

УДК 621.352.6

Твердооксидные топливные элементы

© Ю.А. Верхозина

*Иркутский национальный исследовательский технический университет,
г. Иркутск, Российская Федерация*

Аннотация. Топливные элементы (ТЭ) – электрохимические устройства, осуществляющие прямое превращение химической энергии топлива и окислителя в электрическую. Для работы топливного элемента необходим непрерывный поток топлива (восстановителя) и окислителя. Топливные элементы характеризуются высоким коэффициентом полезного действия (КПД) ввиду наличия способности прямого превращения энергии. Топливный элемент состоит из электролита и двух электродов: анода и катода. Электролит обладает высокой ионной и низкой электронной проводимостью. На аноде протекает реакция окисления восстановителя, на катоде – восстановление окислителя. Существуют топливные элементы нескольких типов, основным признаком классификации которых является используемый электролит. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) используют твердый керамический электролит, который при высоких температурах (600–1000 °С) действует как ионный проводник. Технологически топливные элементы следует рассматривать как более совершенные системы в сравнении с двигателями внутреннего сгорания, тепловыми и атомными электростанциями, работа которых сопровождается выбросом вредных побочных продуктов. В данной статье рассмотрены структура ТОТЭ, принцип его работы, условия протекания реакций, используемые катализаторы, причины снижения долговечности твердооксидных топливных элементов и влияние хрома на них.

Ключевые слова: твердооксидные топливные элементы, катод, анод, катализатор, электролит

Solid Oxide Fuel Cells

© Julia A. Verkhovina

*Irkutsk National Research Technical University,
Irkutsk, Russian Federation*

Abstract. Fuel cells (FCs) are electrochemical devices that directly convert the chemical energy of the fuel and oxidizer into electrical energy. A continuous flow of fuel (reducing agent) and oxidizer is required for the fuel cell to function. Fuel cells are characterized by a high efficiency factor due to the ability to convert energy directly. The fuel cell consists of an electrolyte and two electrodes: an anode and a cathode. The electrolyte has high ionic and low electronic conductivity. The oxidation reaction of the reducing agent proceeds at the anode, and the oxidant is reduced at the cathode. There are several types of fuel cells, the main sign of classification of which is the electrolyte used. Solid oxide fuel cells (SOFCs) use a solid ceramic electrolyte, which at high temperatures (600–1000 °C) acts as an ionic conductor. Technologically, fuel cells should be considered as more advanced systems in comparison with internal combustion engines, thermal and nuclear power plants, the operation of which is accompanied by the release of harmful by-products. The article discusses the structure of SOFC, the principle of its operation, the conditions of the reactions, the catalysts used, the reasons for the decrease in the durability of solid oxide fuel cells and the effect of chromium on them.

Keywords: solid oxide fuel cells, cathode, anode, catalyst, electrolyte

С ростом потребления энергии на душу населения во всем мире (особенно в развитых странах) появляется острая необходимость в поиске передовых эффективных систем возобновляемой энергии. Топливные элементы исследуются в качестве экологически чистых и эффективных видов производств электроэнергии с высоким КПД преобразования. Они значительно меньше загрязняют окружающую среду, чем обычные системы преобразования энергии [1]. Топливные элементы преобразуют химическую энергию топлива в электрическую. Процесс происходит электрохимически: без прямой

реакции горения для получения энергии из ископаемого топлива. В отличие от обычной системы генерации энергии ТЭ бесшумны и не требуют особого обслуживания, поскольку они не имеют в своей структуре движущихся частей. Топливные элементы применимы в качестве модульных и централизованных источников энергии. В настоящее время существует множество типов ТЭ, находящихся в стадии разработки и исследования. Каждый из типов имеет свои определенные свойства, достоинства и недостатки [2].

Твердооксидные топливные элементы

(ТОТЭ) являются одними из наиболее эффективных инструментов преобразования энергии с КПД до 65 %. Эти аппараты могут служить в качестве стационарного электрогенератора для замены традиционного двигателя внутреннего сгорания. Твердооксидные топливные элементы обладают такими преимуществами, как топливная гибкость и низкий уровень загрязнения окружающей среды [3].

Эти ТЭ способны работать при высоких температурах (600–1000 °С). В качестве топлива используется синтез-газ, производящийся из таких источников, как нефть, природный газ, уголь. Единственными выбросами при работе ТОТЭ являются вода и диоксид углерода (если используется углеродистое топливо), что обеспечивает возможность плавного перехода от ископаемых видов топлив к топливам с нулевым выделением нежелательных побочных веществ [4].

В отличие от низкотемпературных топливных элементов, где керамические оксиды заменены на дорогостоящие благородные металлы, используемые в качестве ка-

тализатора, ТОТЭ более устойчивы к загрязнителям, поэтому синтез-газ, содержащий не только водород (H_2), но и угарный и углекислый газы (CO и CO_2), может использоваться в ТОТЭ и при этом не отравлять катализатор [5].

Электродные материалы ТОТЭ должны обладать несколькими свойствами: хорошей каталитической активностью (для окисления водорода и восстановления кислорода на анодной и катодной сторонах соответственно); высокими электронной и ионной проводимостями, которые позволяют в полной степени использовать объем электрода; механическими и химическими совместимостями с другими компонентами топливной ячейки [6]. Электролит должен иметь достаточную толщину материала в соответствии с требованиями эксплуатации, высокую ионную проводимость и низкую способность к транспорту электронов.

Устройство ТОТЭ (рис.) представляет собой топливную ячейку со слоем электролита, расположенного между анодом и катодом [7].

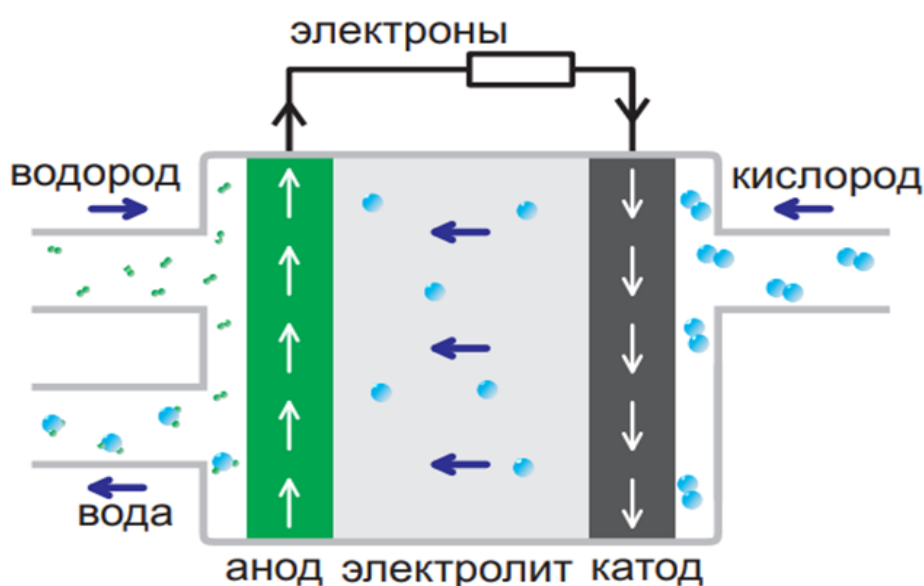


Схема работы твердооксидного топливного элемента

Электролитом ТОТЭ служит тонкий слой керамического материала, представляющий собой наноструктурированный композит на основе металлического никеля и оксида циркония, легированного оксидом иттрия ($Ni - ZrO_2 (Y_2O_3)$). В композите $ZrO_2 (Y_2O_3)$ служит для транспорта ионов O_2 , а металлический Ni необходим для отвода электронов и для атомизации молекулярного водорода. Никель также должен находиться в высоко-

дисперсной форме для возможности увеличения реакционной поверхности. В качестве катодных материалов используются оксидные полупроводниковые соединения (перовскиты) – манганит или кобальтит лантана. Материалом анода служит кермет на основе $Ni-ZrO_2$ толщиной 0,1–0,2 мм, характеризующийся высокой электрохимической активностью в реакциях анодного окисления водорода и диоксида углерода и имеющий

малое электрическое сопротивление, температурный коэффициент расширения близкий к температурному коэффициенту расширения твердооксидного электролита [8].

На катодной стороне твердооксидного электролита происходит восстановление O_2 с образованием иона кислорода по реакции: $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$.

Ионы кислорода через электролит перемещаются с катода на анод, на котором протекает реакция окисления топлива (в данном случае водорода и угарного газа): $2H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$, $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$.

Самопроизвольное протекание процесса требует большей активности O^{2-} на катоде в сравнении с активностью O^{2-} на аноде, на который подается топливо. Поддержание теплового режима происходит за счет химической энергии исходного топлива. Поток электронов от анода к катоду протекает че-

рез нагрузку, в результате чего электрический ток совершает полезную работу. Для достижения нужной мощности единичные электрохимические ячейки соединяются в батареи [9].

Среди наиболее востребованных электролитических материалов в твердооксидных топливных элементах выделяют оксид циркония, стабилизированный иттрием (YSZ), и оксид циркония, допированный гадолинием (GDC). В качестве катодов часто применяются лантан-стронциевые манганиты (LSM) и ферриты (LSF), а также лантан-стронциевые кобальтито-ферриты (LSCF). Использование в качестве катода композитов из материала электрода и электролита позволяет понизить рабочие температуры процесса. В таблице 1 приведены характеристики катодных материалов для ТОТЭ [10].

Таблица 1. Свойства материалов катодов ТОТЭ

Название	Состав	Плотность (г/см ³)	Материал электролита	Рабочая температура, °С
LSM15	(La _{0.85} Sr _{0.15})MnO ₃	6.6	YSZ	800–1000
LSM20	(La _{0.80} Sr _{0.20})MnO ₃	6.6	YSZ	800–1000
LSF20	(La _{0.80} Sr _{0.20})FeO ₃	6.6	YSZ, GDC, LSGM	750–900
LSF40	(La _{0.60} Sr _{0.40})FeO ₃	6.6	GDC	750–900
LSCF6428	(La _{0.60} Sr _{0.40})(Fe _{0.80} Co _{0.20})O ₃	6.45	GDC	700–750
LSM/YSZ	30 об. % YSZ	6.32	YSZ	800–900
LSM/GDC	40 об. % GDC	6.84	YSZ, GDC, LSGM	750–900
LSF20/GDC	40 об. % GDC	6.84	YSZ, GDC, LSGM	700–900
LSF40/GDC	40 об. % GDC	6.84	GDC, LSGM	700–900
LSCF/GDC	30 об. % GDC	6.75	GDC, LSGM	650–750

Материалы анодов для ТОТЭ приведены в таблице 2. При спекании порошков исход-

ных материалов получают композитные аноды [11].

Таблица 2. Свойства материалов анодов ТОТЭ

Название	NiO/YSZ	NiO/GDC
Содержание, вес. % YSZ	34	39
Размер частиц, мкм	1.2	1.5
Площадь поверхности, м ² /г	4–8	1–3
Температура спекания, °С	1350–1400	1350–1400

Уменьшение периода работы ТОТЭ связано с возникновением термического напряжения внутри штабелей во время пуска и работы топливного элемента, что является главной проблемой, препятствующей их обширному применению [12]. Повышение температуры вызывает увеличение теплового напряжения, приводящего к расширению материала электролита. Несоответствие между коэффициентами теплового расширения компонента способно усилить

напряжение, что может привести к скручиванию компонентов [13]. Температурными градиентами можно управлять с помощью эффекта охлаждения газов или материалов. Эффект охлаждения, возникающий в результате изменения расхода воздуха, уменьшает разницу температур в штабеле [14].

Ферритная нержавеющая сталь (межсоединение) используется в батареях ТОТЭ для соединения отдельных ячеек и разде-

ления топливного газа. Межсоединения способны выдерживать суровые условия эксплуатации в твердооксидном топливном элементе за счет наличия от 17 до 22 % хрома в стали. Такие сплавы экономически выгоднее в сравнении с керамическими материалами [15].

При использовании металлических межсоединений, легированных хромом, материалы, из которых состоит катод, страдают от явления отравления, так как хром влияет на характеристики топливного элемента [16]. Одним из подходов к решению проблемы отравления хромом может быть удаление его из сплава целиком. Однако этот вариант не является оптимальным, так как использование хрома в ферритных нержавеющей сталях позволяет формировать защитный поверхностный слой Cr_2O_3 . Этот слой обеспечивает устойчивость сплава к воздействию коррозии. Другие металлы также способны формировать аналогичный защитный слой, например, образование Al_2O_3 на оксидно-образующих стальных сплавах. Однако, исходя из способности оксидной окалины «прилипнуть» к основному материалу и медленно расти, оксиды хромсодержащих металлических сплавов идентифицируются как наиболее подходящие для применения в устройствах ТОТЭ [17].

Развитие технологий твердооксидных топливных элементов связано с потребно-

стью во внедрении экологически чистых и более эффективных систем получения электроэнергии. Решение проблем снижения стоимости и увеличения времени работы устройства осуществляется за счет совершенствования материалов и технологий производства ТОТЭ. Реализованные технологические возможности в области керамических технологий и высокотемпературной электрохимии оксидных материалов позволили понизить рабочие температуры ТОТЭ и достичь высоких значений удельной мощности [18].

Продолжающиеся исследования в области научно-технологического развития направлены на повышение мощности, вырабатываемой твердооксидными топливными элементами, на увеличение срока службы устройства и достижение универсальности по отношению к разным типам топлива путем внедрения новых электродных материалов, на увеличение электрохимической активности электродов, снижение толщины твердоэлектролитных мембран, совершенствование технологий производства ТОТЭ [4].

В различных лабораториях ведется поиск новых твердых электролитов и разработка экономически доступных пленочных технологий с целью дальнейшего увеличения эффективности ТОТЭ и снижения электрического сопротивления мембран.

Библиографический список

1. Yan Cao, Yujia Wu, Leijie Fu, Kittisak Jemsittiparsert, Navid Razmjooy. Multi-objective optimization of a PEMFC based CCHP system by meta-heuristics // *Energy Reports*. 2019. Vol. 5. P. 1551–1559. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2019.10.029>
2. Dudnik O.M., Sokolovska I.S. Results of organic fuel conversion at fuel cell test installation // *Fuel Cell Technologies: State and Perspectives*. 2005. Vol. 202. P. 163–174. https://doi.org/10.1007/1-4020-3498-9_15
3. Zhan Gao, Liliana V. Moggi, Elizabeth C. Miller, Justin G. Railsback, Scott A. Barnett. A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells // *Energy & Environmental Science*. 2016. Vol. 9. № 5. P. 1602–1644. <https://doi.org/10.1039/C5EE03858H>
4. Kavitha Karuppiyah, Anuradha M Ashok. Review of proton- and oxide-ion-conducting perovskite materials for SOFC applications // *Nanomaterials and Energy*. 2019. Vol. 8. № 1. P. 51–58. <https://doi.org/10.1680/jnaen.18.00004>
5. Debe M.K. Electrocatalyst approaches and challenges automotive fuel cells // *Nature*. 2012. Vol. 486. P. 43–51. <https://doi.org/10.1038/nature11115>
6. Navadol Laosiripojana, Wisitsree Wiyaratnb, Worapon Kiatkittipongc, Arnornchai Arpornwichanopd, Apinan Soottitantawatd, Suttichai Assabumrungratd Laosiripojana. Review on solid oxide fuel cell technology // *Engineering Journal*. 2009. Vol. 13. № 1. P. 65–82. <https://doi.org/10.4186/ej.2009.13.1.65>
7. Fellipe Sartorida Silva, Teófilo Miguelde Souza. Novel materials for solid oxide fuel cell technologies: A literature review // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42. № 41. P. 26020–26036. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2017.08.105>
8. Muneeb Irshad, Khurram Siraj, Rizwan Raza, Anwar Ali, Pankaj Tiwari, Bin Zhu, et al. A brief description of high temperature solid oxide fuel cells operation, materials, design, fabrication, technologies and performance // *Applied Sciences*. 2016. Vol. 6. P. 75. <https://doi.org/10.3390/app6030075>
9. Bin Zhu, Peter Lund, Rizwan Raza, Janne Patakangas, Qiu-AnHuang, Liangdong Fan, et al. A new energy conversion technology based on nano-

redox and nano-device processes // *Nano Energy*. 2013. Vol. 2. № 6. P. 1179–1185. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.05.001>

10. Harrison C.M., Slater P.R., Steinberger-Wilckens R. A review of Solid Oxide Fuel Cell cathode materials with respect to their resistance to the effects of chromium poisoning // *Solid State Ionics*. 2020. Vol. 354. № 115410. P. 1–81. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115410>

11. Shuai Li, Xia Lu, Siqi Shi, Liquan Chen, Zhaoxiang Wang, Yusheng Zhao. Europium-Doped Ceria Nanowires as Anode for Solid Oxide Fuel Cells // *Frontiers in Chemistry*. 2020. Vol. 8. № 348. P. 1–10. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00348>

12. Abdalla M. Abdalla, Shahzad Hossain, Atia T. Azad, Pg Mohammad I. Petra, Feroza Begum, Sten G. Eriksson, et al. Nanomaterials for solid oxide fuel cells: A review // *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 2018. Vol. 82. P. 353–368. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.046>

13. Min Xu, Tingshuai Li, Ming Yang, Martin Andersson. Solid oxide fuel cell interconnect design optimization considering the thermal stresses // *Science Bulletin*. 2016. Vol. 61. № 17. P. 1333–1344. <https://doi.org/10.1007/s11434-016-1146-3>

14. Guk E., Kim J.S., Ranaweera M., Venkatesan V., Jackson L. In-situ monitoring of temperature distribution in operating solid oxide fuel cell cathode

using proprietary sensory techniques versus commercial thermocouples // *Applied Energy*. 2018. Vol. 230. P. 551–562. <https://doi.org/10.1149/05802.0207ecst>

15. Brett D.J.L., Atkinson A., Brandon N.P., Skinner S.J. Intermediate temperature solid oxide fuel cells // *Chemical Society Reviews*. 2008. Vol. 37. № 8. P. 1568. <https://doi.org/10.1039/b612060c>

16. Zhibin Yang, Mengyuan Guo, Ning Wang, Chaoyang Ma, Jingle Wang, Minfang Han. A short review of cathode poisoning and corrosion in solid oxide fuel cell // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42. № 39. P. 24948–24959. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.057>

17. Zhenguo Yang, Scott Weil K., Dean M. Paxton, Jeff W. Stevenson. Selection and Evaluation of Heat-Resistant Alloys for SOFC Interconnect Applications // *Journal of The Electrochemical Society*. 2003. Vol. 150. № 9. <https://doi.org/10.1149/1.1595659>

18. Spada M., Burgherr P., Rouell P.B. Comparative risk assessment with focus on hydrogen and selected fuel cells: Application to Europe // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018. Vol. 43. № 19. P. 9470–9481. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.004>

Сведения об авторе / Information about the Author

Верхозина Юлия Андреевна,
студентка группы ХТТбп-18-1,
Институт высоких технологий,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Рос-
сийская Федерация,
e-mail: yulya.verkhozina@yandex.ru

Julia A. Verkhozina,
Student,
Institute of High Technologies,
Irkutsk National Research Technical University,
83 Lermontov Str., Irkutsk, 664074, Russian
Federation,
e-mail: yulya.verkhozina@yandex.ru