

УДК ]621.355

**А. С. Липилин, А. В. Никонов, А. В. Спирин**Институт электрофизики Уро РАН, г. Екатеринбург, Россия,  
e-mail: lipilin@iep.uran.ru**ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ЭНЕРГОНАПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ  
НА ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ (КОНЦЕПЦИЯ  
РАЗВИТИЯ ТОТЭ — SOFC)**

Прямое преобразование химической энергии топлива в электрическую энергию с использованием твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ — SOFC) является перспективной технологией высокоэффективной, экологически чистой энергетики. Единичные топливные элементы являются многослойной гетероструктурой на основе ионпроводящего твердого электролита, состоящей из материалов с различными свойствами и типом проводимости. Если материал электролита должен обладать высокой чисто ионной проводимостью и быть газонепроницаемым, то материалы электродов должны иметь высокие электронную и ионную проводимости, каталитическую активность и обладать достаточной пористостью для доставки и отвода реагентов на трехфазную границу, где идут основные реакции, чтобы не создавать диффузионных затруднений и не ограничивать протекание тока.

**Ключевые слова:** ТОТЭ — SOFC; ТОТЭ с несущим электролитом, ТОТЭ с несущим электродом, твердый электролит на основе диоксида циркония YSZ, ScSZ, манганит LSM, никелевый кермет Ni + YSZ.

Безусловно, энергетика является одним из приоритетных направлений развития общества, развития Государства [1]. При этом развитие цивилизации неразрывно связано с увеличением электропотребления обществом в целом и каждым человеком в отдельности. В настоящее время достаточно хорошо развита и продолжает высокими темпами развиваться индивидуальная мобильная энергетика: сотовые телефоны, ноутбуки, фото и телекамеры, автомобили. Эта энергетика позволяет преобразовывать наиболее разумно и экономно химическую энергию топлива в соответствии с личным графиком потребления электроэнергии. Её развитие обусловлено тем, что созданная в прошлом веке стационарная централизованная энергетика не обладает достаточной гибкостью, чтобы экономно обеспечивать индивидуальные запросы потребителей.

Структура же современного общества такова, что потребители электрической энергии могут образовывать сообщества в 5–1000 человек, которые имеют общие согласованные режимы потребления электрической энергии: это коттеджи, таунхаусы, жилые дома, фабрики, заводы и т. д. Поэтому, безусловно, между традиционной стационарной энергетикой и индивидуальной должна быть сформирована распределенная энергетика, задачей которой являются удовлетворение все возрастающей энергообеспеченности общества с одновременным энерго и ресурсосбе-

режением с улучшением экологической ситуации в технологии получения электроэнергии.

Индивидуальная мобильная энергетика основана в своем большинстве на традиционных первичных и вторичных химических источниках тока (ХИТ) [2]. Интересно, что сейчас потребляемая мощность от ХИТ (батареек и аккумуляторов) уже превосходит электрическую мощность, вырабатываемую всеми стационарными электростанциями. На рис. 1 представлена классификация ХИТ.

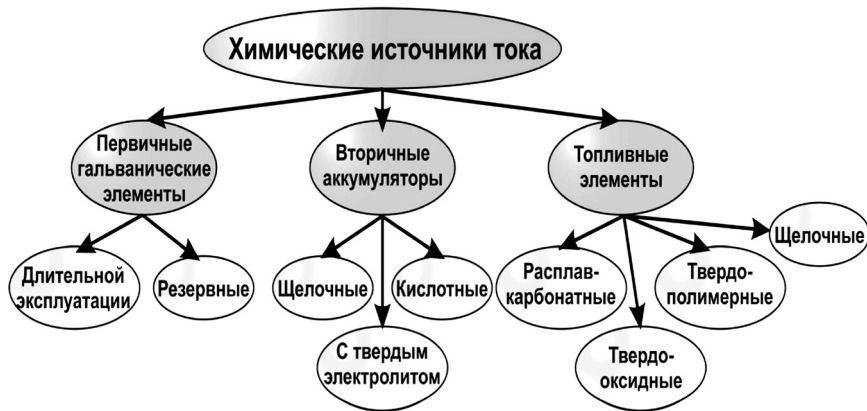


Рис. 1. Классификация химических источников тока

Развитие и совершенствование индивидуальной энергетики с энергосистемами повышенной мощности и энергонапряженности можно наблюдать по изменениям энергообеспечения городского автомобиля. В настоящее время до 80 % загрязнения атмосферы больших городов обусловлено использованием транспорта с двигателями внутреннего сгорания на бензине.

В последнее время к традиционным гальваническим элементам и аккумуляторам присоединяются химические источники тока — топливные элементы, не имеющие такой характеристики, как электрическая емкость (А/час), циклов заряд/разряд как аккумуляторы и независящие, как последние от наличия централизованной сети для подзарядки. Наиболее целесообразно для длительно работающих источников тока не запасать химическую энергию топлива в активных электродных веществах устройства, а запасать непосредственно энергоноситель в виде исходного топлива. А затем химическую энергию запасенного топлива прямым способом преобразовывать в электрическую энергию в топливных элементах. При этом наиболее выгодно преобразование вести в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ).

Таким образом, для автономных, мобильных энергосистем с длительным сроком службы не подходят ни первичные, ни вторичные химические источники тока. Для таких энергосистем целесообразно использовать то-

пливные элементы, к которым не применимы характеристики электрическая емкость и количество циклов заряд-разряд. Топливные элементы можно делить по рабочим температурам: низкотемпературные, среднетемпературные и высокотемпературные, по используемому электролиту: например, щелочные топливные элементы (ЩТЭ), твердополимерные топливные элементы (ТПТЭ), твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Наиболее часто используется последняя терминология.

Как правило, первые ограниченные по количеству и сроку службы использования энергосистем начинается в спецтехнике, когда важны функциональные основные характеристики, и стоимость не является основным критерием. Если рассмотреть применение в космосе, то мы увидим, что первыми полетели энергосистемы на ЩТЭ в США — это проекты Space Shuttle и полет человека на Луну, в СССР это проекты полета человека на Луну и многоразового ракетно-космического комплекса «Энергия-Буран». Затем в космической энергетике США были приняты за основу твердополимерные топливные элементы (ТПТЭ). При этом объем финансирования разработок ЩТЭ резко сократился, а финансирование ТПТЭ особенно в последние 10–20 лет несоизмеримо возрос. Многие этот переход объясняли неразрешимыми проблемами удаления воды из электролита ЩТЭ образующейся в процессе работы при генерировании тока.

Новый этап в развитии ТПТЭ в США связан с созданием фирмой DuPont de Nemours ионообменной мембраны Nafion [3], остающейся до сих пор лучшим твердополимерным электролитом. Выпускаемая в России аналогичная мембрана МФ-4СК по своим свойствам недостаточно воспроизводима, но отдельные образцы приближаются к характеристикам Nafion [4]. В 2005 году разработчики NASA опубликовали концепцию применения ТОТЭ на космических объектах [5]. Были использованы традиционные SOFC материалы (рис. 3): электролит YSZ — 20–40 мкм толщиной с двумя несущими градиентными по пористости электродами толщиной около 300 мкм каждый и тонким около 50 мкм керамическим токопроводом на основе хромита.

В конструкции элемента отсутствуют традиционно используемые приэлектродные газовые каналы с топливной и воздушной сторон. Подача топлива и окислителя осуществляется под давлением вдоль пористых электродов. Чтобы элементы в батарее под действием избыточного внутреннего давления не меняли своей геометрии, осуществляли их механическое сдавливание. Такую конструкцию элементов с несущими обоими электродами (рис. 2), правильнее называть элементы с несущими анодным и катодным токовыми коллекторами, которые одновременно играют и роль газовых коллекторов, поскольку функцию электродов играет приэлектролитный слой толщиной не более 20 мкм. Время разогрева такой батареи до рабочей температуры составляло 15 минут. При 900°C в процессе испытаний была получена удельная мощность более 300 мА/см<sup>2</sup>. Благодаря такому новому техническому решению конструкции батареи ТОТЭ для космического применения удалось улучшить удельные характеристи-

ки до 1кВт/кг, тогда как традиционные конструкции для стационарного наземного использования едва достигают 0,1–0,2 кВт/кг.

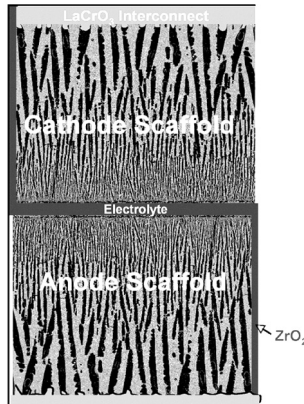


Рис. 2. Элемент с двумя несущими электродами с тонким керамическим токопроводом, но без формирования приэлектродных газопроводов.  
(1кВт/кг проект NASA)

Развитие твердооксидных топливных элементов позволяет им претендовать, кроме стационарного использования, так же на мобильное и на портативное применение.

Внимательно сопоставив характеристики разных типов ТЭ, можно заметить, что, казалось бы, положительные характеристики ЩТЭ и ТПТЭ — низкие рабочие температуры (малое время старта) и высокие удельные мощности с одновременным достаточно узким диапазоном рабочих температур и точным заданием максимальной температуры, связанным с переходом воды из жидкого состояния в газообразное, переходят в отрицательные. В случае неравномерного распределения тока (имея проблемы утилизации тепла из-за относительно низких температур) происходит местный перегрев мембраны, её осушение, что приводит к разгерметизации полостей, смешиванию топлива и окислителя в стехиометрической пропорции и при инициации к взрыву.

Высокие плотности тока (короткое замыкание) приводят к термическому разрушению и к усилению взрыва благодаря запасу реагентов. Такие вещи принципиально не возможны для высокотемпературных ТОТЭ. При этом отрицательные характеристики ТОТЭ стационарного применения, такие как время стартового разогрева, составляющее более 3 часов и соответственно термоциклирование, оказывается могут быть существенно улучшены при конструировании мобильных энергосистем на ТОТЭ.

### Твердооксидные топливные элементы

Твердооксидные топливные элементы, по международной терминологии SOFC (Solid Oxide Fuel Cells) эффективно работают при высоких рабочих температурах — 700–950 °С. Поэтому скорость протекания электродных

реакций достаточно высока и не требуется использование дорогостоящих катализаторов. Одним из преимуществ ТОТЭ является их не высокая требовательность к чистоте топлива. В качестве топлива, кроме водорода, могут быть использованы любые углеводороды, преобразованные в синтез-газ ( $H_2-CO$ ).

Основным компонентом ТОТЭ является твердый электролит, который проводит ток благодаря переносу ионов кислорода. Чаще всего используют в качестве твердого электролита керамику на основе  $ZrO_2$ . С противоположных сторон электролита расположены электроды. На одном из электродов (катоде) кислород воздуха ионизируется, проходит в виде иона  $O^{2-}$  через кристаллическую решетку электролита, а затем на другом электроде (аноде) электрохимически окисляет топливо (рис. 3).

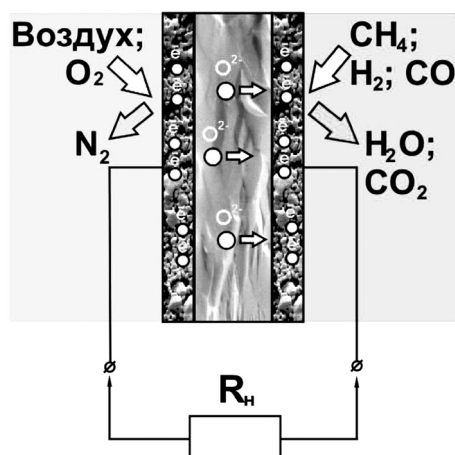


Рис. 3. Принцип работы метан ( $H_2-CO$ ) — воздушного ТОТЭ

Чаще всего в ТОТЭ используются аноды на основе никелевого гермета и окисные катоды на основе, например, манганита лантана, стронция. Все используемые в ТОТЭ элементы достаточно распространены в земной коре. Сами материалы при относительно низких рабочих температурах 600–900 °С в рабочих условиях термодинамически устойчивы, т. е. вечны. Таким образом, срок службы ТОТЭ обусловлен не используемыми материалами, а конкретными конструкциями и используемыми технологиями.

Ресурсные испытания единичных элементов, проводимые за рубежом, превысили уже 80000 тысяч часов. Ресурсные испытания батарей элементов (модулей, стеков), проводимые за рубежом, превысили 40000 тысяч часов и продолжаются.

Твердое состояние всех компонентов ТОТЭ позволяет иметь бесконечное многообразие форм и размеров элементов [6]; каждому техническому применению ТОТЭ можно, в зависимости от требований Заказчика и расставленных приоритетов, найти оптимальное техническое решение. Относительно низкие рабочие температуры исключают межслойную диффузию.

Интерфейсные слои между функциональными слоями компонентов ТОТЭ исключают твердофазное взаимодействие. Относительно простые конструкции элемента: трубка, пластинка и доработанные промышленные технологии, такие как Tape Casting, плазменное напыление, трафаретная печать, совместное спекание в туннельных печах, позволили ведущим разработчикам США уже в 2006 году снизить себестоимость установленной мощности до 700\$US, а к 2010–12 году прогнозируется дальнейшее их снижение до 400\$US [7].

ТОТЭ имеют высокий КПД прямого преобразования химической энергии топлива в электричество. Их КПД достигает 70 %, а с учетом использования высокопотенциальной тепловой энергии — 90 %. Классическим, перспективным экологически чистым топливом для топливных элементов является водород. Транспорт топлива по трубопроводу на те же расстояния требует существенно меньших энергозатрат, чем при передаче электроэнергии по проводам, а потери возникают только при физическом нарушении целостности трубопровода. В рамках распределенной энергетики возможен следующий сценарий использования централизованной энергосистемы. Существующие электростанции (на первом этапе) будут переходить от выработки электроэнергии к производству энергоносителя — водорода. В дальнейшем этот энергоноситель по трубопроводу поступает к потребителю, у которого происходит прямое преобразование его химической энергии в электричество. Такое электрохимическое, «низкотемпературное» сжигание топлива обеспечивает высокую экологичность процесса.

Это реально чистая энергосберегающая технология, требующая для производства такого же количества электричества в два три раза меньшего количества топлива. На первом этапе перехода к распределенной энергетике будет использоваться природный газ, продукты газификации угля. На втором этапе в качестве топлива логично использовать водород и переработанные отходы деятельности человека, промышленные и сельскохозяйственные отходы. А затем тепловые электростанции, выработав свой ресурс, по-видимому, будут закрыты для уменьшения загрязнений атмосферы.

Все это обеспечивает заманчивую перспективу использования ТОТЭ для обеспечения все возрастающей потребности человечества в электроэнергии и приведет в ближайшие 10–20 лет к увеличению спроса на SOFC технологию, по отношению к другим технологиям производства электроэнергии. В первую очередь это существенно коснется Северной Америки, Европы и Японии [8–10]. Эта технология сохраняет топливные ресурсы страны. Таким образом, планируемая у нас в РФ разработка и создание промышленного производства энергосистем на основе твердооксидных топливных элементов становится первоочередной задачей распределенной и мобильной энергетики, энергосбережения, когенерации, экономии топливных ресурсов нашей страны.

Разработку ТОТЭ в настоящее время нельзя представить без использования наноконструкций и нанотехнологий. В Институте электрофизики Уральского отделения Российской Академии Наук (Уро РАН) были разработаны технологии получения уникальных слабо агрегированных нано-

порошков твердого электролита из оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ), используя лазерную абляцию, и оксидов никеля и меди для анодов и катодов, используя метод электровзрыва проволоки. Совершенно естественно, используя компоненты ТОТЭ в наноразмерном состоянии, мы не только понижаем технологические энергозатраты, снижая температуру синтеза, припекания, исключая технологию помола порошков, но и улучшаем основные потребительские свойства ТОТЭ.

Разработка энергонапряженных энергосистем на ТОТЭ открывает новые сферы их применения. Заявлено о достижении удельной мощности 15 кВт/л. Проведенные испытания подтверждают целесообразность использования таких энергосистем в диапазоне мощностей от единиц ватт до десятков мегаватт стационарного и мобильного применения. Энергосистемы на ТОТЭ хорошо вписываются для транспортного применения: воздушного, наземного, водного, подводного. Фирма Боинг разрабатывает вспомогательную энергосистему на ТОТЭ для «Боинг 7Е7», которая позволит экономить 70 % керосина в наземном состоянии и 40 % во время полета, что естественно приведет как к снижению шумности, так и к энергосбережению, и к улучшению экологии.

В Институте электрофизики УрО РАН разрабатываются необходимые технологии для реализации энергонапряженных энергосистем с ТОТЭ «микротрубчатой» и «микропланарной» конструкции с использованием наноматериалов всех компонентов и нанотехнологий.

## **Литература**

1. Путин В. В. Приоритетные направления развития науки, технологий и техники Российской Федерации // Указ Президента Российской Федерации от 21 мая 2006.
2. Львов А. Л. Химические источники тока // Соросовский образовательный журнал (биология, химия, наука о земле, физика, математика). — М.: ISSER, 1998. — № 4. — С.45–49.
3. <http://www.adaptivematerials.com/internal.php?sid=2&pid=4&prid=1>
4. Коровин Н. В., Кулешов Н. В. Твердополимерные электролиты для топливных элементов // Ж. Электрохим. энерг. — 2003. — Т. 3, № 1. — С. 3–6.
5. Farmer S. C. // SOFC for Aerospace Applications at NASA (GRC)/NASA Glenn Research Center, Cleveland, OH/ Fuel Cell Seminar, Palm Springs, California. — November 2005. — С. 14–18.
6. Лялин Д. А., Груздев А. И., Липилин А. С. Развитие кислородных насосов на твердых оксидных электролитах // Межд. науч. журнал «Альтернативная энергетика и экология». — 2008. — Т. 66, № 10. — С.51–57.
7. Modern Status and Future of SOFC, Lipilin A.S., Ceramic Materials Research Trends Editors: Paul B. Lin Chapter 5, Nova Publisher, 2007, P. 139–158
8. [https://www.novapublishers.com/catalog/product\\_info.php?products\\_id=5778](https://www.novapublishers.com/catalog/product_info.php?products_id=5778)
9. <http://americanceramicsociety.org/ceramictechweekly/#1>
10. <http://www.strategyr.com/pressMCP-1819.asp>

**А. С. Ліпін, А. В. Ніконов, А. В. Спирин**

Інститут електрофізики Уро РАН, г. Єкатеринбург, Росія,  
e-mail: lipilin@iep.uran.ru

## **ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ ЕНЕРГОНАПРУЖЕНИХ СИСТЕМ НА ТВЕРДОКИСЛИНИХ ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТАХ (КОНЦЕПЦІЯ РОЗВИТКУ ТОПЕ — SOFC)**

### **Резюме**

Пряме перетворення хімічної енергії палива в електричну енергію із використанням твердооксидних паливних елементів (ТОПЕ — SOFC) є перспективною технологією високоефективної, екологічно чистої енергетики. Окремі паливні елементи є багатошаровою гетероструктурою на основі йонпровідного твердого електроліту, що складається з матеріалів із різними властивостями і типом провідності. Якщо матеріал електроліту повинен володіти високою чистою іонною провідністю і бути газонепроникливим, то матеріали електродів повинні мати високі електронну та іонну провідність, каталітичну активність і володіти достатньою поруватістю для доставки та відводу реагентів на трьохфазну межу, де йдуть основні реакції, щоб не створювати дифузійних труднощів і не обмежувати протікання струму.

**Ключові слова:** ТОПЕ — SOFC; ТОПЕ з несущим електролітом, ТОПЕ с несущим електродом, твердий електроліт на основі диоксиду цирконію YSZ, ScSZ, манганіт LSM, нікелевий кермет Ni + YSZ.

**A. S. Lipilin, A. V. Nikonov, A. V. Spirin**

Institute electrophysics Urd RAN, Ekaterinburg, Russia,  
e-mail: lipilin@iep.uran.ru

## **PROSPECTS OF DEVELOPMENT ENERGO STRAIN OF POWER SUPPLY SYSTEMS ON SOLID OXID FUEL CELLS (THE CONCEPT OF DEVELOPMENT SOFS)**

### **Summary**

Direct transformation of chemical energy of fuel to energy with use Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) is perspective technology of highly effective, non-polluting power. Individual fuel cells are multilayered heterostructure on a basis ionic conductivity the solid electrolyte, consisting of materials with various properties and type of conductivity. It the material of electrolyte should possess high only ionic conductivity and to be gastight materials of electrodes should have high electronic and ionic conductivity, catalytic activity and possess sufficient porosity for delivery and to tap of reagents on three-phase, where are basic reactions to not create diffuses difficulties and to not limit course of a current.

**Key words:** SOFC, SOFC with the carrying electrolyte, SOFC with the carrying electrode, firm electrolyte on a basis  $ZrO_2$  — YSZ, ScSZ, manganit LSM, nickel kermet — Ni + YSZ.