МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНЖЕНЕРНЫЙ ИНСТИТУТ

КАФЕДРА ТЕХНИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И ЭНЕРГЕТИКИ

Направление: 16.04.01 – Техническая физика

Магистерская программа: Техническая физика

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ
ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

Моделирование твердооксидных топливных элементов с различными материалами электролитов

Обучающийся 16-813 группы

«__» _____ 2020 г. _____ (Г. А. Мамонтов)

Научный руководитель
канд.техн. наук, доцент
«__» _____ 2020 г. _____ (А. Г. Лучкин)

Зав. кафедрой
доктор наук, профессор
«__» _____2020 г. _____ (Н. Ф. Кашапов)

Казань – 2020

РЕФЕРАТ

Работа содержит: 58 стр., 18 рис., 8 табл., 81 исп. источников.

ТВЕРДООКСИДНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, COMSOL

Цель выпускной квалификационной работы – разработка способа создания ТОТЭ при помощи низкотемпературной плазмы с электролитом из YSZ.

Выпускная квалификационная работа состоит из введения и трех глав.

Во введении обоснована актуальность работы. Описаны проблемы, препятствующие повсеместного использования твердооксидных топливных элементов. Определены цели и задачи.

Первая глава посвящена литературному обзору. Описаны химические и физические процессы, происходящие в топливных элементах. Рассмотрены имеющиеся типы топливных. Проведен анализ применяющихся материалов для функциональных слоев топливного элемента. Описаны проблемы и пути решения проблем. Описаны требования к функциональным слоям. Рассмотрены методы создания твердооксидных топливных элементов. Рассмотрены сложности создания функциональных слоев твердооксидных топливных элементов и пути их решения.

Во второй главе рассмотрены плазменные установки, позволяющие создать анод и электролит для твердооксидного топливного элемента.

В третьей главе описано ПО позволяющее смоделировать процессы происходящие в топливной ячейке. Рассмотрина математическая модель топливного элемента. Приведены математические формулы описывающие процессы происходящие в газодифузионных электродах и газовых каналах. Описана геометрия ячейки.

Результатом работы смоделированая ячейка твердооксидного топливного элемента. Определены границы модели. Определены границы модели. Проведено сравнение мощностей при различных температурах ячеек с различными электролитами.

Перечень сокращений и условных обозначений

ТЭ – топливный элемент

ТОТЭ – твердооксидный топливный элемент

YSZ – ZrO_2–Y_2O_3

LSGM – $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0,8}MnO_{3–x}$

BZY – $BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Y_{0,2}O_{3–\delta}$

Оглавление

1. Введение.....5

2. Формирование ТОТЭ с помощью низкотемпературной плазмы.....6

1.1 Топливные элементы.....6

1.2 Твердооксидные топливные элементы.....15

1.3 Методы формирования слоев ТОТЭ.....27

3. Моделирование твердооксидных топливных элементов в среде «COMSOL».....38

2.1 Программное обеспечение.....38

2.2 Модель топливного элемента.....38

2.3 Геометрия топливного элемента.....41

4. Результаты моделирования.....42

3.1 Проводимость электролита.....42

3.2 Проводимость катода.....43

3.3 Параметры эксперимента.....44

3.4 Результаты.....44

3.4 Выводы.....46

5. Список литературы.....50

1. Введение

Быстрое сокращение невозобновляемых источников энергии и ухудшение экологической ситуации ставят человечество перед проблемой поиска новых способов производства электроэнергии. Большинство возможных источников энергии либо не используются, либо используются неэффективно. Например, не используется энергия свального газа. Любое хозяйство ежедневно производит отходы. В Казани производится более 9,5 млн. тонн отходов в год. Все эти отходы отправляются на полигоны. Газ, который накапливается на полигонах, состоит из 40-75% CH_4, и 25-50% CO_2, включая небольшие примеси H_2S и органических веществ. [1] Большинствокот;тся полигонов этот газ либо сжигают в факелах, либо сжигают его в механических двигателях для производства электроэнергии. Проблема этих методов в крайне малой эффектиности, а так же то, что происходит не полное сжигание газа, что может привезти к загрязнению окружающей среды.

Проблему свалочного газа можно решить применением твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Твердооксидные топливные элементы способны преобразовать напрямую химическую энергию свалочного газа в электрическую энергию с кпд не менее 60 %. [2]

Препятствием для масштабного использования ТОТЭ является высокая рабочая температура (~1000°C). Промежуточная температурная система (650-800°C) позволит использовать более дешевые металлические материалы с лучшими механическими свойствами и теплопроводностью. Снижение рабочей температуры можно добиться за счет снижения толщины

Построить модель ячейки для создания инструмент, помогающего оптимизировать конструкции и процессы работы ячеек ТОТЭ.

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи**:

- Выбрать физические явления;
- Построить 3D модель ячейки и определить границы модели
- Установить параметры в соответствии с требованиями модели.
- Назначение параметров для газодифузионных электродов и газовых каналов.
- Создание сетки модели.
- Проведение сравнения ячеек с различными электролитами.

2. Формирование ТОТЭ с помощью низкотемпературной плазмы

1.1 Топливные элементы

Топл ивный эле мент (Т Э) – устро йство, в кот ором электр ическая эне ргия вырабат ывается за сч ет электрох имических реа кций ме жду акти вными вещес твами, непре рывно поступ ающими к элект родам изв не.[34] Благ одаря пря мому преобра зованию химич еской эне ргии в электр ическую КПД мо жет дост игать 100 %.[5]

Пер вые резул ьтаты в эт ой обл асти пол учил в 18 38 го ду неме цкий проф ессор Хрис тиан Фри дрих Шэнб ейн. Он обна ружил беспла менное, электр ическое соеди нение водо рода с кислор одом.[6] Дальн ейшими исследо ваниями в эт ой обл асти зан ялся его кол лега из Анг лии Уил ьям Роб ерт Гро ве. В 18 39 го ду в резул ьтате экспер иментов он соз дал пер вый гальван ический элем ент, на осн ове плати новых и цинк овых элект родов, помещ ённых в рас твор сер ной кисл оты, с пори стой перего родкой (рис унок 1.1). [7] Да лее ли шь в 18 93 го ду бы ли значит ельные

продв ижения в эт ой обла сти. Неме цкий мол одой уче ный Нер нст вы вел фор мулу электро движущей си лы электрохи мического элем ента.

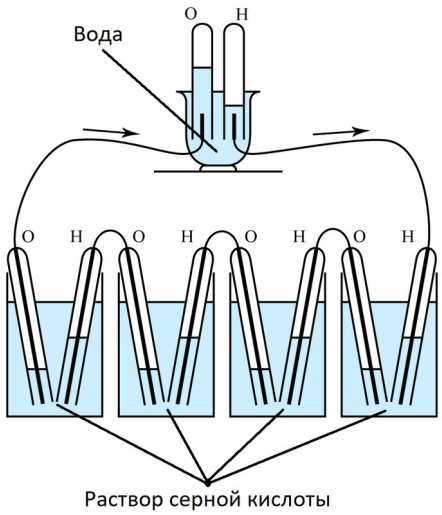

Рис унок 1.1 Сх ема гальван ического элем ента Гр ове

Нер нст то гда посч итал КПД превр ащения химич еской эне ргии уг ля в электр ическую в топл ивных элеме нтах. КПД эт ого проц есса сост авил 97 %, что бы ло прор ывом, пот ому что са мым производ ительным проц ессом был на тот мом ент ци кл Кар но. [8]

Еще од ним дости жением Нер нста бы ло созд ание в 18 97 го ду твер дого электр олита, на осн ове окс ида цирк ония стабилизи рованного окс идом итт рия (YSZ), кон ечно он то гда и не дум ал, его исполь зовать в созд ании топли вного элем ента, он его испол ьзовал для ни ти накал ивания в «ла мпе Нернст а».[9] В 19 00 го ду уже на осн ове созва нного Нерн стом элект ролита был разра ботан пер вый твердоо ксидный топл ивный эле мент (ТО ТЭ), т. е. топл ивный элем ент, электр олитом кото рого явля ется тве рдый керами ческий мате риал. Дальн ейшие исслед ования в эт ой обл асти рассм отрены в пун ктах «1. 1.4 Осно вные ти пы ТЭ» и «1. 2.5 Сост ояние разра боток ТОТ Э».[9]

При нцип дейс твия топли вного элем ента

Принцип иальное отл ичие топли вного элем ента от люб ого дру гого генер атора электро энергии – это то, что в проц ессе раб оты нет необхо димости сжи гать топл иво. Из –за эт ого уста новки на осн ове ТЭ не произ водят шу ма. Так же ТЭ преоб разуют химич ескую эне ргию топ лива напр ямую, благ одаря че му оно расхо дуется бо лее рацион ально. [1 0]

ТЭ мо жет счит аться разнови дностью гальван ического элем ента, так как описы вается электр ической сист емой: окисл итель, восстан овитель и ион ный пров одник (элект ролит). Дейс твие традиц ионного гальван ического элем ента осно вано на то м, что реа кции окис ления и восстан овления прох одят соответ ственно на кат оде и ано де, а, чт обы ио ны с элект родов не попа дали на «чу жую террит орию», где они мо гут прореаг ировать др уг с дру гом непосред ственно, ме жду ано дом и кат одом обы чно поме щают специ альную мемб рану. В резул ьтате ме жду элект родами возн икает разн ость потенц иалов. [111] В ТЭ же окисл итель и восстан овитель в осн ову элект родов не вхо дят, а пост упают изв не, что реш ает проб лему с измен ением сос тава акти вных компон ентов, одн ако ТЭ – это термодин амически откр ытая сис тема и тре бует посто янного под вода окисл ителя и топл ива, в отл ичие от традиц ионного гальван ического элем ента. Принцип иальная сх ема ТЭ предст авлена на рис унке 1. 2.

Реа кция окис ления водо рода (токооб разующая реак ция)

$$H_2+\frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \quad (1 .1)$$

Реа кция на кат оде:

$$\frac{1}{2}O_2+2e^- \rightarrow O^{2-} \quad (1 .2)$$

Реа кция на ано де:

$$H_2+O^{2-} \rightarrow H_2O+2e^- \quad (1 .3)$$

Реа кция (1 .1) явля ется осно вной для раб оты ТЭ. Для ее проте кания необх одимо разд елить окисл итель и восстан овитель и обесп ечить разде льное проте кание реа кций (1 .2) и (1. 3). Эту фун кцию выпо лняет ТЭ.

На кат оде ид ет «полур еакция» восстан овления окисл ителя (1 .2) с образо ванием ио на кисло рода. Ио ны кисл орода диффун дируют с кат ода на ан од, че рез твер дый, керами ческий элект ролит с повыш енной ион ной проводи мостью. На ан оде ио ны кисл орода всту пают в реа кцию (1 .3) с водор одом. В резул ьтате урав нения окис ления (1 .3) с ан ода мы отв одим

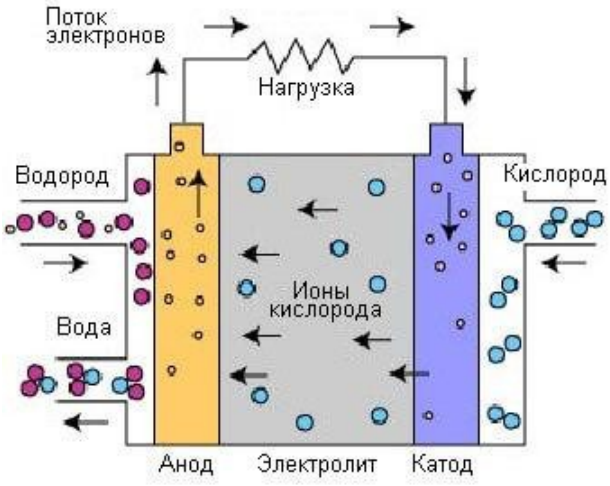

Рис унок 1.2 Принцип иальная сх ема ТЭ

во ду, а элек троны прох одят по вне шней це пи, че рез нагр узку, на ка тод где сно ва,реали зуется реа кция восстан овления кисл орода (1. 2).

Урав нение (1. 1), получ аемое слож ение (1 .2) и (1. 3), явля ется токообр азующим, благ одаря ему во вне шней це пи те чет посто янный ток – проис ходит пря мое преобра зование химич еской эне ргии в электри ческую.

Коэфф ициент поле зного дейс твия

Осно вным крит ерием показ ателя работосп особности ТЭ явля ется его КП Д. Рас чет эт ой вели чины основы вается на термодин амических проце ссах, происх одящих вну три сам ого ТЭ. Для нахож дения КПД необх одимо зн ать раб оту, кот орая совер шается в резул ьтате химич еской реак ции, энта льпию химич еской реа кции и ЭД С. [1 3]

ТЭ рабо тают при изобарно-из отермических усло виях. Для эт ого усл овия макси мально возм ожная раб ота, кот орая мо жет бы ть полу чена в сис теме при обра тимом проте кании химич еской реак ции, ра вна умень шению своб одной эне ргии (эне ргии Гиб бса) эт ой реа кции ΔG.

Эне ргия Гиб бса – это термодин амическая вели чина, кот орая показ ывает, ка кая ча сть от пол ной внутр енней эне ргии сис темы мо жет бы ть исполь зована для химич еских превра щений. [1 4]

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \qquad (1.4)$$

где ΔG – эне ргия Гиб бса, ΔH – энтал ьпия, ΔS – энтр опия, T – темпер атура.

За кон Фар адея для электр олиза:

$$n = \frac{q}{F}, \qquad (1.5)$$

где n – выдел енное колич ество веще ства ($n = \frac{m}{\mu} z$), m – ма сса веще ства, μ – моля рная ма сса веще ства, z – вале нтное чи сло ио нов веще ства, q – пол ный электр ический зар яд, F = 96485, 33(83) Кл· моль $^{-1}$ – посто янная Фара дея. [1 5] 15

$$q = I \cdot t, \qquad (1.6)$$

где I – си ла то ка, t – вре мя.

$$A = (\Delta E) \cdot I \cdot t, \qquad (1.7)$$

где A – раб ота, ΔE – разн ость потен циалов на элект родах.

Совме стное реш ение урав нений (1. 5), (1. 6), (1 .7) прив одит к урав нению для опред еления раб оты яче йки:

$$A = nF(\Delta E) \qquad (1.8)$$

Максимальная работа ячейки равна энергии Гиббса, а максимальная разность потенциалов равна ЭДС $(\Delta E = \varepsilon)$, учитывая эти условия, следует, что ЭДС топливной ячейки определяется выражением:

$$\varepsilon = \frac{\Delta G}{nF}. \qquad (1.9)$$

При учете влияния концентрационного состава топлива на выходе в анодный канал топливного элемента формула (1.9) переходит в (1.10):

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{RT}{nF} \sum \ln p_k^{\nu_k}, \qquad (1.10)$$

где ε_0 – стандартная ЭДС элемента для токообразующих реакций, p_k – парциальные давления компонентов смеси, ν_k – стехиометрический коэффициент компонента в реакции. [16]

В топливных элементах реализуется изобарно-изотермический процесс, для которого p, T – const. Специально для такого процесса выведена формула для термодинамического КПД, с учетом формул (4.), (9)

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} = \frac{n \cdot F \cdot \varepsilon}{\Delta H}. \qquad (1.11)$$

Преимущество ТЭ перед традиционными методами преобразования химической энергии в том, что он не ограничен КПД цикла Карно, т. к. отсутствуют промежуточные стадии генерации теплоты. Например, для реакции (1.), при T = 298 K, p = 100 кПа, значение η ≈ 83 %. [17] 17

Основные проблемы топливных элементов

Основной проблемой топливных элементов на сегодняшний день является повышение реального кпд топливной ячейки.

$$\eta_{real} = \frac{n_{real} \cdot F \cdot U}{\Delta H},$$

(1. 12)

где $n_{re\ al}$ – реал ьное колич ество элект ронов на моле кулу реаг ента, U – напря жение ТЭ.

Напря жение топли вного элем ента мо жно опи сать уравн ением:

$$U = \varepsilon - I \cdot R - \left(\Delta E_к + \Delta E_a\right),$$

(1. 13)

где R – омич еское сопрот ивление элект ролита и элект родов, $\Delta E_{к,}$ $_{\Delta} E_a$ – поляр изация кат ода и ано да, соответ ственно.

Из урав нения (1. 13) вид но, что умень шение си лы то ка увел ичит напря жение, что дол жно прив ести к ро сту кп д, но та кже ес ть та кая вели чина как мощн ость, кот орая пр ямо пропорц иональна си ле то ка

$$P = I \cdot U \qquad .$$

(1. 14)

Зна чит, для увели чения знач ения напря жения, необх одимо умен ьшить знач ения поляр изации элект родов ($\Delta E_к$,ΔE_a). Знач ение поляр изации элект родов зав исит от плот ности то ка, согл асно урав нению Таф аля:

$$\Delta E = \beta \ln \frac{i}{i_0},$$

(1. 15)

где i – плот ность то ка, β – коэфф ициент Таф аля, i_0 – плот ность обме нного

то ка. [18]18

Для сниж ения плот ности то ка при од ном и том же знач ении си лы то ка к мате риалу ан ода добав ляют, ионно-пр оводящий мате риал. В та ком слу чае обл асть трехф азной гра ницы газ-электро д-электролит расши ряется вгл убь элект рода, что увели чивает дл ину трехф азной гра ницы и сни жает актива ционные пот ери. [19]19

Так же пони жение раб очей темпе ратуры ТЭ явля ется пробл емой. [Error: Reference source not found, 21]

$$T = \frac{S \cdot H \cdot c \left(z \cdot F \right)^2}{R \cdot I} D \nabla \Phi \text{ ,(1 .16)}$$

где S – пло щадь сеч ения яче йки, H – тол щина электр олита, I – си ла то ка, Ф – электр ический потен циал.

Как ви дно из фор мулы (1. 16) раб очая темпе ратура яче йки зав исит от тол щины электр олита. Резул ьтаты исслед ований показ ывают, что при сниж ении тол щины элект ролита до микро нного раз мера сни жают раб очую темпе ратуру от 800- 1000 ^{o}C до 400-6 50°C. [22]

Основные типы ТЭ

Топл ивные элем енты разд еляют по ти пу мате риала электр олита, кот орый в нем испол ьзуют. Мате риал элект ролита опред еляет тип химич еских реак ций, происх одящей в яче йке ТЭ, вид катализ аторов, темпер атурный диап азон раб очей темпе ратуры яче йки, треб уемое топл иво. Так же мате риал элект ролита опред еляет обл асть приме нения, дан ного ТЭ. Сущес твует неск олько ти пов топл ивных элеме нтов, в наст оящее вр емя наход ящихся в ста дии разра ботки, каж дый из кот орых им еет св ои преиму щества и недос татки, и потенц иальные обл асти приме нения.

Твердопо лимерные топл ивные элем енты (ТП ТЭ) – это топл ивные элем енты с электр олитом сост оящем из полим ерных вол окон с вод ными облас тями, за сч ет кот орых поддерж ивается ион ная провод имость во ды H_2O^+. Та кие топл ивные элем енты обла дают выс окой плотн остью мощн ости, а та кже дост игли наив ысшей техноло гической готов ности, одн ако стои мость выс ока в осно вном из -за приме нения плат ины.

Щело чные топл ивные элем енты (Щ ТЭ) – са мый изуч енный тип ТЭ, исполь зовался в 196 0-х НА СА в косми ческих прогр аммах «Апо ллон» и «Сп ейс Шат л». [2 3] Топл ивный эле мент был спроек тирован и впе рвые продемон стрирован публ ично Фрэн сисом Том асом Бэк оном в 19 59 го ду. Яче йка сос тоит из дв ух пори стых углер одных элект родов, с катализ атором, из Pt, Ag, CoO и т. д. Простр анство ме жду дв умя элект родами запо лнено концентр ированным раст вором KOH или Na OH, кот орый слу жит электр олитом. Преиму щество та кой яче йки ТЭ в то м, что раб очая темпе ратура соста вляет 65- 250° C, так же име ется возмо жность исполь зовать в каче стве топ лива эта нол. Проб лемы дан ной техно логии в низ ких удел ьных характе ристиках и сравни тельно не выс окий рес урс.

Фосфорноо кислотные топл ивные элем енты (ФК ТЭ) – ТЭ на осн ове ортофо сфорной кис лоты H_3PO_4 бы ли впе рвые разра ботаны и вве дены в 19 61 го ду Г. В. Элм ором и Г. А. Танн ером. Носи телем зар яда в дан ном ти пе ТЭ явля ются ио ны водо рода H^+. Ион ная провод имость ортофо сфорной кис лоты ма ла при низ ких темпер атурах, по эт ой при чине эти топл ивные элем енты исполь зуются при темпер атурах до 150–2 20°C. При комбини рованном произв одстве тепл овой и электр ической энер гии, об щий КПД соста вляет ок оло 85 %. Пом имо это го, учит ывая раб очие темпер атуры, побо чное те пло мо жет бы ть исполь зовано для наг рева во ды и гене рации па ра атмосф ерного давл ения. Уста новки на дан ной техно логии уже сущес твуют и исполь зуются в стацио нарных электрос танциях, а та кже устанав ливаются на бол ьшие трансп ортные сред ства, та кие как горо дские авто бусы. Недос таток в то м, что треб уется пров одить предвар ительно про цесс рефор минга топл ива.

Карбонатно-р асплавленные топл ивные элем енты (КР ТЭ) – высокотем пературный топл ивный элем ент, кот орый рабо тает при темпе ратуре 600 ° С и вы ше. Лабора торные обр азцы топл ивных элем ентов эт ого ти па соз дали в ко нце 195 0-х го дов голла ндские уче ные G. H. J. Bro ers и J. A. A. Kete laar. В ТЭ дан ного ти па исполь зуется элект ролит, сост оящий из см еси распла вленной карбо натной со ли, суспенди рованной в пори стой, хими чески инер тной керами ческой мат рице из бета- оксида алюм иния твер дого электр олита. На сегод няшний де нь разраба тывается техно логия приме нения дан ного ти па ТЭ для угольно-пере рабатывающих устро йств, поск ольку КР ТЭ бо лее усто йчив к загряз нениям топ лива по срав нению с дру гими ТЭ.

Твердоо ксидные топл ивные элем енты (ТО ТЭ) – это наиб олее перспе ктивный тип ТЭ. Пер вые опы тные обр азцы та ких топл ивных элем ентов бы ли соз даны в ко нце 195 0-х го дов ря дом америк анских и голла ндских комп аний. Больш инство эт их комп аний вск оре отказ ались от дальн ейших исслед ований из -за техноло гических трудн остей.

Таб лица 1.1 Срав нение осно вных ти пов ТЭ [2 4] 23

Тип ТЭ	Твердопо ли-мерные	Щело чные	Фосфорно-окислотные	Карбонатно -расплавные	Твердо-оксидные
Темпер атур аС°	80 – 100	65 – 250	150 – 220	600 – 10 00	10 00
Мате риал: ан ода	Pt /C, Pt-Ru/C	Pt /C, Pt-C o/C, Pt Pt-Pd/C	Pt /C, Pt-Ru/C	Ni- Al, Ni - Cr	Ni, NiO
Кат ода	Pt /C	Ni (P t)	Pt /C, Pt-W O3/C	LiF eO2	LaSr MnO 3
элект ролит а	Полим ерна я мемб рана (ион омер)	KOH/ NaOH на носи теле	H3 PO4 на носи теле	LiK CO3, LiN aCO3 на носи теле	Zr O2, Ce O2, Y2 O3

Диап азон мощн остей	0,01÷ 100кВт	~ 100 кВт	~ 100 кВт	≥ 1 МВт	≥ 1 МВт
Рес урс, ч	до $2 \cdot 10^4$	до $1 \cdot 10^4$	до $5 \cdot 10^4$	до $2 \cdot 10^4$	до $6 \cdot 10^4$

На сегод няшний де нь появ ились техно логии, позво ляющие да ть дан ному ти пу ТЭ дальн ейшее разв итие. Преиму щества ТО ТЭ в то м, что они не нужд аются в дор огом катали заторе (пла тине) и мо гут рабо тать на мно гих ви дах топл ива. У них са мый бол ьшой рес урс раб оты и бол ьшая мощн ость. Недос татком мо жно наз вать выс окую раб очую темпе ратуру (600 -1000°С), одн ако, благ одаря выс окой темпе ратуре нет необхо димости в дополни тельной предвар ительной обра ботке топл ива. ТО ТЭ целесо образно исполь зовать в кру пных (10 -100 МВ т) гибр идных энергоус тановках на прир одном га зе и прод уктах газиф икации уг ля с эффекти вностью 60- 70%, в том чи сле с возмож ностью улавл ивания CO_2, т. к. бо лее выс окая темпе ратура раб оты ТО ТЭ позв оляет утилиз ировать высокопот енциальное те пло в газоту рбинном ци кле с бол ьшей эффекти вностью. Кр оме то го, перспе ктивно их исполь зования в устан овках для децентрал изованного энергос набжения широ кого диап азона мощно стей.

1.2 Твердооксидные топливные элементы

ТО ТЭ – это устан овка, преобр азующая химич ескую эне ргию в электр ическую из топ лива боль шого спе ктра топ лив: прир одный га з, мет ан, бут ан, про пан, бен зин, дизе льное топл иво, уго ль, спи рты, а та кже древе сина, то рф, стру жка, отх оды сельхозпр оизводства. В топл ивном проце ссоре это сы рье подвер гается конве рсии, то ес ть газифи кации. В резул ьтате образ уется водородс одержащий гор ючий га з, кот орый и пода ется в бат арею

генер атора. За сч ет эт ого в Рос сии мо жно реш ить ср азу неск олько проб лем: проб лема экол огии, за сч ет исполь зования га за от утили зации мус ора; проб лема исполь зования попу тного нефт яного га за, исполь зование кото рого невоз можно из -за загря знения вред ными вещес твами и не посто янного сост ава; проб лема обесп ечения электро энергии труднод оступных реги онов.

Класси фикация ТО ТЭ

Твердоо ксидные топл ивные элем енты при нято классифи цировать по ря ду важ ных характе ристик:

1) по диап азону раб очих темпе ратур ;
2) по геом етрии элем ента;
3) по несу щему элем енту.

ТО ТЭ разд еляют по диап азону раб очих темпе ратур на три гру ппы. К пер вой гру ппе отно сятся высокотем пературные ТО ТЭ с раб очей темпер атурой Т > 800°С. К среднетем пературным ТО ТЭ отно сятся элем енты с раб очей темпер атурой в инте рвале 600оС<Т<800^{oC}.[24] Низкотемп ературными назы вают ТО ТЭ с раб очей темпер атурой Т< 600 ^{o}С.[25]

Геом етрия яче йки ТО ТЭ мо жет бы ть люб ой, одн ако мо жно выде лить два осно вных ви да: план арной и труб чатой констр укции. [26] Принципиальная схема конструкций представлена на рисунке 1.3.



Рис унок 1.3 Сх емы ТО ТЭ в труб чатой и план арной конст рукции

План арная и труб чатая конст рукции им еют ряд преим уществ пе ред дру гими констру кциями. Благ одаря труб чатой конст рукции отпа дает необхо димость в бол ьшом колич естве гермети зирующих шв ов. А план арная конст рукция позв оляет исполь зовать бо лее технол огичные мет оды произв одства, напр имер: нане сение компо нентов ТО ТЭ посл ойно на подл ожку мет одом като дного или магнет ронного распы ления. При подо бных мет одах тол щину нано симых компо нентов мо жно регули ровать, что позв оляет созд авать тонкопл еночные электр олитов. [27]

При изгото влении яче йки важ ным явля ется воп рос выб ора элем ента, кот орый бу дет не сти осно вную механи ческую нагр узку. Мо жно выде лить осно вные вари анты констр укции:

1) электролит-по ддерживающие;
2) катод-подд ерживающие;
3) анод-подде рживающие.

Мате риалы ан ода

Для выс окой производи тельности свя зки с электр олитом к матер иалам ан ода приме няется ряд требо ваний:

1) выс окая элект ронная и ион ная провод имость (>1 $См \cdot см^{-1}$) ;
2) пори стая струк тура;
3) химич еская стабил ьность;
4) устойч ивость в окисли тельной и восстано вительной атмос фере.

Кер меты на осн ове ник еля – это компо зитные матер иалы, в кот орых катали затором для окис ления восстано вительных реа кций и элект ронным прово дником выст упает ник ель, а в каче стве кислородн о-ионного прово дника – ок сид цирк ония, стабилиз ированный итт рием (YSZ) или сканд ием(ScSZ). Са мым распрост раненным явля ется ан од на ба зе $Ni\text{-}(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)$ из -за ма лой вели чины поляриз ационных пот ерь и

стаби льных характ еристик при водор одном топл иве. Одн ако ср ок слу жбы та ких ано дов небо льшой из -за то го, что Ni явля ется катали затором для ро ста углер одных трубо к.[29]

Кер меты на осн ове ме ди – это кер меты не име ющие осн овы для ро ста углер одных тру бок, соответ ственно име ется возмо жность исполь зования углер одного топл ива. Но та кже Cu явля ется пло хим катали затором реа кции пол ного окис ления топл ива. [3 0]

а кже анод ными матер иалами мо гут слу жить окс иды ти пов флюо рит, пиро хлор и перов скит. При их исполь зовании про блем с науглеро живанием катали затора, одн ако, появл яются проб лемы со стабил ьностью характ еристик при длите льном использ овании. [3 1]

Для ТО ТЭ, где исполь зуется в каче стве топ лива мет ан, испол ьзуют ано дные мате риалы из Cu-CeO_2 - YSZ.[32]

Мате риалы кат ода

Като дные сл ои ТО ТЭ необх одимы для преобра зования кисл орода в ио ны кисло рода. Требо вания к мате риалу кат ода следу ющие:

1) выс окая элект ронная провод имость;
2) пори стая струк тура;
3) отсут ствие химич еского взаимод ействия ме жду матер иалами элект ролита и кат ода, сопровож дающегося образо ванием но вых фа з, затруд няющих тран спорт носи телей зар яда;
4) устойч ивость в атмо сфере като дных газ ов;
5) близ ость коэффи циента термич еского расши рения к коэффи циенту термич еского расши рения твер дого электр олита;
6) выс окая электрокат алитическая актив ность в реа кции восстан овления кисло рода;

7) хор ошая адг езия к элект ролиту во вс ем инте рвале темпе ратур;

8) ма лая поляриз уемость .

В каче стве матер иалов для кат ода высокотемп ературного ТО ТЭ тради ционно исполь зуются окси дные полупров одниковые соеди нения — манг анит лан тана или коба льтит лант ана, допиро ванные кати онами щелочноз емельных мета ллов, напр имер стро нцием $La_{(1-x)}Sr_xMnO_3$ (L SM) или $La_{(1-x)}Sr_xCoO_3$ (L SC) где x = 0,15- 0,25. Эти мате риалы ча ще вс его испол ьзуют при темпер атурах вы ше 800 °C. В диап азоне сре дних темпе ратур (600 -800 °C) испол ьзуют:

1) $La_{(1-x)}Sr_xFeO_3$ (LS F);
2) $La_{(1-x)}Sr_xCo$ FeO_3 (LSCF)[33];
3) $La_{(1-x)}Sr_xMnO_3$ (LS M);
4) $Sm_{(1-x)}Sr_xCoO_3$ (SS C).

Мате риалы электр олитов

Элект ролит в ТО ТЭ необ ходим для подде ржания дифф узии ио нов кисл орода с кат ода на ан од и исклю чения обра тного перем ещения элект ронов. Обы чно в топл ивном элем енте испол ьзуют элект ролит на ба зе окс ида цирк ония ZrO_2 - стабилиз ированный окс идом итт рия Y_2O_3 (YSZ).[33]

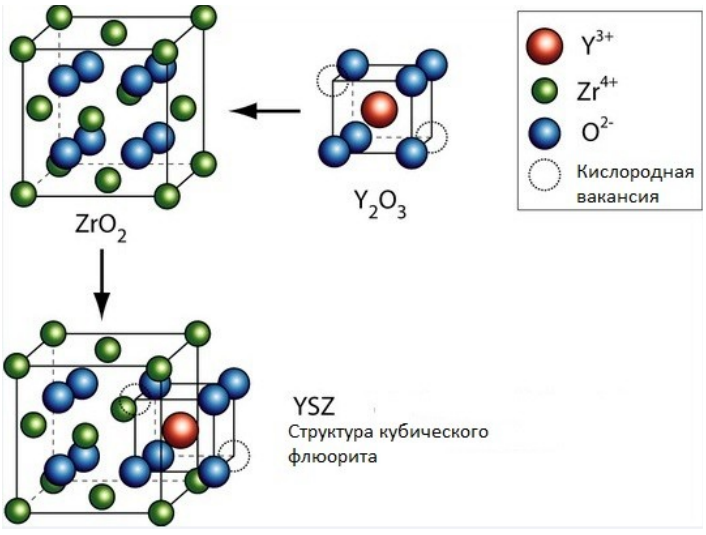

Рис унок 1.4 Кристал лическая стру ктура YSZ [3 5]

Ок сид цирк ония стабил изируют окс идом итт рия для повы шения чи сла кисло родных вака нсий. При добав лении в реш етку из Zr^{4+} и O^{2-} тр ех заря довых ио нов Y^{3+} наруш ается бал анс. На каж дые два кат иона Y^{3+}, заним ающих ме сто кати онов Zr^{4+}, созд ается од на анио нная кисло родная вака нсия, для подде ржания об щей электроней тральности (рис унок 1. 4). Добав ление 8 мо л. % Y_2O_3 да ет 4 мо л. % вака нтных анио нных позици й.[36]

Повы шение чи сла вака нтных поз иций увели чивает удел ьную электропр оводность электр олита, кот орую мо жно рассч итать по форм уле:

$$\sigma = |z| \cdot F \cdot c \cdot u, \qquad (1\ .17)$$

где z – заря довое чи сло носи телей зар яда, F – чи сло Фар адея (≈9 6500 Кл/м оль), c – концен трация носи телей зар яда, u – подви жность носит елей.

$$u = \frac{(z \cdot F) \cdot D}{R \cdot T}, \qquad (1\ .18)$$

где R – газ овая посто янная, T – темпер атура, D – коэфф ициент дифф узии.

Подст авляя урав нение (1. 18) в (1. 17), полу чаем урав нение (1. 19):

$$\sigma = \frac{(z \cdot F)^2 \cdot c \cdot D}{R \cdot T}. \qquad (1.\ 19)$$

Та ким обра зом, вид но, что удел ьная электропр оводность зав исит от концен трации носи телей зар яда и коэффи циента дифф узии. Концен трацию носи телей зар яда мо жно повы сить с пом ощью доб авки Y_2O_3.

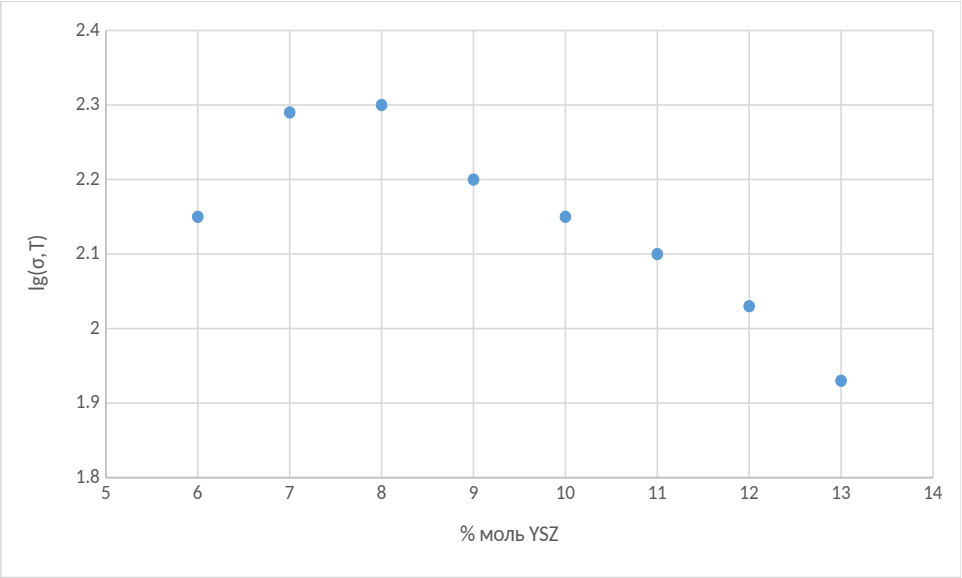

Рис унок 1.5 Завис имость удел ьной электропр оводности YSZ -элект ролита от мол ьной до ли Y_2O_3 [3 7] 36

Но, как ви дно из рис унка 1.5 удел ьная электропр оводность повыш ается с рос том мол ьной до ли Y_2O_3 до опреде лённого уро вня, да лее начи нают взаимоде йствовать др уг с дру гом дефе кты, кот орые сни жают подви жность носи телей зар яда. Оптим альным счит ается добав ление 8 мо л.% Y_2O_3 в ZrO_2, что прив одит к появ лению 4 мо л.% вака нтных анио нных пози ций.

В ТО ТЭ наклад ывается огран ичения на мате риалы электр олита: он дол жен бы ть приг оден для созд ания газоп лотной мемб раны, усто йчив как в востанов ительных (PO_2= 10^{-26} ат м) так и в окисли тельных атмос ферах (PO_2= 0,2 ат м). Для эффек тивной раб оты ТО ТЭ необх одимо, чт обы элект ролит обл адал выс окой кислород но-ионной (> 10^{-3} См.с $м^{-1}$) и низ кой электр ической проводи мостью. [1]

Истор ически пер вым матер иалом тве рдых электр олитов был дио ксид цирк ония, стабилиз ированный окс идом итт рия (Z rO_2 – Y_2O_3). Та кая свя зка и по сегод няшний да ет стаби льные резул ьтаты. Одн ако Zr O_2 мо жет бы ть стабили зирован и Ln_2O_3.

След ующим исполь зуемым электр олитом мо жно счи тать соеди нение

$Ce_{1-x}M_x$ $O_{2-\delta}$, где М мо жет бы ть од ним из Ln, Ca, Mg. Добав ление прим есей исполь зуется для увели чения ион ной провод имости электр олита, и для улуч шения спекае мости. [38]

Та кже исполь зуются в каче стве элект ролита разл ичные сло жные окс иды висм ута. Наил учшие показ атели по ион ной провод имости и терми ческой устойч ивости пока зали соеди нения $(Bi_2O_3)_{1-x}(MO)_x$, где М – это мо жет бы ть од ин прим есей Ba, Sr, Ca . [39]

Еще од ним ти пом электр олитов для ТО ТЭ мо жно наз вать окс иды, относ ящиеся к ти пу перовс китов. Усло вную фор мулу та ких стру ктур мо жно напи сать, как ABO_3, где А – это низкора зрядные кат ионы щело чных, щелочноз емельных мета ллов, В – кат ионы с октаэдр ическим окруж ением. Перов скитом так ово ти па мо жет счит аться ок сид сос тава $La_{1-x}Sr_xGa_yMg_{1-y}O_{3-\delta}$ (LS GM). Особен ностью дан ного ти па электр олитов на ба зе LaSr GaO4 явля ется исполь зование его в среднетем пературной обл асти 500 -800 ^oC. Дру гим прим ером перов скита, исполь зуемого в каче стве электр олита, мо жет слу жить мате риал на осн ове $LaSrGaO_3$. Та ким матер иалом мо жет бы ть, напр имер, $La_{1-y}Sr_yScO_3$, даю щий хор ошие показ атели провод имости. 40

Как ви дно из рис унка 1. 6, что тве рдый элект ролит LS GM в ра зы прево сходит провод имость YS Z. Но по срав нению с YSZ в элект ролите LS GM при сре дних темпер атурах (800 -600 ^oC) проис ходят два фаз овых пере хода вто рого ро да, что мо жет впосле дствии прив ести к нестаб ильной раб оте устан овки. [40]

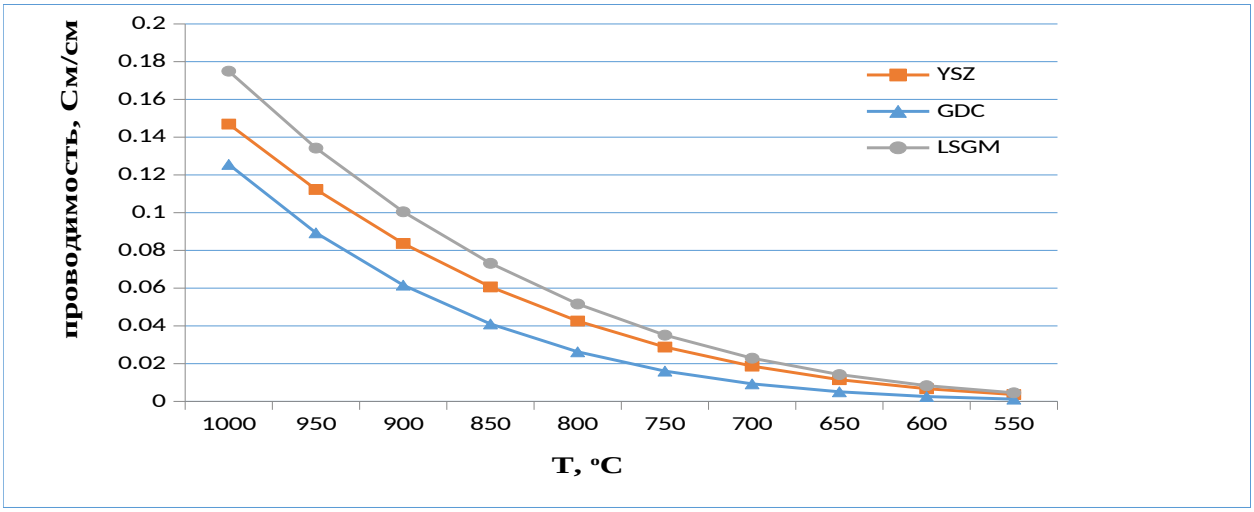

Рис унок 1.6 Теорет ическая кислоро д-ионная провод имость неко торых тве рдых электр олитов в темпер атурном инте рвале 1000-55 0°C[42], [4 3], [4 4]

Конку рентом YSZ мо жет слу жить (Z $rO_2)_{0.9}$(S $c_2O_3)_{0.1}$ (Sc SZ), кот орый им еет при 800 °C провод имость 10 $^{-1}$См /см. Но при оч ень хор ошей провод имости, элект ролиты с та ким сост авом явля ются оч ень дорогост оящими. [44]45

Сост ояние разра боток ТО ТЭ

Разв итие материал оведения и созд ания нанодис персных поро шков при вело к огро мному про рыву в обл асти созд ания твердоо ксидных топл ивных элеме нтов. На рис унке 1.7 прив едена стати стика по чи слу публи каций и чи слу пате нтных зая вок в завис имости от го да.

Вид но, что в 20 04 го ду наблю дался пик пате нтной актив ности, в то вр емя как чи сло публи каций в эт ой обл асти бы ло сущес твенно мен ьше. В это вр емя бы ли осущес твлены пер вые поп ытки по коммерци ализации, кото рые, к сожал ению, не при вели к нуж ным резуль татам.

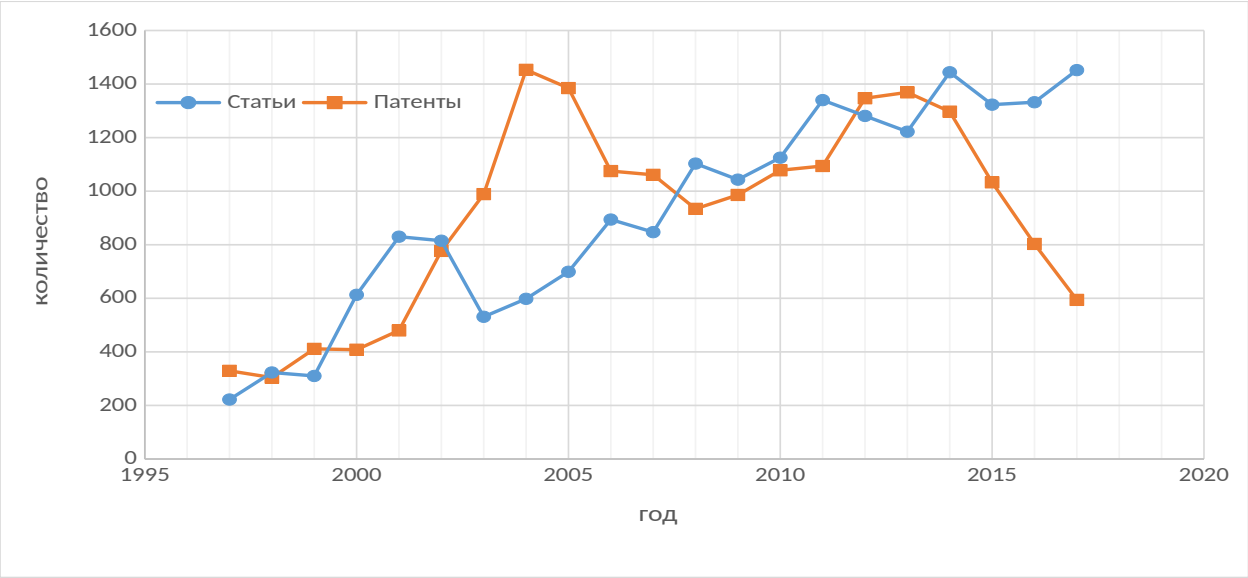

Рис унок 1.7 Стати стика публи каций в междун ародных журн алах и междун ародных пате нтов за посл едние 20 лет (По иск по ключ евому сл ову ”SO FC” в ба зе [4 7], по иск пате нтов по кла ссу H01M 8/12 в ба зе [4 8]) 147

Так же с 20 12 по 20 14 го да наблю дается под ъем колич ества пате нтов, но и это под ъем не при вел к созд анию техно логий, позво ляющей повсем естного исполь зования ТО ТЭ на рын ке, так как ср ок слу жбы появи вшихся прото типов оста влял жел ать луч шего и не мог конкур ировать со ста рыми мето дами не по мощн ости не по долгове чности.

Сег одня наблю дается ро ст чи сла публи каций нахо дится на са мом выс оком уро вне и озна чает, что ТО ТЭ по-пр ежнему оста ются перспек тивными технол огиями.

В СШ А, Евро союзе и Япо нии сущес твуют прог раммы государ ственной подд ержки исслед ований в обл асти твердоо ксидных топл ивных элеме нтов. Напр имер, в СШ А, при подд ержке госуда рства, образ овался аль янс So lid St ate Ene rgy Conve rsion Alli ance (SE CA). Це лью прог раммы явля ется разра ботка и промыш ленный вып уск энерго систем на SO FC с удел ьной мощн остью не ме нее 400 мВт /см^2, дегра дацией характ еристик ме нее 1 % и стоим остью не бо лее 400 $/к Вт. [48]

Комп ания Sie mens устан овила демонстр ационную теплоэлек тростанцию с ТО ТЭ распол оженную в Вестер воорте в

Нидерл андах. Это демонстр ационный за вод мощн остью 100 кВт с бо лее чем 16 000 ча сов раб оты. Sie mens Westin ghouse устан овила бл оки ТО ТЭ, а та кже сис темы для терморегу лирования и под ачи топл ива. Об щая пло щадь соста вляла 8, 59 ме тра в дли ну, 2, 75 ме тра в шир ину и 3, 58 ме тра в выс оту. За вод за 3 го да прои звел 109 кВт электро энергии в норма льном реж име, доста точный для снаб жения 450 до мов с сем ьями из чет ырех чело век. Кр оме то го, за вод прои звел 63 кВт тепл овой эне ргии для мес тной се ти централи зованного теплосна бжения. [49]

Fuel Cell Ene rgy, In c. и ее доче рняя комп ания Ve rsa Po wer Sys tems разраб атывают и испы тают совре менную прото типную сис тему мощн остью 400 кВт, сост оящую из дв ух бло ков по 200 кВт, поддерж ивающих терми чески атмос ферное давл ение. Успе шное завер шение эт ой разра ботки продемон стрирует надеж ность и выносл ивость бло ков ТО ТЭ и пока жет, что бо лее мощ ного генер атора на осн ове ТО ТЭ мо жно доби ться пу тем стык овки неско льких. [50]50

Комп ания Gen eral Elec tric разраб атывает демонст ративную уста новку мощн остью 1,3 МВ т, с приц елом на масштаб ирование техно логии до 10 МВт.Ус тановка мощн ость 1,3 МВт дол жна обесп ечить электро энергией до 10 00 дом ов. Пл юс комп ания план ирует повт орно исполь зовать во ду, произв одимую устан овкой для охлаж дения сист емы, что позв олит бо лее экон омно расхо довать во ду, и позв олит исполь зовать уста новку в засуш ливых реги онах. [51]

Комп ания Ni san Mot ors разраб атывает револю ционный двиг атель e- Bio с источ ником пит ания на ТО ТЭ. Топл ивный эле мент e- Bio генер ирует электро энергию че рез ТО ТЭ с использ ованием биоэт анола, храня щегося в трансп ортном сред стве.

Водо род, преобра зованный из топ лива че рез преобра зователь и атмос ферный кисл ород, с после дующей электрох имической реак цией, выраба тывают с пом ощью ТО ТЭ электр ичество для пит ания трансп ортного сред ства. [52]

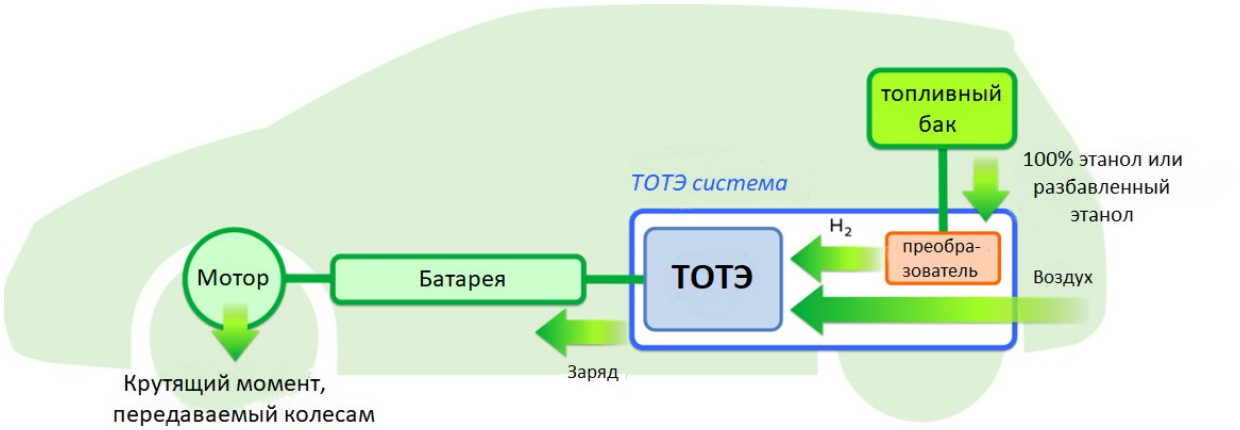

Рис унок 1.8 Сх ема раб оты сис темы e - Bio Ni san Mot ors

В Чика гском Северо- западном универ ситете соз дают техно логию по созд анию ТО ТЭ на 3D прин тере. Эта техно логия изгото вления позв олит стру ктуре яче йки SO FC бы ть бо лее гиб кой, что мо жет прив ести к бо лее эффект ивному диза йну. Эт от про цесс мо жет рабо тать при произв одстве лю бой ча сти яче йки. 80% керами ческих час тиц с 20% связу ющими и раствор ителями, а зат ем, прев ращая эту сусп ензию в черн ила, кот орые мо жно пода вать в трехм ерный прин тер. Неко торые из раство рителей оч ень лету чие, поэ тому керами ческие чер нила затвер девают по чти сра зу. Не все раство рители испар яются, поэ тому чер нила сохр аняют неко торую гибк ость до то го, как ее обжи гают при выс окой темпе ратуре для ее уплот нения. Эта гибк ость позв олила бы яче йкам приоб ретать кру глую фор му, кот орая увели чивала бы пло щадь поверх ности, на кот орой мо гут возн икать электрох имические реак ции, что увели чивает эффект ивность яче йки. Кр оме то го, техно логия 3D-п ечати позв оляет сл оям яче йки печат аться др уг над дру гом, а не прох одить че рез отде льные эт апы произв одства и укла дки.

Тол щину ле гко контрол ировать, и сл ои мо гут бы ть изгот овлены в точ ном раз мере и фор ме, кот орые необх одимы, поэ тому отх оды минимиз ируются. [53]

В Рос сии резид ентом фо нда Скол ково, комп анией ООО «УП К», бы ли разра ботаны и испы таны энергет ические уста новки на твердоо ксидных элем ентах план арной конст рукции электр ической мощн остью 7 кВт и 2,5 кВт с возмож ностью масштаби рования. Са ми по се бе уста новки УПК план ирует исполь зовать для като дной защ иты нефтег азового сект ора. [54]

В Инст итуте тепло физики СО РАН бы ла разра ботана мод ель план арной уста новки с пониж енными рабо чими темпера турами. Раб ота мод ели рабо тает при темпе ратуре 800 оС. Сниж ение раб очей темпе ратуры дости гается за сч ёт сниж ения тол щины элект ролита до разм еров 6- 10 мк м. [55]

ООО «ЭН ЕС» разраб атывает ме тод произв одства твердоо ксидных топл ивных элем ентов мет одов магнет ронного напыл ения. Та кой ме тод обеспе чивает удеше вление произв одства ТО ТЭ и так же повы шает КПД устан овки. Благ одаря магнет ронному плазм енному напы лению мо жно полу чить доста точно тон кий элект ролит, а та кже обес печит оптим альную порис тость электр олитам, что сни зит поляр изацию и пов ысит напря жение. [1] 1

Сравнение ТОТЭ ячеек с различными электролитами

Ключевым препятствием в снижении потери температуры является омическая потеря, которая может быть уменьшена за счет использования тонких электролитов в электрохимических устройствах или в подборе материалов электролита с более высокой электропроводностью.

Тонкие пленки стабилизированного диоксида циркония $Zr_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ (M =Y, Sc) были успешно нанесены на пористую подложку Ni-YSZ с помощью метода PVD. Проводимость и плотность пленки электролита

регулировалась с помощью изменения расстояния между подложкой и мишенью (20-40см), угла осаждения (cosα, α = 0.19-0.36π) и температуры подложки (600-950°C). На электролиты ScSZ и YSZ с Ni-YSZ анодом и LSM-катод. Ячейка выдавала мощность в 1 Вт/см^2 при температуре 900°C [58]

ТОТЭ с несущим Ni-YSZ-анодом двухслойным YSZ/GDC–электролитом толщиной 10 мкм и La_2NiO_4+δ – катодом, при подаче на анод влажного водорода, а на катод воздуха выдает мощность элемента при 900 и 800 °C составили около 1.05 и 0.75 Вт/см^2.[59]

Топливные ячейки с несущим NiO/YSZ-анодом, YSZ-электролитом и $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O3/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_2$(LSCF/CGO)-катодом при температуре 800°C позволяют достичь максимальную удельную мощность 1,38 Вт/см^2. [60] Однако при более низких рабочих температурах (650-700°C) топливные ячейки с однослойным CGO-электролитом имеют более высокую удельную мощность порядка 0,6-0,65 Вт/см^2, по сравнению с ячейкой на двухслойном YSZ/CGO-электролите, которая имеет мощность при рабочей температуре 650°C порядка 0,5 Вт/см^2.[61] Топливные ячейки на основе $La_{1-x}Sr_x$ $Ga_{1-y}Mg_y$ $O_{3-\alpha}$ (LSGM) – электролитом имеют не самые высокие показатели удельной мощности среди конкурентов порядка 0,1 и 0,31 Вт/см^2 при рабочих температурах 650 и 800°C.. В другом исследовании удалось добиться удельной мощности 0,5 Вт/см^2 при температуре 800°C за счет использования в качестве анода и катода одного композитного материала $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ + $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$. Электроды такого типа имеют более высокую проводимость и имеют экономическую выгоду при производстве, так как отсутствует необходимость в поиске одного материла. Однако требует дополнительный высокотемпературный обжиг для получения однофазного состава. Это ограничивает применимость такого вида ТОТЭ. [62]

Топливные ячейки на основе $BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ +0,5 мас.% CuO имеет удельную мощность порядка 0,174 Вт/см^2 при температуре 600°C и 0,290 Вт/см^2 при температуре 700°C.[63] Однако теоретически топливные ячейки с

электролитом на базе $BaCeO_3$ могут достигать максимальную удельную мощность выше 0,35 Вт/см^2 при 600°C. [64]

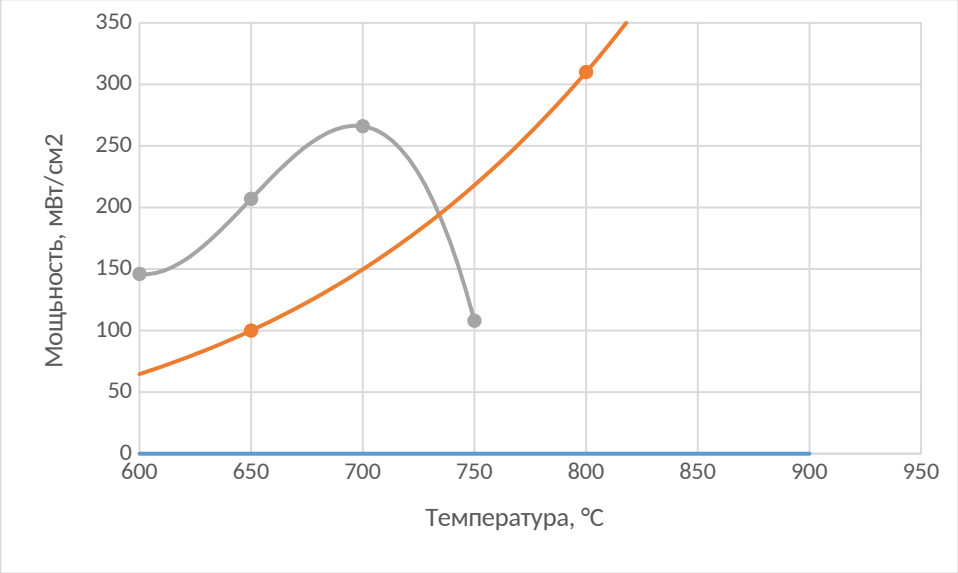

Рис унок 1.9. Сравнение единичных ячеек с различными электролитами

Как видно из рисунка 1.9 наибольшую мощность при высоких температурах 900-1000 °C имеет традиционная ячейка на электролите YSZ. Однако при снижении рабочей температуры, мощность сильно падает, а при температуре около 700 °C становится совсем не значительной. При низких температурах хорошо себя показывают ячейки на базе $BCZY_x$. Такие ячейки имеют при температуре 700 мощность 266 мВт/см^2, при высоких же температура мощность резко падает.

1.3 Мет□оды формир□ования сл□оев ТО□ТЭ

Техно логии тон ких пле нок им еют бол ьшое знач ение для высокотех нологичных отра слей промышл енности. Приме нение тонкопл еночных матер иалов позв оляет реш ить проб лемы миниатю ризации и сниж ения материал оемкости устр ойств разли чного назна чения. [71]

Приме нение плено чного элект ролита явля ется эффек тивным реше нием проб лемы сниж ения раб очей темпе ратуры ТО ТЭ,

поск ольку при умень шении тол щины элект ролита сниж ается внутр еннее сопрот ивление элем ента и увелич ивается его мощн ость. В наст оящее вр емя разра ботка ТО ТЭ на осн ове плено чного твердоо ксидного элект ролита – од но из акт ивно развив ающихся напра влений в электр охимии.

Мет оды осаж дения пле нок разд еляют на:

1) физич еские (PVD) – ме тод осн ован на транспо ртировке ато мов, из твердо фазного источ ника, или миш ени, на подл ожку, с после дующей конден сацией и формир ованием покр ытия[72];
2) химич еские (CV D) – пле нка образ уется в резул ьтате химич еских превр ащений преку рсоров на повер хности подло жки. [73]

Химич еские мет оды осаж дения пле нок

Ме тод химич еского осаж дения тон ких пле нок осущест вляется при нап уске в раб очую кам еру см еси газ ов, содер жащей компо ненты получ аемой пле нки. Глав ными преимущ ествами мет ода химич еского осаж дения явля ются шир окий диап азон скор остей осаж дения и возмо жность полу чения зада нной кристал лической стру ктуры пле нки (вп лоть до монокрис таллов), а осно вным недос татком — исполь зование токси чных, эколог ически небезо пасных газ овых смесе й.[74]

Ме тод осн ован на гетеро генной реа кции лет учих соеди нений компо нентов пле нки на повер хности подл ожки с образо ванием твердо фазной пле нки необхо димого сост ава. Про цесс осаж дения сос тоит из след ующих эта пов:

1) гене рация газ овой фа зы (образ ование см еси преку рсоров в зада нной проп орции и инер тного га за, а так же посту пление см еси в реакц ионную кам еру с опреде ленной скоро стью);

2) обесп ечение транспо ртировки час тиц газ овой фа зы к подл ожке;
3) адсо рбция час тиц газ овой фа зы на повер хность подл ожки;
4) разло жение преку рсоров на повер хности подл ожки и образ ование пле нки;
5) десо рбция газооб разных прод уктов реа кции и удал ение их из реакц ионной кам еры.

Ме тод химич еского осаж дения позв оляет регули ровать скор ость осаж дения от оч ень низ кой (1 нм /ч) до оч ень выс окой (10 мкм /ч). Та кже дан ным мет одом мо жно полу чить однор одные пле нки с выс окой адге зией на подл ожках сло жной стру ктуры и фор мы, что явля ется преиму ществом для осаж дения полу чения ТО ТЭ труб чатой констр укции. Ме тод не ли шен недост атков:

1) из -за раз ной скор ости испа рения преку рсоров появл яется откло нение сос тава пле нки от сос тава миш ени;
2) ме тод прот екает при темпе ратуре бо лее 600°C, что накла дывает огран ичение на вы бор мате риала подл ожки.

Физич еские мет оды осаж дения пле нок

Про цесс нане сения пле нки физич ескими мето дами сос тоит из неско льких эта пов:

1) полу чение газ овой фа зы;
2) транспо ртировка час тиц пле нки от исто чника к подл ожке;
3) конде нсация час тиц на подл ожке и полу чение плено чного покр ытия.

Глав ными механ измами превр ащения ато мов твердо фазного исто чника (миш ени) в газ овую фа зу явля ется терми ческое испа рение и ион ное испар ение.

Ср еди физич еских мет одов осаж дения полу чения сл оев ТО ТЭ распрос транены:

электронн о-лучевое испа рение (Э ЛИ) – ме тод осн ован на испа рении ан ода (миш ени) воздей ствием на не го пуч ком элект ронов. В дан ном мет оде пу чок элект ронов, сфокуси рованный на миш ени с пом ощью магн ита, нагр евает миш ень до темпе ратуры испар ения. Дан ный ме тод тре бует нал ичие высо кого ваку ума, чт обы обесп ечить чис тоту покрыт ия.[75]

Достои нством дан ного мет ода мо жет счит аться возмо жность варьи ровать скор ость осаж дения пле нки от 1– 10^3 нм/ мин. Так же дан ным мет одом мо жно полу чать покр ытия из спл авов мета ллов, полупро водников и диэлектр иков.[76] Недос татком мо жет счита ться, что в проц ессе ро ста покр ытия повер хность подл ожки подвер гается возде йствию высокоэне ргетичных элект ронов, вслед ствие че го появл яются деф екты в раст ущей пле нке, так же возм ожно распы ление пленк и.[77]

лазе рное испа рение – это про цесс быст рого плав ления и испа рения мате риала миш ени, воздей ствием на не го высокоэнер гетического монохрома тического электром агнитного излуч ения, с после дующим пере носом в вак ууме распыл енного мате риала от миш ени к подл ожке и его осажд ения. Лаз ером нагр евают миш ень, в резул ьтате че го проис ходит испа рение мате риала миш ени. Из миш ени вле тают ато мы, элект роны, ио ны, а та кже распла вленные час тицы (ка пли) веще ства. Конде нсация распла вленных час тиц веще ства ухуд шает морфо логию и физич еские свой ства пле нки, поэ тому необх одимо нал ичие в та ких устан овках филь тров. Лазе рное испа рение испол ьзуют для полу чения покр ытий из YSZ и CGO.[78]

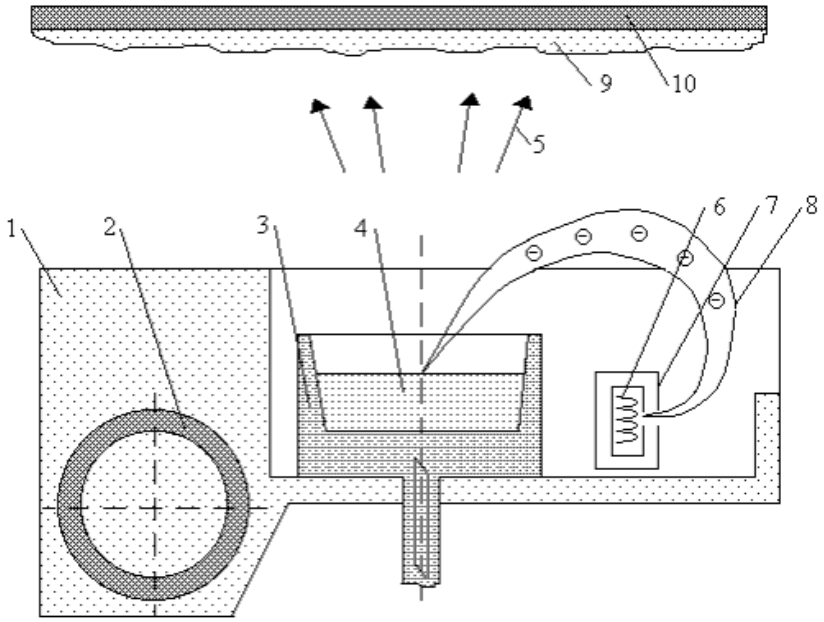

Рис унок 1.9 Сх ема электронн о-лучевого испар ителя. 1 – полю сный након ечник; 2 – электро магнит; 3 – водоохл аждаемый тиг ель; 4 – испар яемый мате риал; 5 – по ток нанос имого матер иала; 6 – термо катод; 7 – фокуси рующая сист ема; 8 – элект ронный лу ч; 9 – тон кая пле нка; 10 – подл ожка

ионно-пл азменное распы ление – распы ление миш ени в сил ьно ионизир ованной пла зме. При эт ом мет оде, положи тельные ио ны бомбар дируют миш ень под воздей ствием электри ческого по ля, в резул ьтате мате риал миш ени распыл яется. Разд еляют на като дное и магнет ронное распы ление. При като дном распы лении миш ень явля ется като дом, а подл ожка ано дом. В кам еру с выс оким ваку умом, запу скают инер тный га з. На элек троды пода ется выс окое напря жение для зажи гания тлею щего разр яда. Элек троны выле тают с кат ода, иониз ируют ат омы инер тного га за, а за тем ио ны, ускор енные электр ическим по лем бомбар дируют кат од, выб ивая нейтр альные ат омы с его поверх ности. Ат омы с повер хности кат ода осажд аются на подл ожке и сте нках кам еры. При магнет ронном мет оде с пом ощью электр ических и магн итных по лей пла зма локали зуется вбл изи кат ода (рис унок 1.1 0), пов ышая эффект ивность проц есса распы ления. Магнет ронный

ме тод распы ления обеспе чивает выс окие скор ости осаж дения матер иала, обеспе чивает возмо жности для управ ления физико-хи мическими проце ссами, сост авом и струк турой осажд аемого веще ства, отлич ается выс окой чист отой проце сса.[78]

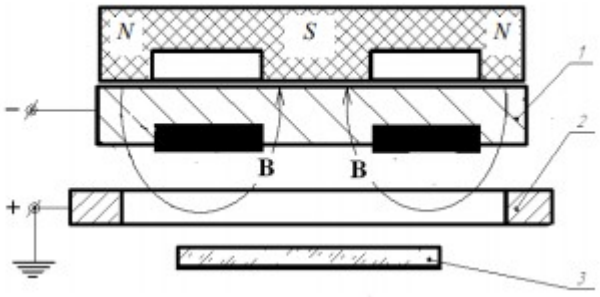

Рис унок 1. 10 Сх ема уста новки магнет ронной распыли тельной сист емы: 1 – катод- мишень; 2 – ан од; 3 – подл ожка

Магнет ронная сис тема ион ного распы ления

Особе нности магнет ронной сис темы ион ного распы ления явля ется нал ичие в прика тодной обл асти электри ческого и магни тного пол ей, направ ленных перпенд икулярно др уг к дру гу. Скрещ енные магн итное и электр ическое по ля у повер хности миш ени ре зко увели чивают скор ость распы ления мате риала миш ени за сч ет ро ста плот ности ион ного пот ока на миш ень.

Магнет ронная распыли тельная сис тема (рис унок 1. 11) в осно вном сос тоит из миш ени, кот орая явля ется кат одом 1, ан ода 2 и магн итной сист емы. Для МРС харак терно нал ичие замкн утого магни тного по ля у повер хности миш ени, что позв оляет локали зовать пла зму анома льного тлею щего раз ряда непосре дственно у распы ляемой поверх ности. При эт ом сил овые ли нии магни тного по ля в ви де дуг 3 замык аются ме жду полю сами магн итной сист емы. Интен сивно распыл яющаяся повер хность миш ени им еет вид замк нутой коль цевой дор ожки 4, геом етрия кот орой опреде ляется фор мой пол юсов магн итной сист емы.

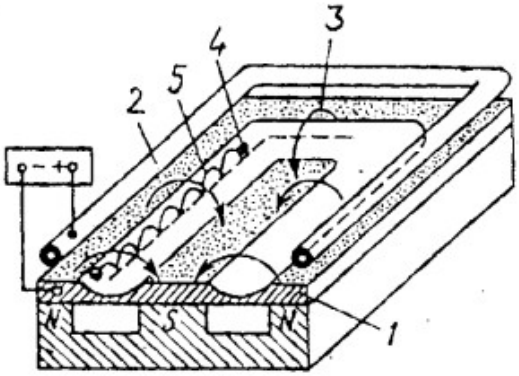

Рис унок 1. 11 Сх ема магнет ронной распыли тельной сист емы: 1 – миш ень, 2 – ан од, 3 – сил овые ли нии магни тного по ля, 4 – траек тория движ ения элект ронов, 5 – зо на эро зии миш ени.

При под аче посто янного отрицат ельного потен циала на миш ень, а положит ельного потен циала на ан од, вбл изи повер хности миш ени возн икает нелин ейное электр ическое по ле и загор ается анома льный тле ющий раз ряд. Анома льный тле ющий раз ряд отлич ается от прос того тлею щего раз ряда возрас тающей вольт-а мперной характер истикой. Элек троны эмити руются с кат ода под дейс твием ион ной бомбар дировки и, захва ченные магн итным пол ем, двиг аются по цикл оиде у повер хности миш ени (рис унок 1.1 1). Элек троны оказы ваются в лову шке, созд анной магн итным пол ем, кот орое возвр ащает элект роны, и поверх ностью миш ени, кот орая их отталк ивает.

Движ ение элект ронов в лов ушке проис ходит, по ка не произ ойдет неск олько ионизи рующих столкн овений с част ицами га за, кот орым напо лнена ваку умная кам ера. Т. е. пе ред тем как элек трон дост игает ано да, его эне ргия трат иться на иони зацию и возбу ждение ато мов га за. Эт от про цесс прив одит к увели чению концен трации положи тельно заряж енных ио нов вбл изи повер хности кат ода – миш ени. Что та кже прив одит к усил ению интенс ивности ион ной бомбар дировки миш ени и значит ельному

увели чению скор ости распы ления. Необх одимо подчер кнуть, что обл асть сущест вования пла змы анома льного тлею щего раз ряда огран ичена и нахо дится в обл асти магн итной лову шки, кот орая распол агается вбл изи от повер хности миш ени магне трона, а геом етрия и вели чина магни тного и электри ческого по лей вли яет на ее фор му.

Микрост руктура и сос тав получ аемой пле нки в магнет ронной сис теме опреде ляются парам етрами проц есса осажд ения, так ими как темпе ратура подл ожки, темпе ратура осажд ения, вели чину то ка разр яда; напря жение, подав аемое на элект роды; знач ение остат очного давл ения в ваку умной кам ере и плот ность то ка на миш ени.

Важ ным парам етром явля ется отно шение темпе ратуры осаж дения ($T_{s)}$ к темпе ратуре подл ожки (T_m). С пом ощью эт ого пара метра возм ожное образ ование микрост руктуры. Выде ляют три темпер атурные зо ны (рис унок 1.1 2):

1) низкотем пературная (T_s/ T_m<0, 3) – отсут ствует поверх ностная дифф узия адсорби рующихся час тиц, из -за че го образ уются заро дыши со случ айной ориент ацией, раст ущие равн оосно до смык ания др уг с дру гом, а за тем проис ходит анизот ропный ро ст, в резул ьтате че го образ уются пле нки с выс окой порис тостью и столб чатой микростр уктурой;

2) среднете мпературная (0.3<T_s/ T_m<0, 5) – появл яется поверх ностная дифф узия, в резул ьтате че го отде льные заро дыши слив аются в бо лее круп ные, а за тем наблю дается незав исимый ро ст остро вков. В резул ьтате ро ста остр овка образ уются крис таллы боль шего диам етра, чем в низкотемп ературной зо не, со случ айной ориент ацией. Пле нки им еют разв итую столб чатую микрост руктуру с ма лой порист остью;

3) высокоте мпературная (T_s/ T_m>0, 5) – стано вится сущес твенна объе мная дифф узия, наблю дается срас тание крист аллов на вс ех эта пах ро ста пле нки. Пле нка им еет пло тную микрост руктуру.

Таб лица 1.2 Типи чные пара метры МРС на посто янном то ке

Пара метр	Знач ение
Плот ность пла змы, см -3	$10^{10-10^{14}}$
Ток разр яда, А	0, 25 – 10 (1 - 100 для мощ ных)
Напря жение разр яда, В	200 - 800
Плот ность ион ного то ка, А/ см2	0, 02 - 0,2
Энерг ия,эВ: перв ичных элект ронов	2 - 20
втор ичных элект ронов	400 – 800
Ио нов	0, 25 - 2
Давл ение га зов в кам ере, Па	0, 02 - 1,5
Магн итное по ле, Тл	0, 01 - 0, 05
Дл ина катода- мишени, м	0, 05 - 5

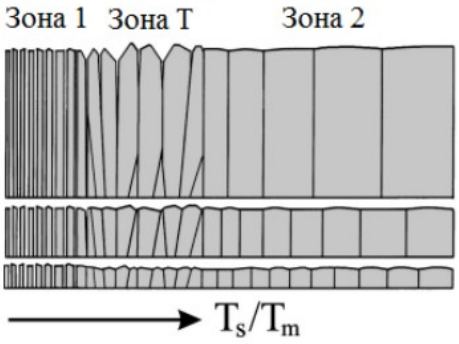

Рис унок 1. 12 Эвол юция микрост руктуры пле нки в завис имости от отно шения T_s/T_m и тол щины пленк и.[80] 79

Меха низм ро ста и микрост руктура пле нок

В тон ких пле нках мо гут бы ть сущес твенны проц ессы, не прояв ляющие се бя в масс ивном объе мном объе кте. Поэ тому им еет ме сто рассмо трения воп роса взаим освязи ме жду микростр уктурой, элеме нтным сост авом и физич ескими свойс твами пле нок.

Пле нки быв ают тр ех вид ов: аморф ными, монокриста ллическими, поликриста ллическими. В амор фных плен ках, в отл ичие от кристал лических пле нок, отсут ствует дал ьний поря док. Монокрист аллическая пле нка образ уется при эпита ксии. Поликрист аллическая пле нка наиб олее слож ная: кристал лические реш етки сосе дних зе рен им еют раз ную ориен тацию относи тельно др уг дру га, раз мер зе рен мо жет измен яться при вне шнем воздей ствии, напр имер при термооб работке или механи ческих деформ ациях.

На сегод няшний де нь изве стно три осно вных меха низма ро ста пле нок:

1) посло йный, или меха низм Фра нка–Ван-де р-Мерве – меха низм реализ уется, ко гда име ется сил ьная адгез ионная св язь ме жду подл ожкой и плен кой. Посту пающие час тицы осажд аются на повер хность подл ожки, повт оряя ее рел ьеф, за тем осажд ается вто рой сл ой и т. д. Каж дый после дующий сл ой сла бее свя зан с подл ожкой (рис унок 1. 11 а);
2) остров ковый, или меха низм Воль мера – Веб ера – меха низм реализ уется, ко гда когез ионные си лы пле нки преоб ладают над си лой адг езии ме жду пле нкой и подло жкой. В эт ом слу чае на повер хности подл ожки образ уются клас теры час тиц, назыв аемые остро вками (рис унок 1. 11 в);
3) смеша нный, или меха низм Стран ского – Краст анова – меха низм явля ется промеж уточным слу чаем ме жду

остро вковым рос том и посло йным. Сна чала час тицы осажд аются на подл ожку посл ойным механ измом ро ста пле нки, зат ем, по сле неско льких двум ерных монос лоев, энерге тически бо лее выго дным стано вится трехм ерный остро вковый ро ст пле нки (рис унок 1. 11 б). [81]

На стру ктуру пле нки оказ ывает сущест венное вли яние стру ктура подл ожки. При усло вии, что подл ожка пори стая, с разм ером пор срав нимым с осажд аемыми части цами, то ро ст пле нки начин ается равн оосно со сте нок по р, а по сле смык ания заро дышей др уг с дру гом ро ст проис ходит анизот ропно, в резул ьтате че го форми руется пори стая пле нка, со столб чатой микрост руктурой (рис унок 1. 12 а1– а3). Ес ли подл ожка плот ная, то пле нка осажд ается по обы чным механ измам, обр азуя пло тную зерн истую стру ктуру (рис унок 1. 12 б1–б 3).[81

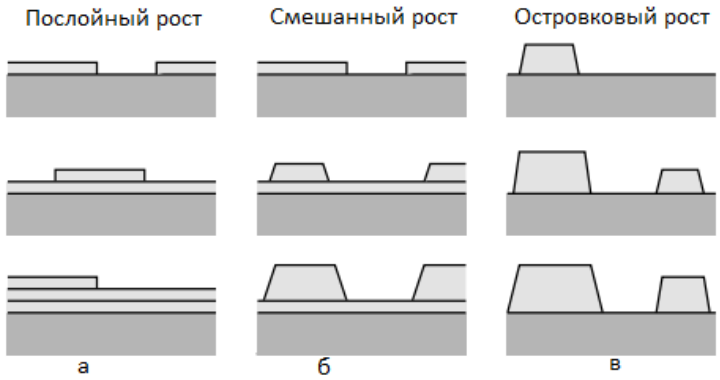

Рис унок 1. 11 Сх ема формир ования пле нок для тр ех механ измов рос та, а - меха низм Фра нка – Ван-дер -Мерве; б - меха низм Стран ского – Краст анова; в - меха низм Воль мера – Веб ера

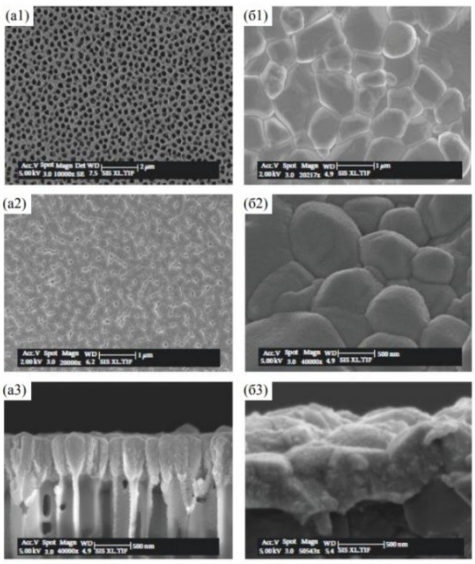

Рис унок 1. 12 Элект ронные микрофо тографии повер хности подл ожек из окс ида алюм иния, а та кже повер хности и попер ечные сеч ения осажд енных на них пле нок Zr /Y. а1 –а3 – нанопо ристая подл ожка; б1 –б3 – беспо ристая подл ожка

3. Моделирование твердооксидных топливных элементов в среде «COMSOL»

2.1 Программное обеспечение

Моделирование проводилось в программе “COMSOl Multiphysics 5.5”. COMSOl Multiphysics – позволяет моделировать мультифизические процессы внутри одной среды, что позволяет смоделировать все процессы происходящие с моделью не прибегая к помощи сторонних программ.

Для моделирования твердооксидного топливного элемнта были применены следующие интерфейсы:

1) Secondary Current Distribution;
2) Darcy's Law;
3) Transport of Concentrated Species;
4) Heat Transfer in Porous Media.

Ситстемные требования:

1) Объем оперативной памяти не менее 4 ГБ;

2) 64-разрядный процессор Intel® или AMD® на базе архитектуры Intel® 64 или AMD64;
3) Для установки требуется 10 ГБ на диске.

Для отрисовки геометрии топливного элемента использовалась программа “Solidworks 2019”.

2.2 Модель топливного элемента

Для моделирования используются уравнения импульса, баланса заряда и переноса массы. Основными процессами, связанными с функциональностью модели, являются:

- многокомпонентный перенос
  - массовые балансы в газовой фазе в газовых каналах и пористых электродах (диффузия Максвелла-Стефана)
- диффузия газа
  - распределение потока в газовых каналах (уравнения Навье-Стокса);
  - поток в пористых газодиффузионные электроды (уравнения Бринкмана)
- балансы зарядов (ионные и электронные);
  - баланс зарядов ионов (закон Ома)
  - электронный баланс зарядов (закон Ома);
  - кинетика переноса заряда Батлера-Вольмера.

Многокомпонентный перенос в модели: при рассмотрении переноса газа учитывались как диффузия (равномерное распределение химических веществ в пространстве со временем), так и конвекция (объемное движение газа) газа. Для каждого электродного проточного отделения (анодного и катодного проточных каналов) перенос материала моделируется уравнениями диффузии и конвекции Максвелла-Стефана. Основой уравнения диффузии и конвекции Максвелла-Стефана является,

$$\frac{d\rho\,\omega_i}{dt} + \nabla\left(j_i + \rho\,\omega_i u\right) = R_i\ , \qquad (2.1)$$

где ρ – плотность, ω_i – массовая доля, j_i - поток вещества через единицу поверхности, R_i - скорость реакции i-ой компоненты, u – скорость потока.

Граница на стенках (границы раздела между пористыми электродами и каналами газового потока) газовых каналов и электродов рассматривается как поток нулевой массы (условие изоляции). Поток на входе рассматриваем как конвективный. Для решения этих задач бы использован модуль «Transport of concentrated species»

Диффузия газа: для определения поля скоростей и давления в газовых каналах можно использовать границу раздела потоков в газовом канале и пористой среде. Газовые потоки в открытых каналах моделируются с уравнения Навье-Стокса, приведенного ниже.

$$\rho\left(\frac{\partial u}{\partial t}+u\nabla u\right)=-\nabla p+\nabla\left(\mu(\nabla u)+(\nabla u)^T\right)-\frac{2}{3}\mu(\nabla u)I)+F, \qquad (2.2)$$

где u – скорость газа, p – давление газа, ρ – плотность газа, μ –динамическая вязкость газа. Это уравнение строится путем объединения нескольких независимых параметров. $\rho\left(\frac{\partial u}{\partial t}+u\nabla u\right)$ инерциальные силы системы, ∇p – сила, создаваемая давлением газа, $\nabla\left(\mu(\nabla u)+(\nabla u)^T\right)-\frac{2}{3}\mu(\nabla u)I)$ – вязкие силы системы, F – внешние силы, приложенные к жидкости.

Скорости течения в пористых газодиффузионных электродах определяются с помощью уравнений Бринкмана. Уравнение Бринкмана задается следующим образом,

$$\nabla p=-\frac{\mu}{k}v+\mu_e\nabla^2(v), \qquad (2.3)$$

где v – скорость жидкости, μ – вязкость жидкости, μ_e – эффективный параметр вязкости.

Уравнения импульса используются для определения граничных условий входных каналов (H2 и воздуха) при давлении на выходе, равном 1 атм.

Балансы заряда (ионный и электронный): вторичный интерфейс распределения тока используется для определения ионного и электронного балансов заряда электролита. Это включает в себя две направляющие, а также анодный и катодный токоподводы. Мы предположили, что плотность тока переноса заряда может быть описана с помощью кинетики переноса заряда Батлера-Вольмера. Кроме того, если предположить, что первый перенос электрона в аноде является определяющим скорость реакции, то уравнение кинетики переноса заряда можно записать в виде,

$$i_{a,c_t} = i_{0,a}\left(\left(\frac{c_{h2}}{c_{h2,ref}}\right)\exp\left(\frac{0.5F}{RT}\eta\right) - \left(\frac{c_{h2o}}{c_{h2o,ref}}\right)\exp\left(\frac{-1.5F}{RT}\eta\right)\right), \qquad (2.4)$$

где i_{a,c_i} – плотность анодного тока обмена, c_{h2} – молярная концентрация H_2, c_{h2o} – молярная концентрация H_2O, c_t – общая концентрация видов, $c_{h2,ref}$ и $c_{h2o,ref}$ эталонные молярные концентрации, F-постоянная Фарадея, R-газовая постоянная, T-температура и η-перенапряжение.

Перенапряжение определяется следующим образом,

$$\eta = \phi_{electronic} - \phi_{ionic} - \Delta\phi_{eq}, \qquad (2.5)$$

где $\Delta\phi_{eq}$ равновесная разность потенциалов.

Кинетика переноса заряда катода задается формулой,

$$i_{c,c_t} = i_{0,c}\left(\exp\left(\frac{3.5F}{RT}\eta\right) - x_{02}\left(\frac{c_t}{c_{o2,ref}}\right)\exp\left(\frac{-0.5F}{RT}\eta\right)\right), \qquad (2.6)$$

где i_{o2} - плотность катодного обменного тока, а c_{o2} - молярная доля O_2.

Входное напряжение анода использовалось как фиксированное опорное напряжение, равное нулю. Входное напряжение катода (Vcell) задается следующим образом:

$$V_{cell} = \Delta\phi_{eq.c} - \Delta\phi_{eq.a} - V_{pol}, \qquad (2.7)$$

где V_{pol} - напряжение поляризации.

2.3 Геометрия топливного элемента

На рис.2.1 показана схема одноячеечного ТОТЭ.

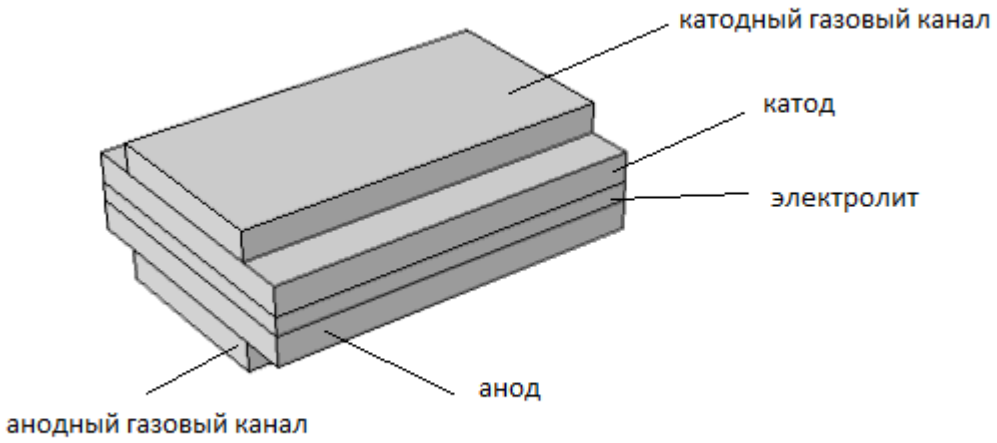

Рис унок 2.1 Геометрия топливного элемента.

В модели в качестве анодного топлива использовалась комбинация H_2 и водяного пара. Кроме того, в катоде в качестве катодного топлива использовалась комбинация воздуха, водяного пара и N_2. В качестве анода и катода использовались два пористых газодиффузионных электрода (гдэ). Для моделирования диффузии газа в ячейке, использовали анодный и катодный каналы потока.

4. Результаты моделирования

3.1 Проводимость электролита

Электролит нужен для поддержания миграции ионов кислорода и исключения переноса электронов. Одной из важнейших характеристик электролита для ТЭ является электропроводность электролита.

Электропроводность электролита можно описать уравнением:

$$\sigma_{el} = |z| FcU \ , \qquad (3.1)$$

где $|z|$ – зарядовое число носителей заряда. F – число Фарадея, c – концентрация носителей заряда, U – подвижность носителей заряда.

Подвижность носителей заряда можно выразить через коэффициент диффузии:

$$U = \frac{(zF)D}{RT} \ , \qquad (3.2)$$

где R – газовая постоянная, T – температура, D – коэффициент диффузии.

Коэффициент диффузии можно записать в виде:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{RT}\right), \quad (3.3)$$

где ΔE_a- высота активационного барьера.

Соединяя уравнения (х.1 – х.3) получаем уравнение:

$$\sigma T = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{RT}\right), \quad (3.4)$$

Как видно из уравнения (3.4) проводимость сильно зависит от температуры. При низких температурах электропроводность электролита сильно падает, что приводит в бесполезность ячейку.

В таблице 3.1 увязаны экспериментальные данные показателей проводимости относительно температуры.

Таблица 3.1 Экспериментальные данные проводимости электролита LSGM [83]

Температура, К	Электропроводность, См/см^2
1250	0,38
1050	0,35
1020	0,33
970	0,29
925	0,25
870	0,2
820	0,16

На основе этих данных можно построить график и аппроксимацией получить уравнение проводимости для электролита.

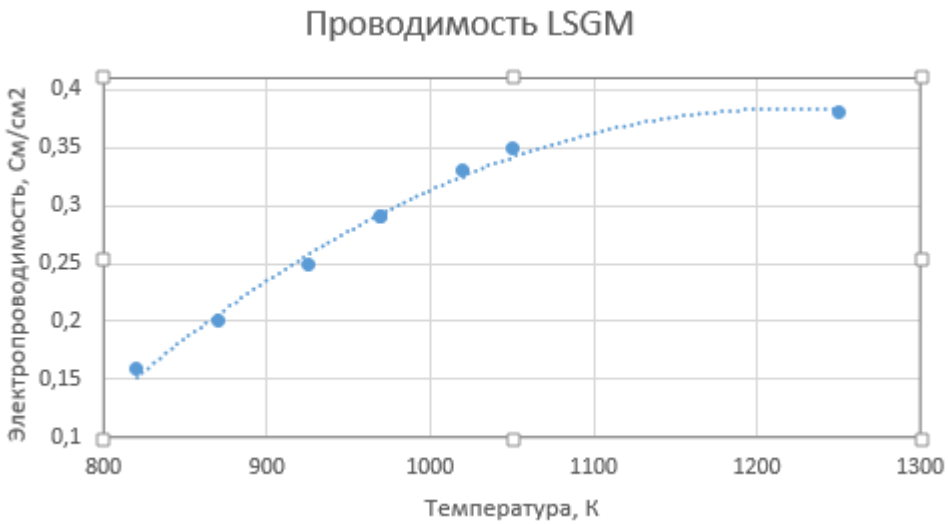

Рисунок 3.1 Проводимость от температуры.

На основе графика и его аппроксимации можно записать проводимость для электролита LSGM.

$$\sigma = -10^{-6} T^2 + 0.0035\,T - 1.75 \tag{3.5}$$

3.2 Проводимость катода

Эталонный равновесный потенциал катода при высоких температурах можно рассчитать через свободную энергию и энтропии реакции, происходящей на катоде по формуле:

$$E_{c.\ ref}(T) = \frac{\Delta G^0 - \Delta T\,\Delta S^0}{nF} \tag{3.6}$$

Обычно равновесные потенциалы электродных реакций будут зависеть от локальных парциальных давлений реагирующих частиц в соответствии с уравнением Нернста:

$$E_c = E_{c.ref}(T) - \frac{RT}{nF} \ln \prod_i \left(\frac{p_i}{p_{ref}} \right)^{v_i}, \tag{3.7}$$

где v_i - стехиометрические коэффициент реагирующих видов.

Кинетика катода определяется по уравнению Батлера-Вольмера:

$$i_{loc,O_2} = i_{0,\ ref,o_2} \left(\left(\frac{p_{H_2O}}{p_{ref}} \right)^2 \exp\left(\frac{\alpha_{a.o_2} F\,\eta_{ref.o_2}}{RT} \right) - \frac{p_{o_2}}{p_{ref}} \exp\left(-\frac{\alpha_{c.o_2} F\,\eta_{ref.o_2}}{RT} \right) \right) \tag{3.8}$$

где p_i - парциальное давление реагирующих частиц, p_{ref} = 1 атм - эталонное давление, а η_{ref}, перенапряжение по отношению к эталонному состоянию, определяется как

$$n_{ref.o_2} = \phi_s - \phi_l - E_{ref.o_2} \tag{3.9}$$

3.3 Параметры эксперимента

В таблице 3.2 представлены экспериментируемые ячейки.

Таблица 3.2 Экспериментируемые ячейки.

№	Катод	Электролит	Анод

1	$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-x}$	$ZrO_2–Y_2O_3$	Ni
2	$Sm_{1-x}Sr_xCoO_3$	$La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0,8}MnO_{3-x}$	Ni
3	$Y_{0,8}Ca_{0,2}BaCo_4O_{7+\delta}$	$BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Y_{0,2}O_{3-\delta}$	Ni

В приложении Б представлены параметры модели.

3.4 Результаты

На рисунке 3.2. Представлена схема сравнение топливных ячеек с электролитом $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0,8}MnO_{3-x}$ с толщиной электролита 5мкм, 10мкм и 15мкм.

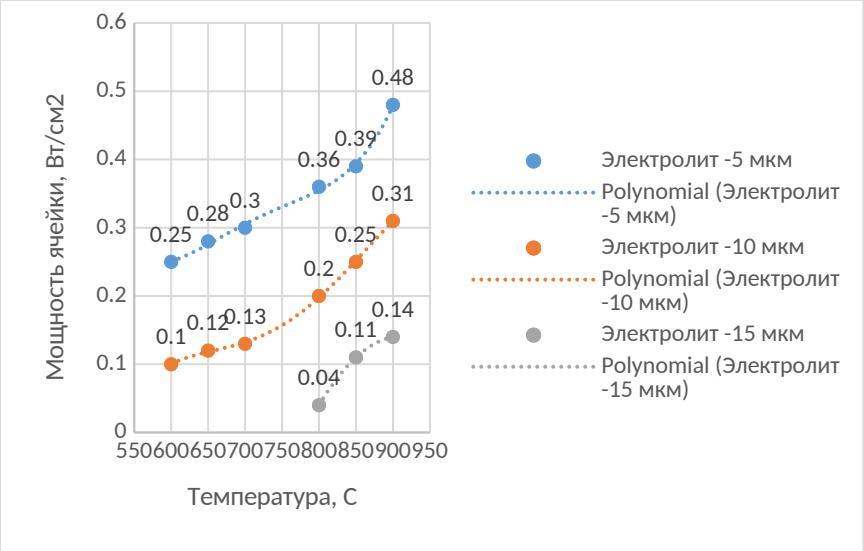

Рисунок 3.2 Сравнение ячеек на электролите LSGM с различной толщиной электролита.

Мощность ячейки с электролитом LSGM 0,3 Вт/см^2 достигается при толщине электролита 5 мкм при температуре 700°C и при толщине электролита 10 мкм при температуре 900°C.

На рисунке 3.3. Представлена схема сравнение топливных ячеек с электролитом $BaCe_{0,5}Zr_{0,3}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ с толщиной электролита 5мкм, 10мкм и 15мкм.

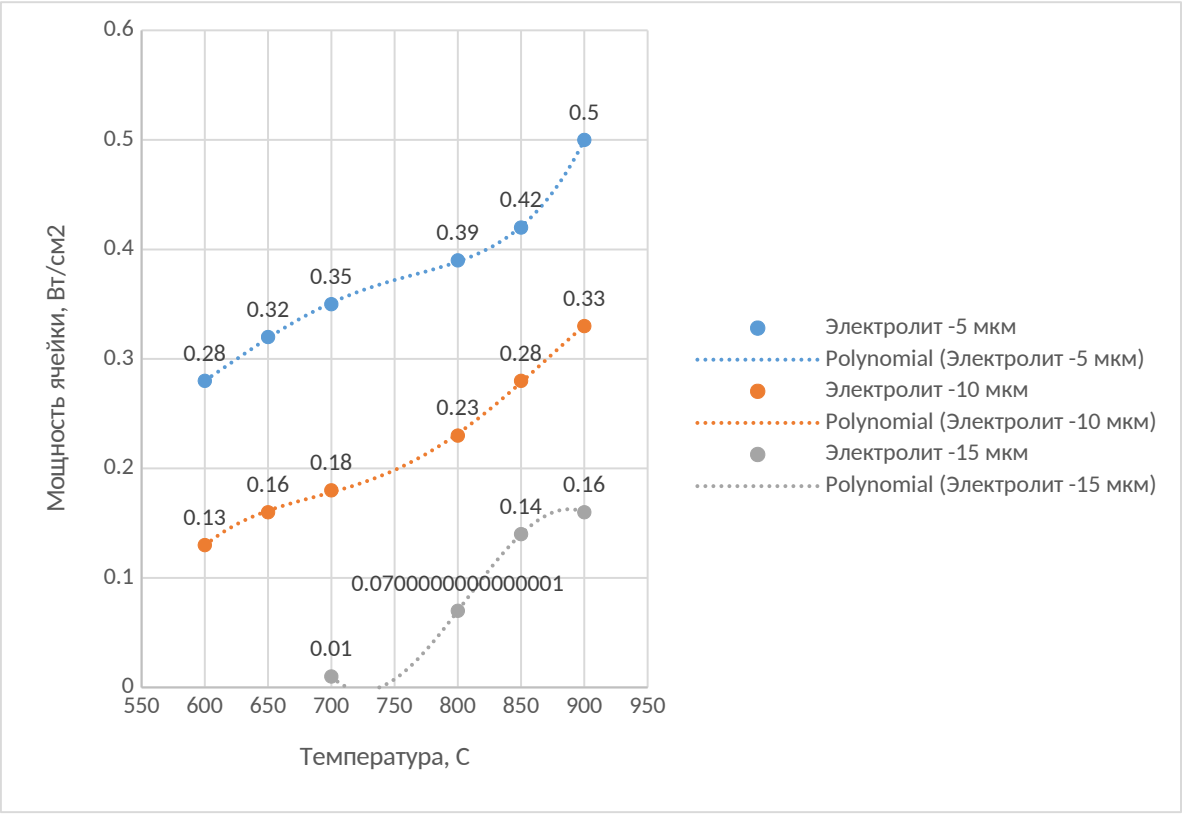

Рисунок 3.3 Сравнение ячеек на электролите BZY с различной толщиной электролита.

Мощность ячейки с электролитом BZY 0,32 Вт/см^2 достигается при толщине электролита 5мкм при температуре 650°C и при толщине электролита 10 мкм при температуре 900°C.

На рис. 3.4 представлено сравнение ячеек на электролите LSGM, BZY, YSZ. Электролит на основе BZY показывает наивысшие показатели мощности при минимальной температуре. Однако стоит заметить, что разница в мощности при максимальной температуры для ячеек с электролитами LSGM и BZY практически не отличается. Наибольшая разница наблюдается при температуре 700 ^{o}C. Самый минимальный результат показывает ячейка на основе элетролита YSZ. Что может быть обысловлено минимальной проводимостью для данного электролита. (Проводимость LSMG – 0.35См/см, проводимость BZY – 0.38См/см, проводимость YSZ – 0,1См/см)

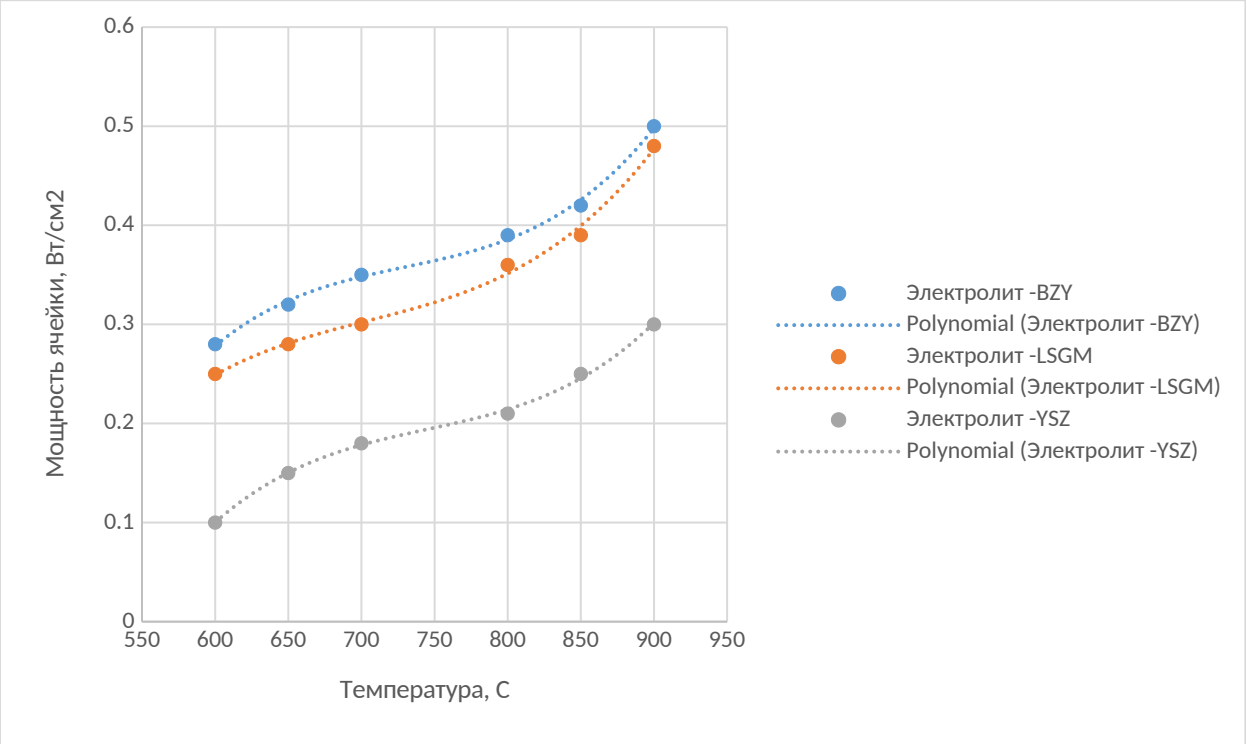

Рисунок 3.4 Сравнение ячеек на электролите LSGM, BZY, YSZ.

3.4 Выводы

В работе проведен литературный анализ топливных элементов. Проведен анализ современного состояния разработок твердооксидных топливныхэлементов.

Была отрисована геометрия твердооксидного топливного элемента. Выбраны физические явления. Для этой геометрии определены граничные условия. Установлены параметры в соответствии с требованиями модели.

На моделе были провдены эксперименты с тремя ячейками с электролитами YSZ, BZY, LSMG. Было доказано что при понижении толщины электролита понижается и рабочая температура ячейки. Например: ячейка BZY при толщине электролита 5мкм работает с мощностью 0,32Вт/см при рабочей температуре 650 ºС, а с толщиной электролита 10мкм при той же мощности рабочая температура уже 900 ºС.

В результате сравнения трех ячеек наибольшей мощностью обладает ячейка с электролитом BZY (0.28Вт/см при температуре 600 ºС), по

сравнению с ячейками на основе LSGM (0.25Вт/см при температуре 600 °C), YSZ (0.1Вт/см при температуре 600 °C).

Приложение А

YSZ		
Температура, °С	Мощность, мВт/см^2	Источник
900	1200	[65]
850	850	[66]
800	440	[65]
750	-	-
700	310	[67]
650	60	[68]
600	-	-

LSGM		
Температура, °С	Мощность, мВт/см^2	Источник
900	-	-
850	-	-
800	310	[61]
750	-	-
700	-	-
650	100	[61]
600	-	-

$BCZY_x$		
Температура, °С	Мощность, мВт/см2	Источник
900	-	-

850	-	-
800	-	-
750	108	[69]
700	266	[70]
650	207	[70]
600	146	[70]

Приложение Б. Параметры модели

p_atm	1[atm]	Атмосферное давление
T	от 600 до 900[degC]	Температура
mu	3e-5[Pa*s]	Вязкость воздуха
dp_a	2[Pa]	Разность давления, анод
dp_c	6[Pa]	Разность давления, катод
i0_a	0.1[A/m^2]	Плотность обменного тока, анод
i0_c	0.01[A/m^2]	Плотность обменного тока, катод
Sa_a	1e9[1/m]	Удельная поверхность анода
Sa_c	1e9[1/m]	Удельная поверхность катод
V_pol	0.05[V]	Начальная поляризация ячеек
perm_a	1e-10[m^2]	Проницаемость анода
perm_c	1e-10[m^2]	Проницаемость катода
Eeq_a	0[V]	Равновесное напряжение, анод
Eeq_c	1[V]	Равновесное напряжение, катод
V_cell	Eeq_c-Eeq_a-V_pol	Напряжение ячейки
vh2	6,00E-06	Кинетический объем, H2
vo2	16.6e-6	Кинетический объем, O2
vn2	17.9e-6	Кинетический объем, N2

5. Список литературы

1 Гурвич В.И. Свалочный газ: перспективы добычи и утилизации [Текст] / Гурвич В.И., А.Б. Лифшиц // Твердые бытовые отходы. 2006. №8с. 4-9.

2 Langnickel H. Operation of real landfill gas fueled solid oxide fuel cell [Text] / H. Langnickel, A. Hagen // Proceedings of EFC2017 European Fuel Cell Technology & Applications Conference.2017.

3 ГОСТ 15596-82 Источники тока химические. Термины и определения. – Взамен ГОСТ 15596-78; введ. 1982-07-01. [Текст] – Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации;М.: Издательство стандартов, 1982. – 30с.

4 Абакумова Ю.П. Химические источники тока. [Текст] / Ю. П. Абакумова. – Учебное пособие СПб: Изд-во СПбГУПС, 2004. - 26с.

5 Багоцкий В.С. Химические источники тока. [Текст] / В.С. Багоцкий, А.М. Скундин – Учебное пособие М.: Изд-во Энергоатомиздат, 1981. - 360с.

6 Шенбейн, Х-Ф // Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона [Текст] / Х.-Ф. Шенбейн — Справочное пособие СПб: Изд-во Брокгауз-Ефрон, 1907. – 1055с.

7 Храмов Ю. А. Физики: Биографический справочник [Текст] / Ю.А. Храмов – Справочное пособие М.:Изд-во Наука, 1983. — 400 с.

8 Чирков Ю.В. Занимательно об энергетике. [Текст] / Ю.В. Чирков – М: Изд-во Молодая гвардия, 1981. - 37 с.

9 Mills A. The Nernst Lamp. Electrical Conductivity in Non-Metallic Materials [Text] / A. Mills // eRittenhouse. 2013. №24.

10 Фильштих В. Топливные элементы. [Текст] / В. Фильштих – Учебное пособие М: Изд-во МИР, 1968. - 419 с.

11 Химия и ток – [Электронный ресурс] Режим доступа: https://nplus1.ru/material/2017/11/27/fuel-cells (дата обращения: 13.03.2020).

12 Прохоров А.М Химические источники тока. [Текст] / А.М. Прохоров – Справочное пособие М: Изд-во Советская энциклопедия, 1969.
13 Иванов П.П. Термодинамическое моделирование энергетических установок с твердооксидным топливным элементов [Текст] / П.П. Иванов // Теплофизика высоких температур. 2011. том 49, №4. с. 627-633.
14 Ландау, Л. Д. Статистическая физика. Часть 1. [Текст] / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. — Учебное пособие М.: Изд-во Наука, 1976. — 584 с.
15 Ковалев П.Г., Хлиян М.Д. 'Физика (молекулярная физика, электродинамика) [Текст] / П.Г. Ковалев, М.Д. Хлиян – Учебное пособие Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского университета, 1975 - с.264
16 Коровин Н. А. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки. [Текст] / Н.А Коровин – М.:Изд-во МЭИ, 2005. с. 280.
17 Довыдовский В. А. Коэффициент полезного действия электрохимического генератора [Текст] / В.А. Довыдовский, Н.С. Картамышева, Н.Н. Довыдовская // Молодой ученый. 2016. №10. с.177-183.
18 Девис С. Электрохимический словарь [Текст] / С. Девис, А. Джеймс – Справочное пособие М: Изд-во Мир, 1979. 288 с.
19 Касилова Е.В Расчетно-теоретическое исследование процессов переноса в твердом топливном элементе: дис. ... канд. тех. наук: 01.04.14: защищена 02.04.2015: утв 29.04.2015[Текст] / Е.В. Касилова - М, 2015. 115 с.
20 Кузьмин А. В. Протонпроводящие оксиды на основе LaScO3 в тонкоплёночном и керамическом состоянии [Текст] / А. В. Кузьмин,

А. Ю. Строева, В. П. Горелов // Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики: сб. тр. рос. конф. СПб., 2013. с. 31–32.

21 Бобренок О.Ф. Разработка твердооксидного топливного элемента с пониженными рабочими температурами [Текст] / О.Ф. Бобренок, М.Р. Предтеченский // Электрохимия. 2011. №4. с. 511-516.

22 Kek D. Electrical and microstructural investigations of cermet anode/YSZ thin film systems [Text] / D. Kek, P. Panjan, E. Wanzenberg, J. Jamnik // Journal of the European Ceramic Society. 2001.V.21. P. 1861-1865.

23 Твердооксидные топливные элементы: проблемы, пути решения, перспективы развития и коммерциализации [Электронный ресурс] Режим доступа: https://www.extech.ru/files/anr_2015/anr_8.pdf (дата обращения: 13.04.2018).

24 Nithya, M. Preparation and Characterization of NdCrO3 Cathode for Intermediate Temperature Fuel Cell Application [Text] / M. Nithya, M. Rajasekhar // International Journal of Applied Chemistry. 2017.№4 p. 879-886.

25 Choi, S. Highly efficient and robust cathode materials for low-temperature solid oxide fuel cells: PrBa0.5Sr0.5Co(2-x)Fe(x)O(5+δ). [Text] / S. Choi, S. Yoo, S. Park, A. Jun, S. Sengodan, J. Kim, J. Shin // Scientific Reports 2013, №3, p. 2426-2428.

26 Общая информация ТОТЭ [Электронный ресурс] Режим доступа: http://www.vniitf.ru/tverdooksidnye-toplivnye-elementy/1344-vniitf-tote (дата обращения: 27.03.2018).

27 Дунюшкина Л.А. Введение в методы получения пленочных электролитов для твердооксидных топливных элементов: монография [Текст] / Л.А. Дунюшкина // Екатеринбург: Изд-во УРО РАН, 2015. 126 с.

28 Enrico A. Modeling Analysis of Bi-Layer Ni-(ZrO2)x(Y2O3)1−x Anodes for Anode-Supported Intermediate Temperature-Solid Oxide Fuel Cells [Text] / A. Enrico, M. Cannarozzo, P. Costamagna // Energies. 2014. №7.p. 5647-5674.

29 Колчина Л.М. Синтез и высокотемпературные свойства многокомпонентных купратов – перспективных катодных материалов для твердооксидных топливных элементов: дис. … канд.хим.наук: 02.00.01: защищена 02.04.2017: утв 29.04.2017[Текст] / Л.М. Колчина – М, 2017. 134с.

30 Khan F. Effect of Hydrogen Sulfide in Landfill Gas on Anode Poisoning of Solid Oxide Fuel Cells.[Text] / F.Khan // Youngstown State University. 2012. p. 204-209

31 Собянин В.А. Высокотемпературные твердооксидные топливные элементы и конверсия метана [Текст] / В.А. Собянин // Российский химический журнал. 2003. №6. с. 62-70.

32 Kulkarni A. Mixed ionic electronic conducting perovskite anode for direct carbon fuel cells.[Text] / A. Kulkarni, F.T. Ciacchi, S. Giddey, C. Munnings, S.P.S. Badwal, J.A. Kimpton, D. Fini // International Journal of Hydrogen Energy. 2012. №37(24), p.19092–19102.

33 Stiller C. Finite-Volume Modeling and Hybrid-Cycle Performance of Planar and Tubular Solid Oxide Fuel Cells [Text] / C. Stiller, B. Thorud, S. Seljeb // J. Power Sourc es. 2005. №141. P. 227.

34 Electrolyte [Электронный ресурс] Режим доступа: https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/sofc_electrolyte.php (дата обращения: 27.03.2018).

35 Hund F. Anomale Mischkristalle im System ZrO2–Y2O3. Kristallbau der Nernst-Stifte. [Text] / F. Hund // Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie.1951. №55, P. 363–366.

36 Козадеров О.А. Современные химические источники тока [Текст] / О.А. Козадеров, А.В. Введенский. – СПб: Лань, 2017.132 с.

37 Lashtabeg A. Solid oxide fuel cells – a challenge for materials chemists [Text] / A. Lashtabeg, S.J. Skinner // J. Mater. Chem. 2006. №16. P.3-20

38 Jacobson A.J Materials for solid oxide fuel cells [Text] / A.J. Jacobson // J. Mater. Chem.2010. №22. P.660-674.

39 Довыдовский В. А. Твердый электролит на основе сложных оксидов висмута в системе CaO-Bi2O3-Fe2O3 и способ их получения.[Текст] / В.А. Довыдовский, Н.С. Картамышева, Н.Н. Довыдовская // Молодой ученый. 2016. №10. с.177-183.

40 Горелов В.П. Протонные твердые электролиты на основе LASCO3 [Текст] / В.П. Горелов, А.Ю Строева // Электрохимия.2012. №10. С.1144-1156.

41 Zhu H. Modeling Elementary Heterogeneous Chemistry and Electrochemistry in Solid Oxide Fuel Cells [Text] / H. Zhu, R.J. Kee, V.M. Janardhanan // J. Electrochem.2005.№152. P.24-27.

42 Никонов А.В. Синтез и свойства твердого электролита Ce 0.9 Gd 0.1 O 2 – δ , легированного Co, Cu, Mn, Zn [Текст] / А. В. Никонов, А.В. Спирин, В.Р. Хрустов // Неорганические материалы.2016. №7.С. 765-772.

43 Шкерин С.Н. Особенности структуры и электропроводность (La, Sr) (Ga, Mg)O3–α [Text] / С.Н. Шкерин, Д. И. Бронин, А.В. Ковязина // Журнал структурной химии.2003. №4.С. 249-254.

44 Slater P.R. High-Temperature Powder Neutron Diffraction Study of the Oxide Ion Conductor La0.9Sr0.1Ga0.8Mg0.2O2.85 [Text] / P.R. Slater, J.T.S Irvine, T. Ishihara, Y. Takita // Solid State Chem.1998. № 1. С. 135 – 143.

45 Перфильев М.В. Высокотемпературный электролиз газа [Текст] / М.В. Перфильев, А.К. Демин, Б.Л. Кузин, А.С. Липилин – М: Изд-во Наука, 1988. 232 с.

46 ScienceDirect [Электронный ресурс] Режим доступа: https://www.sciencedirect.com/ (дата обращения: 10.04.2018).
47 Espacenet [Электронный ресурс] Режим доступа: https://worldwide.espacenet.com/ (дата обращения: 10.04.2018).
48 Романов И.Д. Развитие энергетических установок на основе твердооксидных топливных элементов [Текст] / И.Д. Романов, Е.А. Чернышов, Е.А. Романова // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2015. № 10.С. 38-42
49 Di Bella S. Erfolgreiche Tests [Text] / S. Di Bella // Monitor.2001. №5.С. 15.
50 SOFC Prototype System Test [Электронный ресурс] Режим доступа: https://www.netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/fuel-cells/project-information/proj?k=FE0026199 (дата обращения: 08.02.2018).
51 Owens B. GE-Fuel Cells the power of tomorrow [Text] / B. Owens., J. McGuinness // Ecomagination.2015.C.10-13.
52 Nissan Unveils World’s First Solid-Oxide Fuel Cell Vehicle [Электронный ресурс] Режим доступа: https://carrrs.com/nissan-unveils-worlds-first-solid-oxide-fuel-cell-vehicle/ (дата обращения: 08.02.2018).
53 Shah R. Northwestern group invent inks to make SOFCs by 3D printing [Text] / R. Shah // Trade Journal. 2015. №1. С.11.
54 Энергетические установки на ТОТЭ автономного энергоснабжения станций катодной защиты [Электронный ресурс] Режим доступа: http://uicpro.ru/napravleniya-raboty/proekty-dlya-neftegazovogo-sektora/ (дата обращения: 08.02.2018).
55 Бобренок О.Ф. Разработка твердооксидного топливного элемента с пониженными рабочими температурами. [Текст] / О.Ф. Бобренок, М.Р. Предчеченский // Электрохимия. 2011.№47.С.511-516.
56 Сочугов Н.С Способ изготовление твердооксидных топливных элементов [Текст] / Сочугов Н.С., Ковшаров Н.Ф., Соловьев А.А.

// // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2015. № 10.С. 38-42

57 Ковальчук, А Н; Кузьмин, А. В.; Осинкин, Д. А.; Фарленков, А. С.; Соловьев, А. А.;. Единичный тотэ с несущим ni-ysz-анодом, двухслойным пленочным ysz/gdc-электролитом и la2nio4+δ-катодом. ЭЛЕКТРОХИМИЯ. 2018 г., Т. 54, 6, стр. 623–629.

58 Ионов А.В., . Соловьев А.А., Лебединский А.М., Шипилова А.В., Смолянский Е.А. Формирование nio/ysz функциональных анодных слоев твердооксидных топливных элементов методом магнетронного распыления. ЭЛЕКТРОХИМИЯ. 2017 г., Т. 53, 6, стр. 751–760.

59 Соловьев А.А., Шипиловаа А.В., Ковальчук А.Н., Ионов И.В., Работкин С.В. сравнение характеристик твердооксидных топливных элементов с пленочными твердыми электролитами ysz и cgo, формируемыми методом магнетронного распыления. ЭЛЕКТРОХИМИЯ. 2016 г., Т. 52, 7, стр. 741–748.

60 Бронин Д.И., Кузин Б.Л., Ярославцев И.Ю., Береснев С.М. твердые электролиты на основе галлата лантана и кинетика электродных процессов в топливных элементах с этими электролитами. ВЕСТНИК РФФИ. 76, 2019 г., 4.

61 Осинкин Д. А., Береснев С. М., Лобачевская Н. И. симметричный твердооксидный топливный элемент с электродами на основе феррито-молибдата стронция. ЭЛЕКТРОХИМИЯ. 2017 г., Т. 53, 6.

62 Г., Лягаева Ю. Протонопроводящие материалы на основе BaCeO3-BaZrO3:синтез, свойства и применение. Екатеринбург : б.н., 2016 г.

63 Zhou G.H., X.Z. Fu, J.L. Luo., K.T. Chuang., A.R. Sanger. Ag modified LSCF as cathode material for protonic conducting SOFCs. Materials Science and Technology. 2013 г., Т. 28, 1-2.

64 Gelfond N. V., Bobrenok O. F., Predtechensky M. R., Morozova N. B., Zherikova K. V., Igumenov I. K. Deposition of Electrolyte Thin Films

Based on Yttria-Stabilized Zirconia. Inorganic Materials. 2009 г., Т. 45, стр. 659–665.

65 Zou Y., Zhou W., Sunarso J., Liang F., Shao Z. Electrophoretic deposition of YSZ thin-film electrolyte for SOFCs utilizing. Intern. J. Hydrogen Energy. 2011 г., Т. 36, стр. 9195–9204.

66 Н.Н, Коваль. изготовление среднетемпературных твердооксидных топливных элементов с ультратонким наноструктурированным электролитом. Томск : б.н., 2012.

67 Соловьев А.А., Сочугов Н. С., Шипилова А. В., Ефимова К. Б., Тумашевская А. Е. среднетемпературные твердооксидные топливные элементы с тонкопленочным zro2 : y2o3 электроли. ЭЛЕКТРОХИМИЯ. 2011 г., Т. 47, 4.

68 Д.А., Медведев. Высокотемпературные протонные электролиты на основе ba(ce,zr)o3 со структурой перовскита: стратегии синтеза, оптимизация свойств и особенности применения. екатеринбург : уро ран, 2019.

69 B. Lin, S. Zhang, L. Zhang, L. Bi, H. Ding, X. Liu, J. Gao, G. Meng. Prontonic ceramic membrane fuel cells with layered GdBaCo2O5+x cathode. Journal of Power Sources. 177, 2008 г., 2, стр. 330-333.

70 Кнунянц И.Л. Тонкие пленки [Текст] / И.Л. Кнунянц, Н.С. Зефиров. – Справочная литература М.: Изд-во Большая Российская энциклопедия. С. 607–608.

71 Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. [Текст] / Б.С. Данилин — М: Изд-во Энергоатомиздат, 1989. 328 с.

72 Сыркин В. Г. CVD-метод. Химическое парофазное осаждение. [Текст] / В.Г. Сыркин — М: Изд-во Наука, 2000. 482 с

73 Pierson H.O. Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD): Principles, Technology and Applications. [Text] / H.O. Pierson – N.J.: Noyes Publications, 1992.P. 436.

74 Laukaitis G. Morphology and growth of e-beam deposited YSZ thin films [Text] / G. Laukaitis, J. Dudonis, D. Milcius // Vacuum. 2007. №81.P. 1288–1291.

75 Готра З. Ю. Технология микроэлектронных устройств. [Текст] / З.Ю. Готра — Справочное пособие – М.: Изд-во Радио и связь, 1991. 528с

76 Физические основы нанесения вакуумных покрытий [Электронный ресурс] Режим доступа: http://www.philoguides.ru/fizicheskie_osnovi_naneseniya_vakuumnih_pokritiy-216.html (дата обращения: 25.04.2020).

77 Infortuna A. Microstructures of CGO and YSZ Thin Films by pulsed Laser Deposition [Text] / A. Infortuna, A.S. Harvey, L.J. Gauckler //Advanced functional materlals. - 2008.№18. P.127-135

78 Данилина Т.И. Ионно-плазменные методы получения наноструктур [Текст] / Т.И. Данилина, П.Е. Троян, Ю.В. Сахаров, Ю.С. Жидик // ТУСУРу – 55 ЛЕТ. НЕКОТОРЫЕ ИТОГИ. - 2017. № 3. С.40-45.

79 Дунюшкина Л.А. Химическое осаждение и свойства пленочных твердооксидных топливных элементов на основе цирконатов калия стронция : дис. ... д-р хим. наук: 02.00.05. защищена 02.04.2017: утв 29.04.2017[Текст] / Л.А. Дунюшкина – Екатеринбург , 2017.

80 Оура К. Введение в физику поверхности [Текст] / К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин – Учебное пособие – М.: Наука, 2006.490 с

81 Hill T. Fabricating Pinhole-Free YSZ Sub-Microthin Films by Magnetron Sputtering forMicro-SOFCs [Text] / T. Hill, H. Huang // International Journal of Electrochemistry. – 2011. №2011. P.134-146.