

ОБРАТИМЫЕ ТВЕРДООКСИДНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ И АККУМУЛИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ

Береснев С.М., Богданович Н.М., Бронин Д.И., Демьяненко Т.А.
Зайков Ю.П., Осинкин Д.А., Пикалова Е.Ю.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения Российской Академии Наук, Екатеринбург, Россия*
zaikov@ihte.uran.ru

Аннотация

При 700-900°C в различных газовых средах изучены поляризационные характеристики композитных электродов на основе никеля и манганита лантана-стронция в контакте с оксидным электролитом из допированного оксида циркония. Проведены долговременные испытания длительностью более 500 часов электродов под токовой нагрузкой с периодической сменой направления тока. Изготовлены единичные элементы трубчатой конструкции и проведены их испытания в качестве топливного элемента (генератора электроэнергии) и электролизера воды (генератора водорода).

Введение

Топливный элемент – это устройство, которое преобразует химическую энергию в электрическую. Существует большое разнообразие видов топливных элементов, отличающихся между собой, главным образом тем, какой электролит в них применяется [1]. Данное исследование проведено с использованием твердого оксидного электролита, представляющего собой твердый раствор оксидов циркония и иттрия. Этот керамический электролит проявляет высокую электропроводность при высоких температурах (>600°C) [2]. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) состоят из трех основных компонентов: анод, катод и электролит. В качестве анодного материала наиболее часто используют кермет из никеля и твердого оксидного электролита [3]. В качестве катодного материала чаще всего используется манганит лантана-стронция [4]. Преимущество ТОТЭ перед другими видами топливных элементов состоит, в частности, в их высоком к.п.д. (50-55%) [5 (с. 543)], который при одновременном получении электро- и теплоэнергии может достигать 67-93% [6]. С точки зрения экологии наиболее привлекательным является использование в качестве топлива водорода, который при его электроокислении превращается в водяной пар. В качестве окислителя в ТОТЭ используют чистый кислород или воздух. Кислород восстанавливается до ионов, которые переносятся по кислородным вакансиям кристаллической решетки твердого электролита и реагируют на аноде с водородом, образуя воду. Для того чтобы эти реакции происходили, анод и катод должны быть подключены к нагрузке. Тогда через внешнюю цепь протекает электрический ток. Применение ТОТЭ достаточно разнообразно, но считается, что их использование в портативных системах и автомобилях не столь целесообразно, как в системах большей мощности [5 (Ch. 10)].

В природе водород встречается почти исключительно в виде соединений с другими элементами. Чтобы использовать водород в качестве топлива его необходимо получать искусственно. Одним из известных способов получения водорода является электролиз воды. Типичный электролизер воды представляет собой устройство, похожее на топливный элемент, но производящее не электричество из водорода и кислорода, а разлагающее воду на водород и кислород при помощи электричества [7]. Вода поступает на катод электролизера и восстанавливается до молекулы водорода и иона кислорода. Последний мигрирует к аноду, где окисляется до молекулярного кислорода. Для того,

чтобы эти процессы происходили, необходимо подать электроэнергию от источника питания на электроды электролизера через внешнюю цепь. Существенным преимуществом высокотемпературного электролиза воды над низкотемпературным является более высокая эффективность за счет того, что часть энергии, необходимой для электролиза воды, обеспечивается за счет тепловой энергии, снижая потребление электричества [8].

Устройство, которое может работать и как топливный элемент, и как электролизер, называется обратимый топливный элемент [9]. Для того, чтобы обратимый топливный элемент, в нашем случае обратимый ТОТЭ, имел приемлемые характеристики при работе в обоих режимах, приходится жертвовать эффективностью работы устройств, специализированных на один из режимов. Однако по сравнению с устройством, где топливный элемент и электролизер представляют собой отдельные блоки, обратимый ТОТЭ имеет меньшие размеры и массу. Кроме того, системы обслуживания и управления обратимого ТОТЭ становятся проще. В настоящее время исследовательские и технологические работы по обратимым ТОТЭ направлены, в основном, на поиск электродных материалов и разработку технологий изготовления электродов, эффективно работающих в обоих режимах.

Арктическая зона представляет для Российской Федерации колоссальный геополитический интерес, а освоение арктического шлейфа является одной из важнейших задач, решение которой не представляется возможным без создания в арктической зоне эффективного энергетического комплекса. Использование традиционных энергосистем в Арктике затруднено из-за экстремально низкой в течение всего года температуры. В «Стратегии развития Арктической зоны Российской Федерации и обеспечения национальной безопасности на период до 2020 года» заявлено строительство новых атомных электростанций (АЭС). Их использование будет более эффективным, если включить в инфраструктуру АЭС такие дополнительные энергетические устройства, как обратимые ТОТЭ, которые потребляют электроэнергию в «провальные» периоды работы АЭС для получения водорода электролизом воды и генерируют электричество из накопленного водорода в периоды пиковых нагрузок. Данные устройства имеют ряд неоспоримых преимуществ перед традиционными источниками электроэнергии в условиях низких температур, такие, как отсутствие движущихся частей и необходимости использовать смазочные материалы, а также использование газообразного, а не жидкого топлива, способного сгущаться и даже затвердевать в условиях Арктики. Для арктической зоны очень важна и высокая экологическая безопасность обратимых топливных элементов: производимый ими водород имеет очень высокую чистоту, а при его окислении получается только экологически чистый продукт – вода.

Экспериментальная часть

Изготовление электродов

В работе использовался двухслойный кислородный электрод на основе манганита лантана-стронция. Функциональный слой электрода, контактирующий с электролитом, изготавливался из смеси порошков $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ и $\text{Zr}_{0.835}\text{Sc}_{0.165}\text{O}_{2-\delta}$ в соотношении 1:1 по массе. Наружный слой, выполняющий роль токового коллектора, готовился из порошка $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ с добавкой 0.6 мас.% CuO. Функциональный электродный слой наносился на твердый электролит $0.9\text{ZrO}_2+0.1\text{Y}_2\text{O}_3$, а коллекторный слой – на спеченный функциональный слой методом окрашивания в несколько приемов с промежуточной сушкой. Функциональный слой припекали при 1220°C, коллекторный – при 1170°C. После спекания толщина функционального слоя составляла около 25 мкм, суммарная толщина электрода – примерно 185 мкм.

Топливный Ni-керметный электрод также изготавливался в виде двухслойного покрытия на твердом электролите. Функциональный слой изготавливался из смеси

порошков 56 мас.% NiO + 44 мас.% $\text{Ce}_{0.01}\text{Sc}_{0.1}\text{Zr}_{0.89}\text{O}_{1.92}$ и припекался при 1350°C, а слой токового коллектора – из композиции состава 61 мас.% NiO + 39 мас.% ($0.9\text{ZrO}_2 + 0.1\text{Y}_2\text{O}_3$) и спекался при 1320°C. После спекания толщина функционального слоя топливного электрода составила около 20 мкм, а суммарная толщина – приблизительно 50 мкм.

Изготовление 3-х электродных ячеек с симметричными электродами

Электроды, одинаковые и по составу, и по геометрическим размерам, формировались на противоположных сторонах плоскопараллельных пластин $0.9\text{ZrO}_2 + 0.1\text{Y}_2\text{O}_3$ электролита. Размеры пластины составляли 5×5×0.5 мм. В качестве электрода сравнения служил пористый платиновый электрод.

Изготовление единичных трубчатых элементов

Единичные элементы, изготовленные для испытаний в режиме обратимого топливного элемента, представляли собой трубку из твердого $0.9\text{ZrO}_2 + 0.1\text{Y}_2\text{O}_3$ электролита длиной около 1 см и толщиной стенки около 0.3 мм. Кислородный электрод формировался на наружной стороне трубки, а топливный Ni-керметный электрод – на внутренней (рис. 1). Электроды оснащались токоподводами, после чего элемент герметично клеивался в измерительную ячейку. Условия изготовления электродов были такими же, как и для ячеек с симметричными электродами.

Организация и проведение экспериментов

Все эксперименты проводили в трубчатых печах горизонтального типа в диапазоне температур 700-900°C. Для задания и поддержания необходимой температуры использовали программируемые терморегуляторы.

Для создания газовых смесей использовали баллонные газы H_2 , O_2 и Ar чистотой не менее 99%. Для задания определенных парциальных давлений воды в газовых смесях вода-водород, поток водорода пропускали через увлажнитель, нагретый до необходимой температуры.

Поляризационные характеристики кислородного электрода были изучены в газовых средах чистого кислорода, воздуха и смеси 5% O_2 + 95% Ar. Исследования топливного электрода были выполнены в атмосфере водорода с содержанием воды 3, 50 и 80%.

При изучении поляризационных характеристик измерения были выполнены как при катодной, так и при анодной поляризации для каждого из электродов. Критериями выбора границ диапазона измерений были величина тока, протекающего через электрод ($<1 \text{ А/см}^2$) и не более чем 10-процентное изменение омического сопротивления электролита, которое является следствием дополнительного разогрева элемента за счет джоулевого тепла при прохождении тока через образец. Перенапряжение (η) на исследуемом электроде определяли по формуле

$$\eta = U - I \cdot R \quad ,$$

где U – напряжение, между исследуемым электродом и электродом сравнения, I – ток, протекающий через образец, R – омическое сопротивление исследуемого элемента, определяемое путем экстраполяции высокочастотной части спектра импеданса на ось абсцисс.

Долговременные испытания с изменением направления тока проводились при 900°C в течение 500 часов. Величина тока на протяжении всего эксперимента составляла 0.5 А/см^2 . Определяемой характеристикой было напряжение между исследуемым электродом и электродом сравнения. Изменение направления тока проводилось раз в сутки, при этом регистрировались спектры электрохимического импеданса для

определения омического сопротивления электролита, расчета перенапряжения электродов и изучения поведения перенапряжения во времени

Измерения характеристик единичного топливного элемента

Вольтамперные и мощностные характеристики единичного элемента изучались при 900°C в воздушной среде со стороны кислородного электрода и в атмосфере 50%Н₂+50%Н₂О со стороны топливного электрода, что соответствует составу атмосферы в средней по длине части топливного элемента трубчатой конструкции.

Результаты

Поляризационные исследования

На рис. 2 показаны поляризационные зависимости кислородного электрода, полученные при различных температурах в газовых средах с различным парциальным давлением кислорода. В воздушной атмосфере при катодной поляризации, когда на электроде происходит потребление кислорода, при 850-900°C характерна тенденция к выходу зависимостей на предельный ток. Еще большее концентрационное перенапряжение возникает при снижении концентрации кислорода в газовой фазе до 5%.

На рис. 3 показаны поляризационные кривые топливного электрода при различных температурах в газовых средах с разным соотношением водород/вода. В газовой среде 97% Н₂ + 3% Н₂О и при анодной, и при катодной поляризации электродов наблюдается тенденция к насыщению тока при всех изученных температурах. В газовых средах с большим содержанием воды вид зависимостей близок к линейному.

Долговременные испытания

При 900°C и циклировании тока через образцы с симметричными электродами плотностью 0.5 А/см² различной полярности, что соответствует смене функции электрода от катода электролизера до анода топливного элемента и обратно, были изучены временные зависимости поляризации Ni-керметного электрода (рис. 4) и сопротивления электролита (рис. 5). В атмосфере 97% Н₂+3% Н₂О, что соответствует составу газа на входе топливного элемента, ни поляризуемость Ni-керметного электрода, ни сопротивление электролита, в пределах погрешности определения, не изменяются. Напротив, в атмосфере 20% Н₂+80% Н₂О, соответствующей составу газа на выходе, заметно возрастают и поляризация электрода (на 25-30%), и сопротивление электролита (на 20-30%).

На рис. 6 приведены временные зависимости перенапряжения для кислородного LSM электрода в воздушной среде при 900°C и циклировании тока плотностью 0.5 А/см² различной полярности. В первые 200-300 часов испытаний перенапряжение электрода растет, после чего стабилизируется.

Испытание единичных элементов

Вольтамперные и мощностные характеристики единичного элемента изучались при 900°C в атмосфере 50%Н₂+50%Н₂О со стороны топливного электрода, что соответствует средней по длине части топливного элемента трубчатой конструкции, и в воздушной среде со стороны кислородного электрода. Результаты проведенных измерений показаны на рис. 7.

Сравнивая электрическую мощность, затрачиваемую на получение водорода и кислорода при электролизе воды (отрицательные значения тока), с мощностью, генерируемой при электроокислении водорода кислородом воздуха (положительные значения тока), был рассчитан к.п.д. преобразования электрической энергии в химическую энергию водорода и обратно. При плотности тока 0.5 А/см² электрический

к.п.д. получения электроэнергии из аккумулированного водорода составляет 70-75%. При меньших плотностях тока к.п.д. будет выше, а при более высоких токах – ниже.

Заключение

В газовых средах, соответствующих рабочим условиям обратимого топливного элемента, изучены анодные и катодные поляризационные зависимости кислородных LSM электродов и топливных Ni-керметных электродов в температурном диапазоне 700-900°C. При 900°C и циклической смене полярности тока плотностью $\sim 0.5 \text{ А/см}^2$ поляризация LSM электродов принимает стационарное значение после 200-300 часов и составляет менее 100 мВ. Катодная поляризация Ni-керметных электродов составляет около 100 мВ, а анодная – 100-200 мВ в зависимости от соотношения $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$. Некоторое ухудшение характеристик во времени наблюдается при катодной поляризации в среде 80% H_2O +20% H_2 . После 300-400 часов значения поляризации стабилизируются. Напряжение разомкнутой цепи единичных элементов имеет термодинамическое значение. В условиях 900°C и использовании в качестве топлива газовой смеси 50% H_2 +50% H_2O , а в качестве окислителя – воздуха, при электролизе воды током плотностью около 0.5 А/см^2 , что соответствует получению около 0.2 л H_2 и 0.1 л O_2 в час с 1 см^2 элемента при н.у., потребляется мощность около 0.55 Вт/см^2 . При 0.7 В единичный элемент генерирует ток плотностью около 0.5 А/см^2 (удельная мощность $\sim 0.40 \text{ Вт/см}^2$). Таким образом, к.п.д. цикла преобразования электроэнергии – водород – электроэнергия составляет 70-75%.

Благодарность

Авторы благодарят Президиум РАН за финансирование настоящего исследования в рамках программы «Поисковые фундаментальные научные исследования в интересах развития Арктической зоны Российской Федерации» по направлению «Функциональные материалы и оборудование. Новые принципы создания источников энергии, энергетических установок и нагревательных элементов для арктических условий».

Литература

1. B. Viswanathan, M.A. Scibion "Fuel Cells. Principles and Applications" Universities Press (India) Private Limited. 2007. 494 p.
2. В.Н. Чеботин, М.В. Перфильев "Электрохимия твердых электролитов" М.: Химия, 1978. с. 195
3. Z. Cheng, J.-H. Wang, M. Liu. Anodes. in Solid Oxide Fuel Cells. Materials Properties and Performance. Eds. J.W. Fergus, R. Hui, X. Li, D.P. Wilkinson, J. Zhang. CRC Press. 2009. pp. 73-129
4. S.P.Jiang, J. Li. Cathodes. in Solid Oxide Fuel Cells. Materials Properties and Performance. Eds. J.W. Fergus, R. Hui, X. Li, D.P. Wilkinson, J. Zhang. CRC Press. 2009. pp. 131-177
5. S. Srinivasan "Fuel Cells. From Fundamentals to Applications" Springer. 2006. 691 p.
6. E. Riensche, J. Meusinger, U. Stimming, G. Unverzag. *J. Power Sources*, 1998. **71**, 306-314
7. M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, **33**, 2337-2354
8. М.В. Перфильев, А.К. Демин, Б.Л. Кузин, А.С. Липилин "Высокотемпературный электролиз газов" М.: Наука. 1988. 232 с.
9. N.Q. Minh, M.B. Mogensen. *Interface*, 2013, **22**, 55-62

Рисунки



Рис. 1. Единичные топливные элементы с кислородными (снаружи) и топливными (внутри) электродами

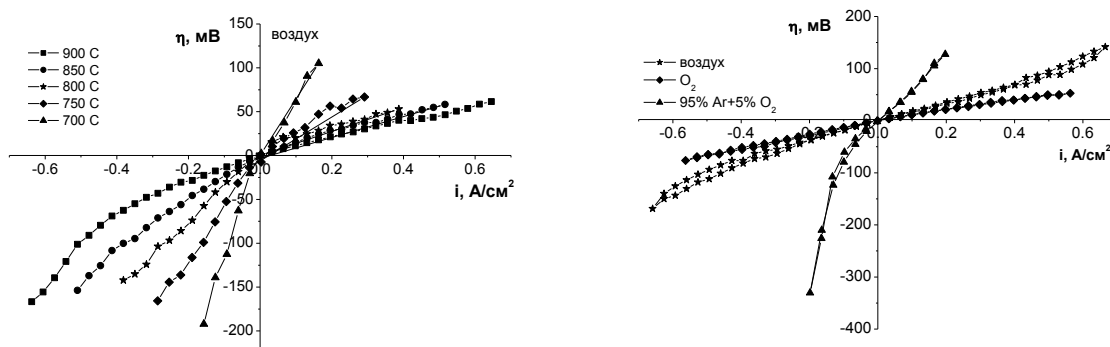


Рис. 2. Поляризационные зависимости кислородного электрода при температурах 700-900°C в воздушной атмосфере – слева, и при 900°C в различных газовых средах – справа.

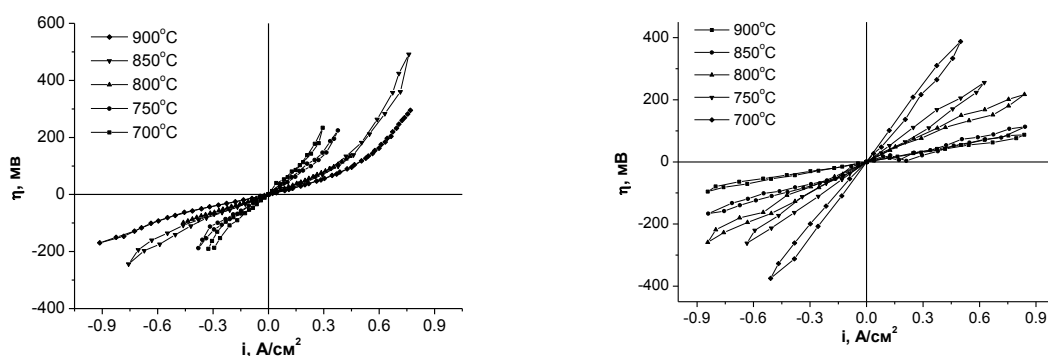


Рис. 3. Поляризационные зависимости топливного электрода при различных температурах в газовых средах 97% H_2 +3% H_2O – слева, и 20% H_2 +80% H_2O – справа.

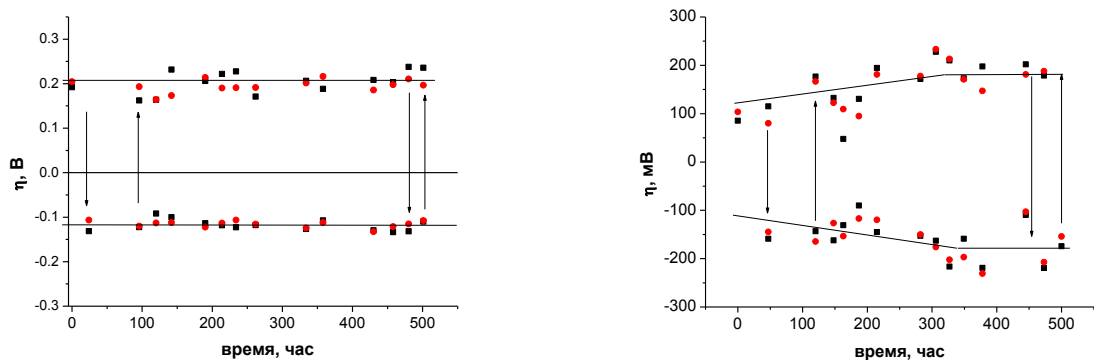


Рис. 4. Временные зависимости поляризации Ni-керметного электрода при 900°C и циклировании тока плотностью 0.5 А/см² различной полярности. Слева – в атмосфере 97%Н₂+3%Н₂О, справа – 20%Н₂+80%Н₂О.

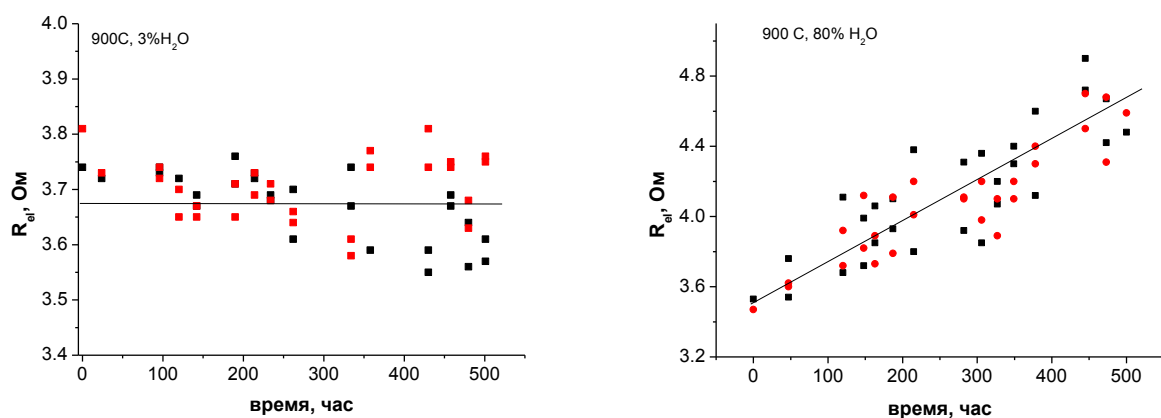


Рис. 5. Временные зависимости сопротивления электролита при 900°C и циклировании тока плотностью 0.5 А/см² различной полярности. Слева – в атмосфере 97%Н₂+3%Н₂О, справа – 20%Н₂+80%Н₂О.

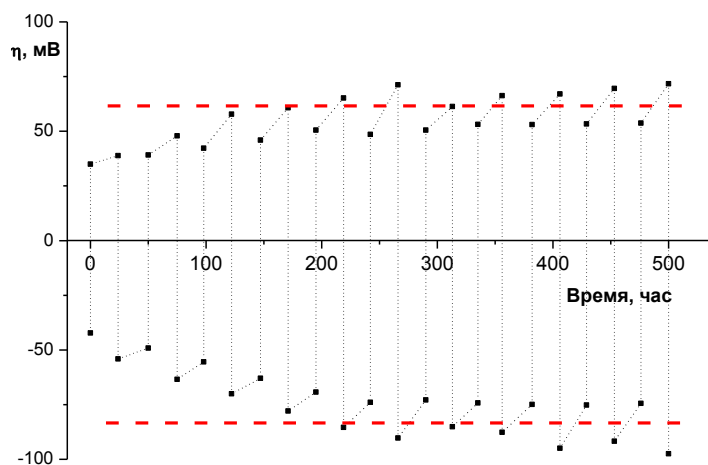


Рис. 6. Временные зависимости поляризации LSM электрода в воздушной среде при 900°C и циклировании тока плотностью 0.5 А/см² различной полярности.

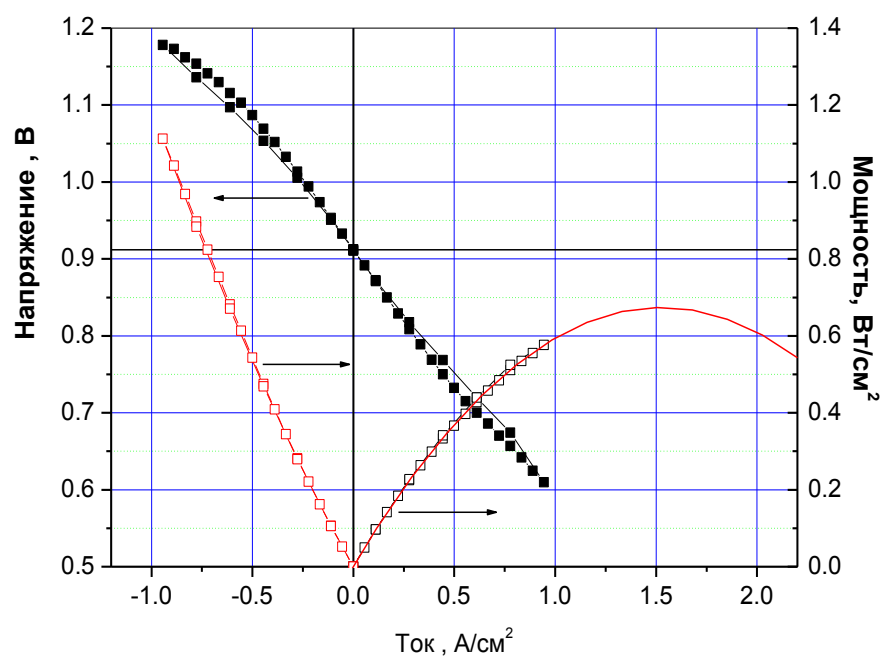


Рис. 7. Вольтамперные и мощностные характеристики единичного элемента при 900°C (топливо – 50% H_2 +50% H_2O , окислитель – воздух).