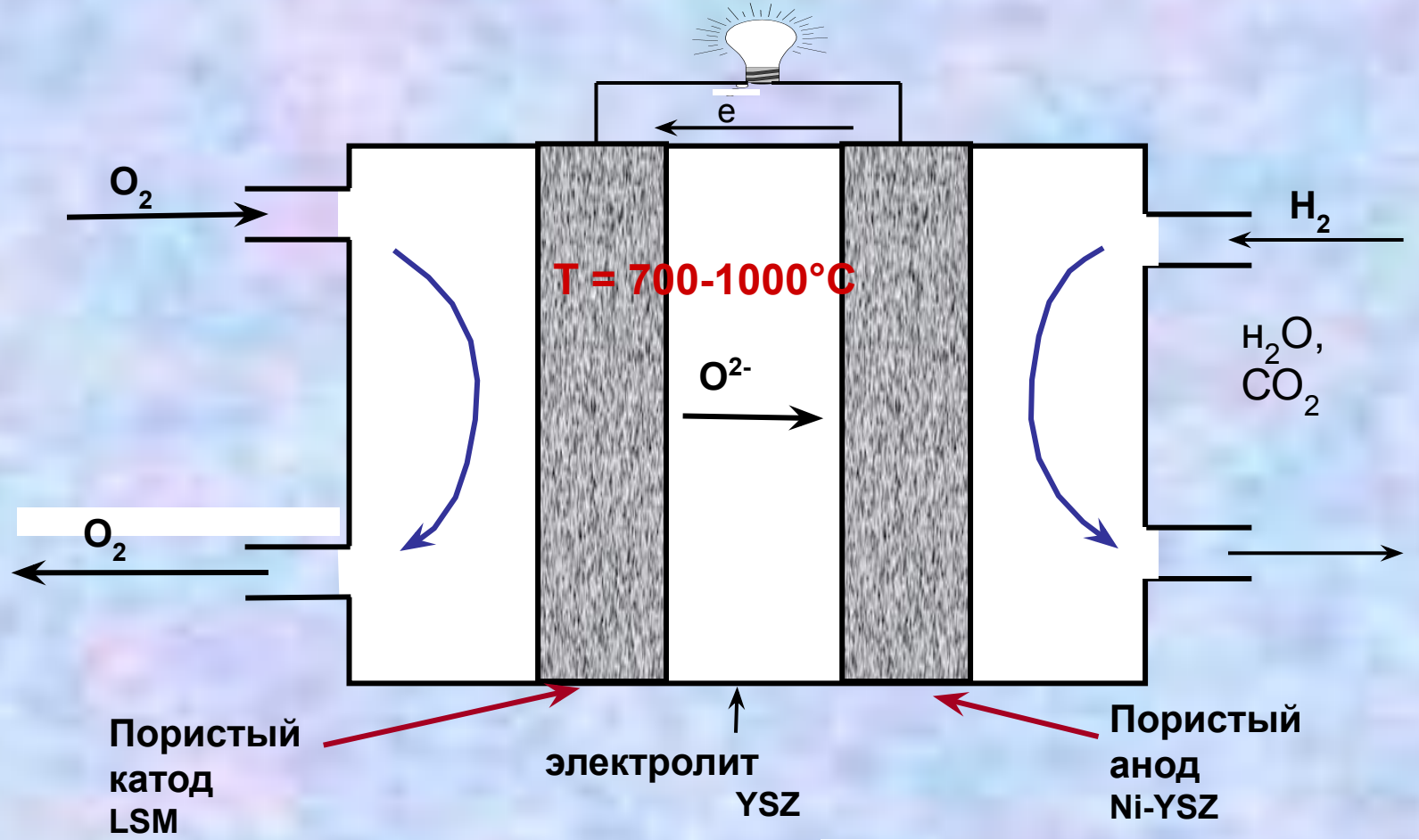
КПД различных энергоустановок



Мощность энергоустановки, МВт

Fuel Cells 1 (2001) 80

Принцип работы твердооксидного ТЭ



$0.5O_2 + 2e = O^{2-}$

$H_2 + O^{2-} = H_2O + 2e$,

$CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e$,

$CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e$

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 СО
- Потенциально высокое время жизни (40 – 80 тыс. часов)

Типы конструкций ТОТЭ

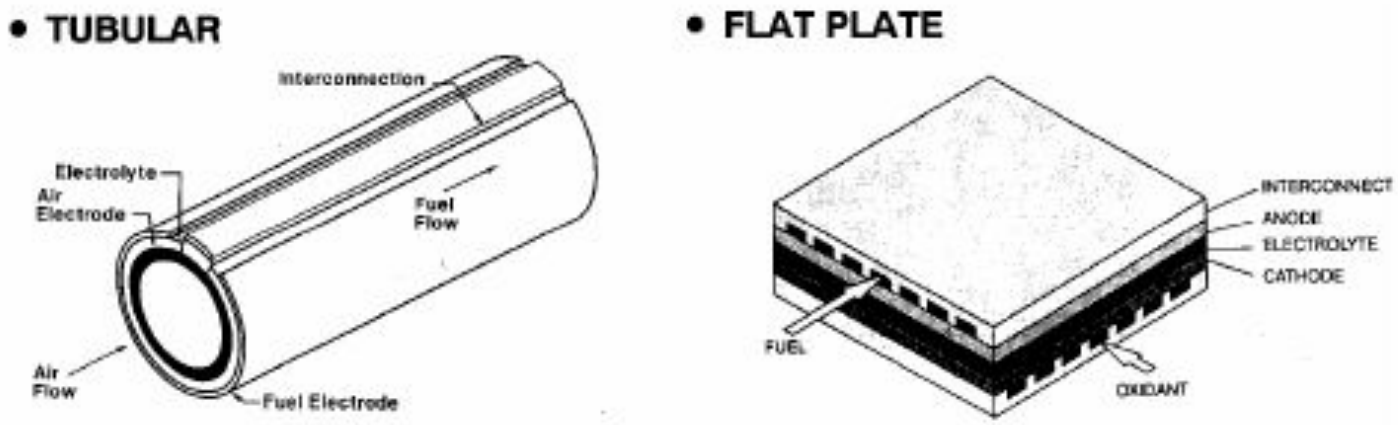
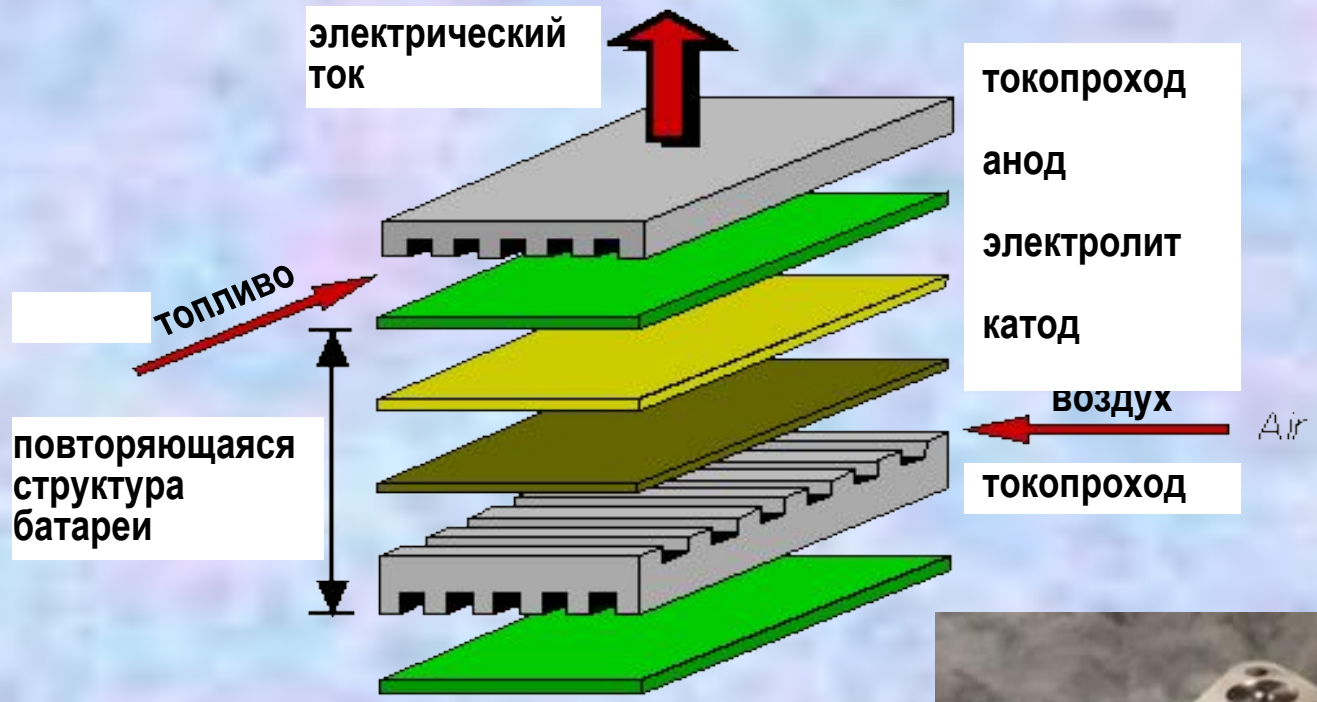
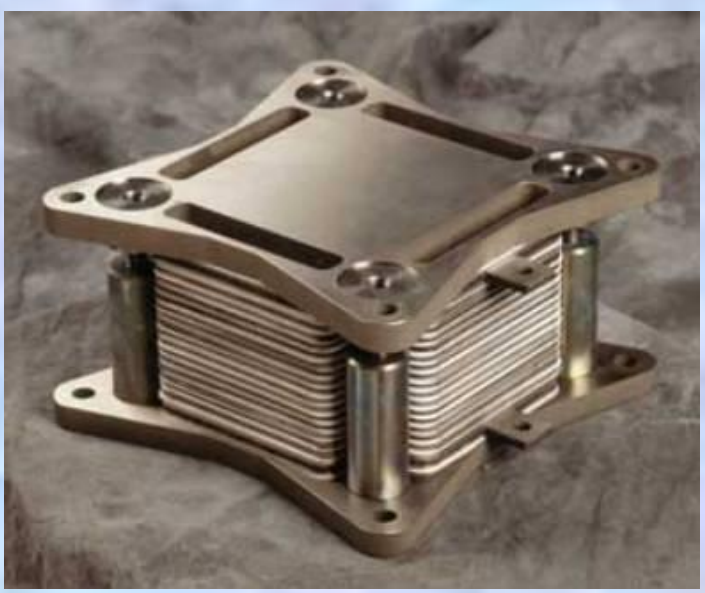


Figure 7-8 Tubular and Planar Cell Configurations

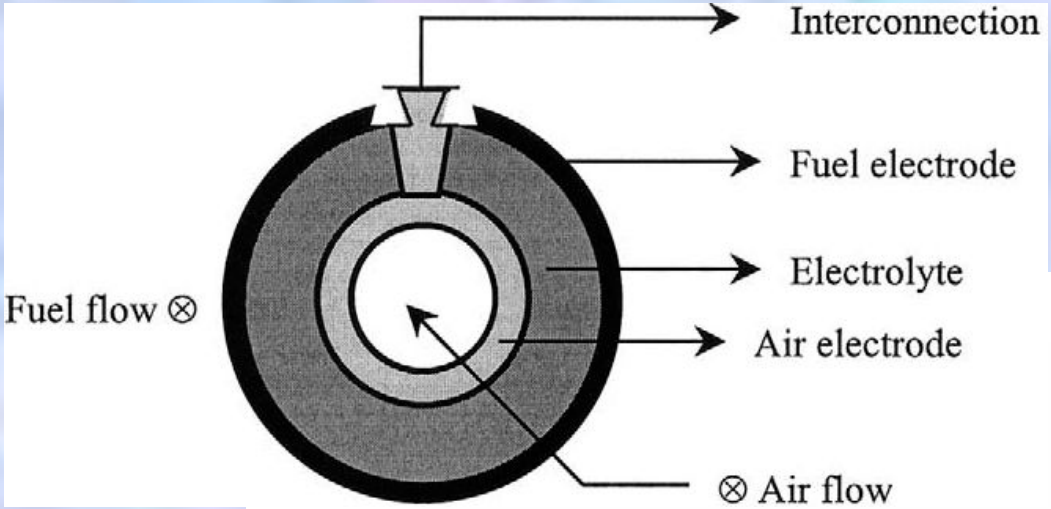
- Твердый газоплотный электролит
- Пористый анод
- Пористый катод
- Биполярная пластина (интерконнектор
- Герметик

планарная


электрический ток
токопроход
анод
электролит
катод
топливо
воздух
Air
повторяющаяся структура батареи
токопроход



трубчатая



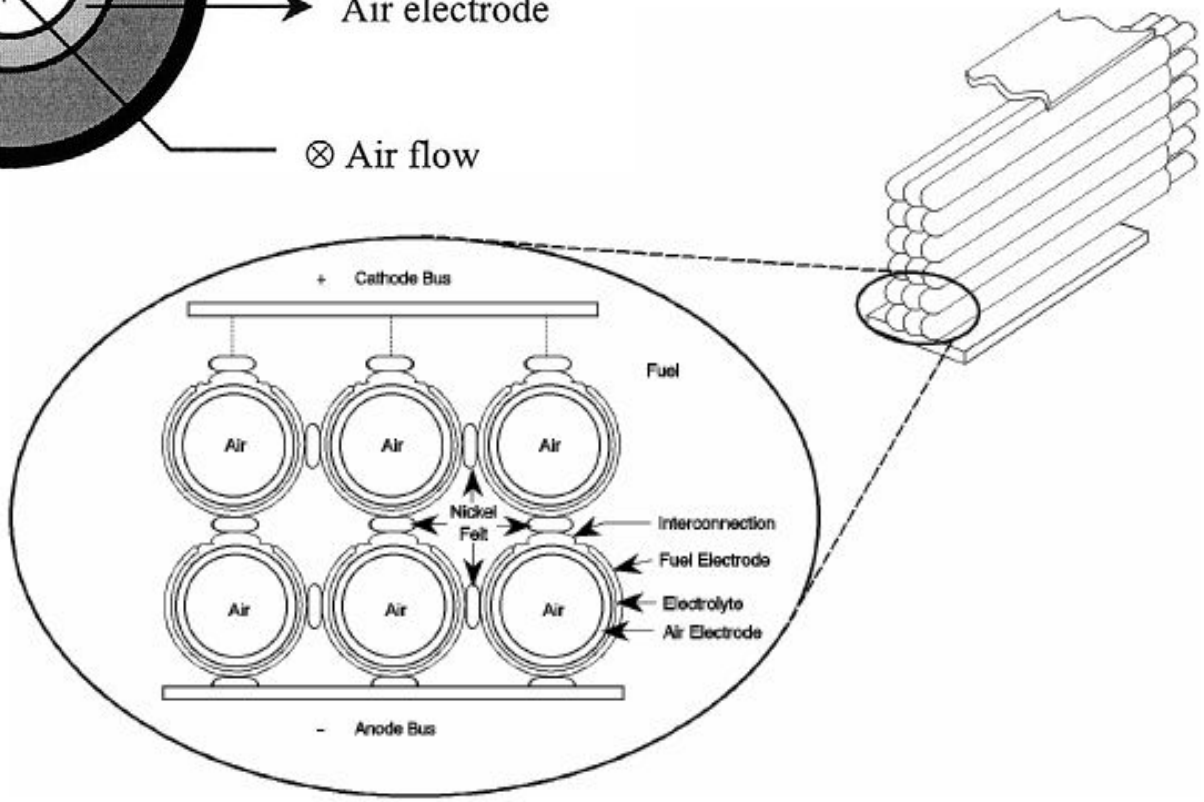


Figure 7-11 Cell-to-Cell Connections in a Tubular SOFC (25)

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, $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$.).

Анод

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

Катод

- $LaSrMnO_3$ (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?

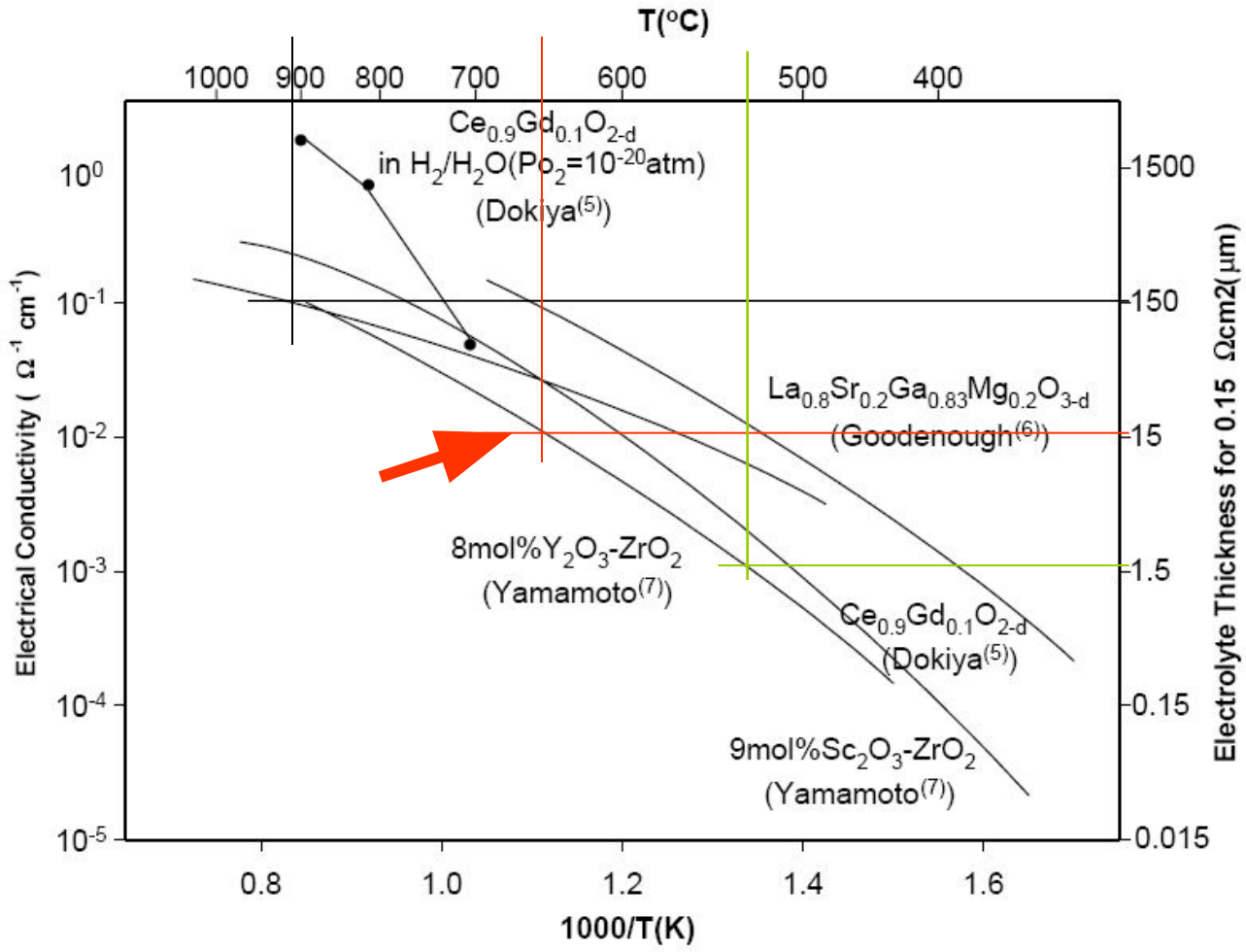
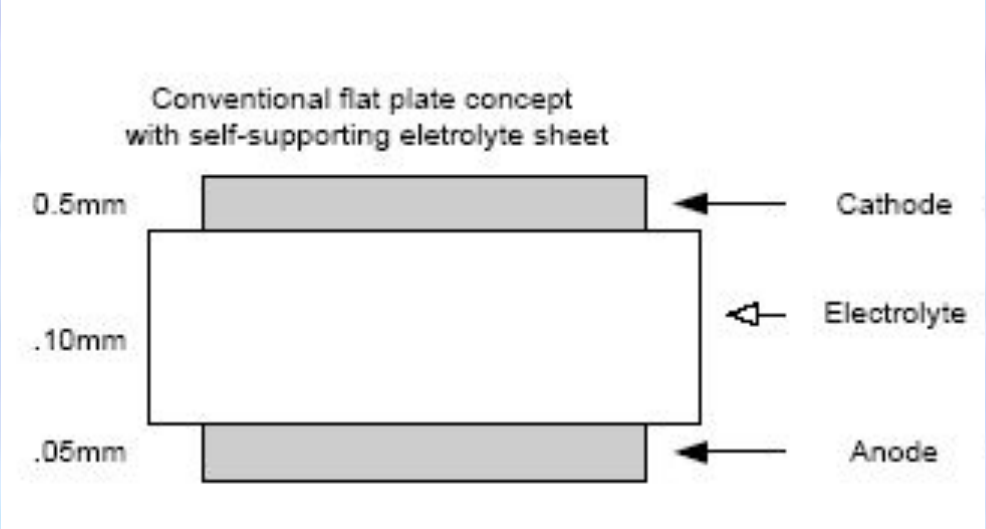
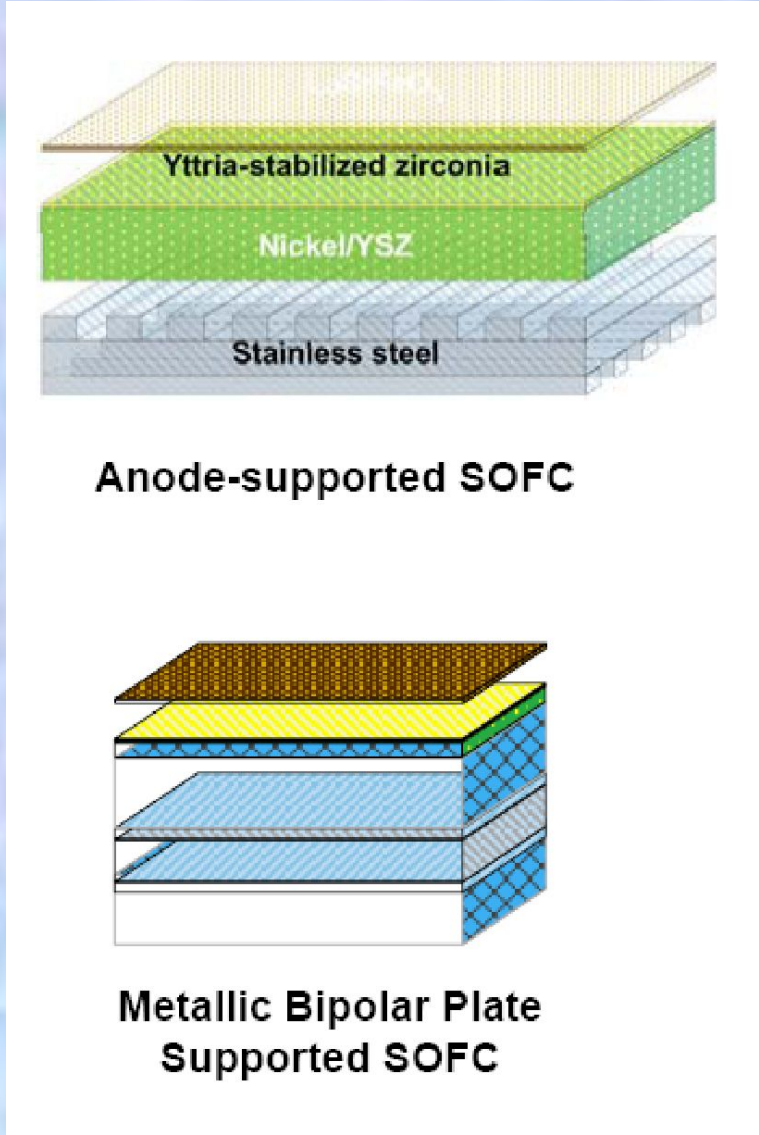


Figure 7-3 Electrolyte Conductivity as a Function of Temperature

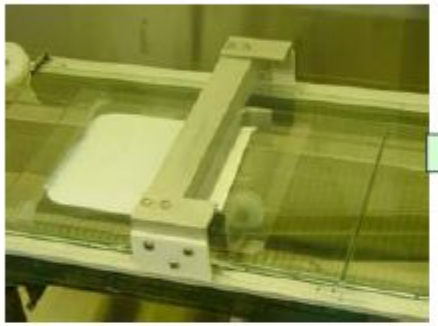
Что может являться несущей механической основой для ячейки ТЭ ?



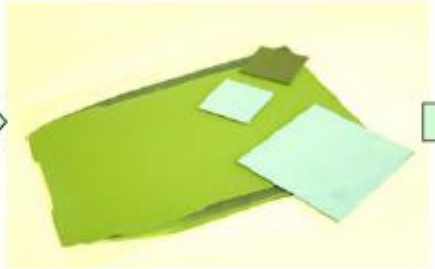
Electrolyte supported SOFC



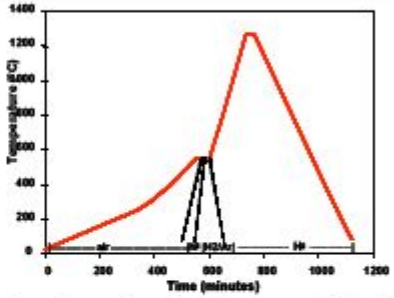
TuffCell design and fabrication procedure address SOFC shortcomings



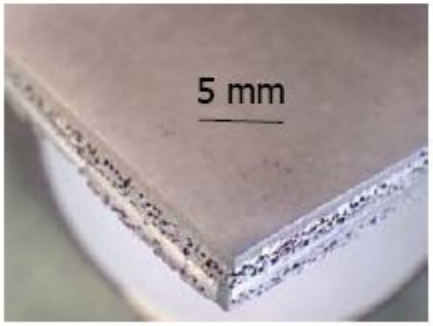
Tape cast cell layers (w/o cathode)



Laminate tapes together



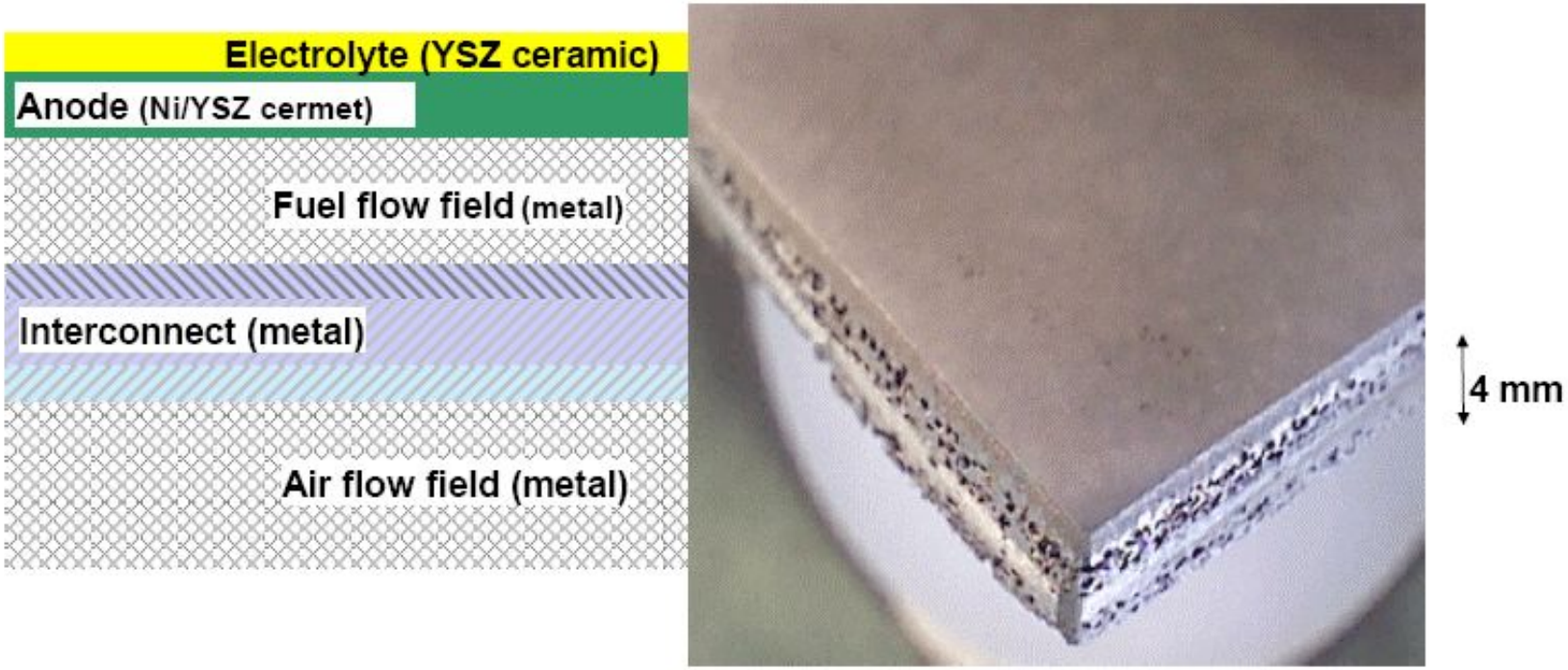
Sinter laminate in one high-temperature procedure



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

- 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)

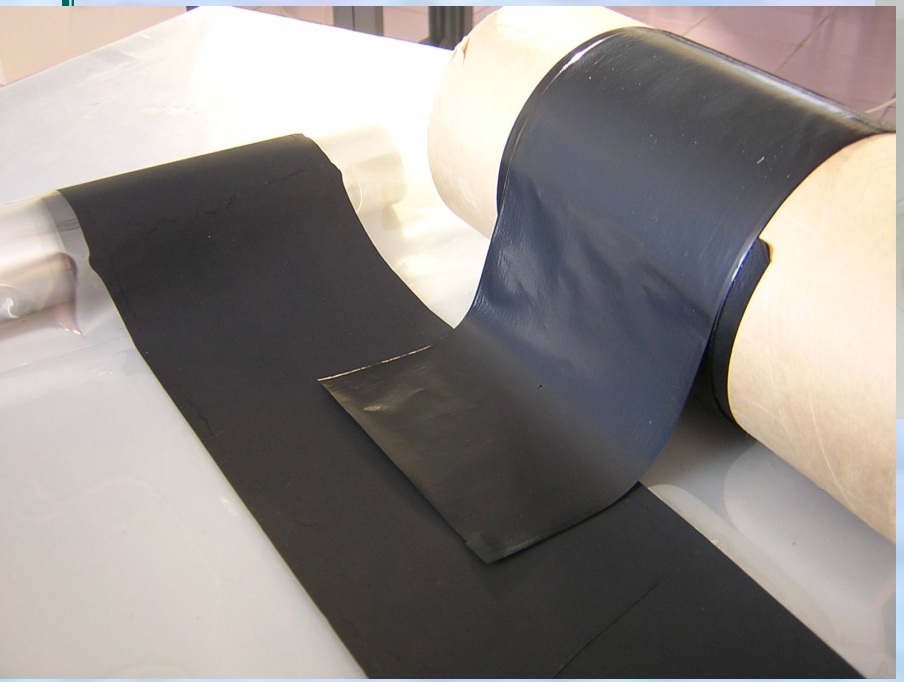


Essential stack elements integrated into a multilayer composite

Получение тонких пленок методом шликерного литья (институт электрофизики)

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

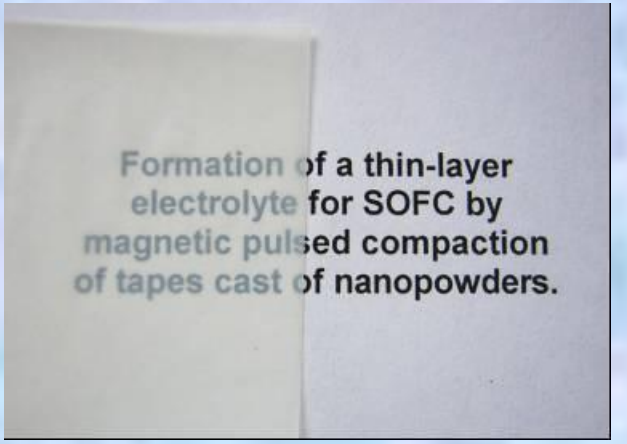
Пленки из порошка LSM



Пленка из порошка YSZ

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

Пленка из нанопорошка YSZ и керамика из этой пленки



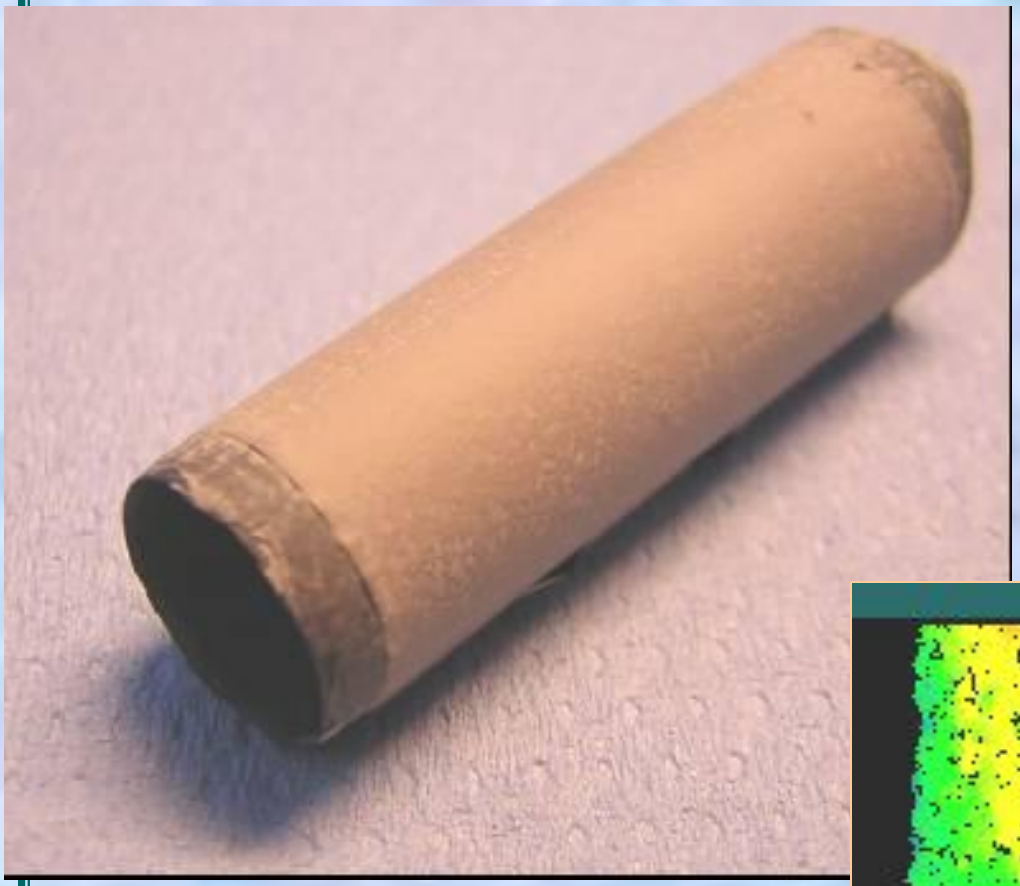
«Сырая» пленка

Керамические трубки радиальное МИП

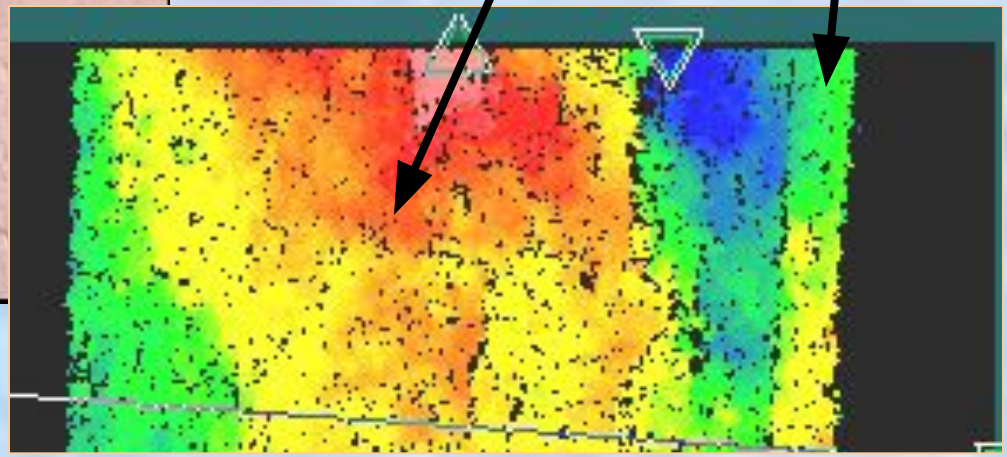
Керамика одноосное МИП (140мкм)

Толщина стенки 80-140 мкм

НЕСУЩИЙ LSM С ЭЛЕКТРОЛИТОМ YSZ



d=10-12мкм



Цели и перспективы

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

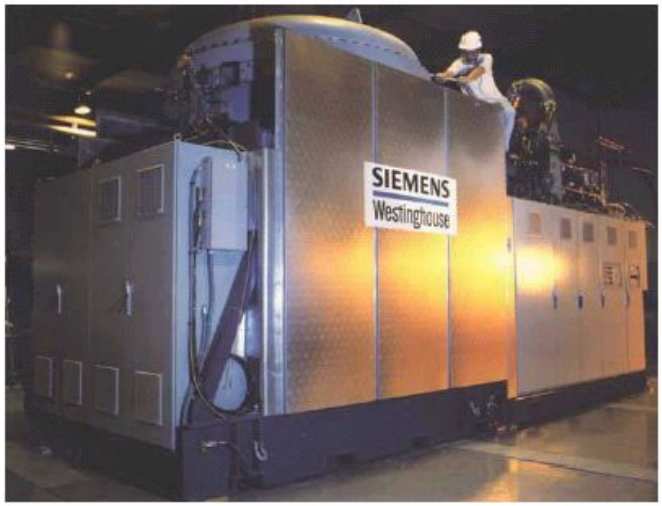
Parameter	Target	Stretch goal	Notes
Capital cost, installed ($/kW)	800	400	2005–2010 at 50,000 units/year
Power degradation	<1% per 1000 hr	<0.5% per 1000 hr	For year 2005-2010
Power density (mW/cm^2)	300	500	>4 cell stack and>25 cm^2 electrode

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



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

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

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

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