

Резултати и постижения



Изследване Механизмите на проводимост и Обратимост в иновативен Дизайн на твърдооксидни горивни клетки

Договор ДФНИ №Е02/3/2014 от 12.12.2014 на ФНИ – МОН

ПРОЕКТЪТ ИМООД Е ЕДИН УСПЕШЕН ПРОЕКТ НА ФНИ, С ОРГАНИЗАЦИЯ, ИЗПЪЛНЕНИЕ, РЕЗУЛТАТИ И ПОСТИЖЕНИЯ НА НИВОТО НА ЕДИН ДОБРЕ СУБСИДИРАН ЕВРОПЕЙСКИ ПРОЕКТ.

Амбициозните европейски цели за намаляване на емисиите от CO₂ изискват ускорен преход към чиста и ефективна енергийна система, тъй като две трети от емисиите на парникови газове са резултат от производството и използването на енергия. Подходът за решаване на този проблем е да се увеличи енергийната ефективност и интегрирането на възобновяемите енергийни източници в енергийния микс, основаващ се на нови технологични решения. Водородът се определя като енергиен вектор на бъдещето, тъй като той е универсален чист енергиен носител, който може да бъде произведен чрез електролиза на водата с възобновяема енергия и след това трансформиран чрез горивни клетки в електричество и топлина за транспорт и за стационарни приложения.

Твърдооксидните клетки (ТОГК) могат да работят в режим на електролизатор, за да произвеждат водород от пара или в режим на горивна клетка, за да произвеждат електроенергия. Използването на две отделни устройства - електролизатор и горивна клетка означава, че и двете ще бъдат използвани непълно, което увеличава инвестиционните разходи. ТОГК могат да постигнат по-висока ефективност и гъвкавост при работа в обратим режим, използвайки едно и също устройство. Въпреки това настоящите изследвания показват, че в режим на електролизатор деградацията е много по-висока - около 2-5% след 1000 часа работа при електролиза на водата и е далеч от комерсиализация.

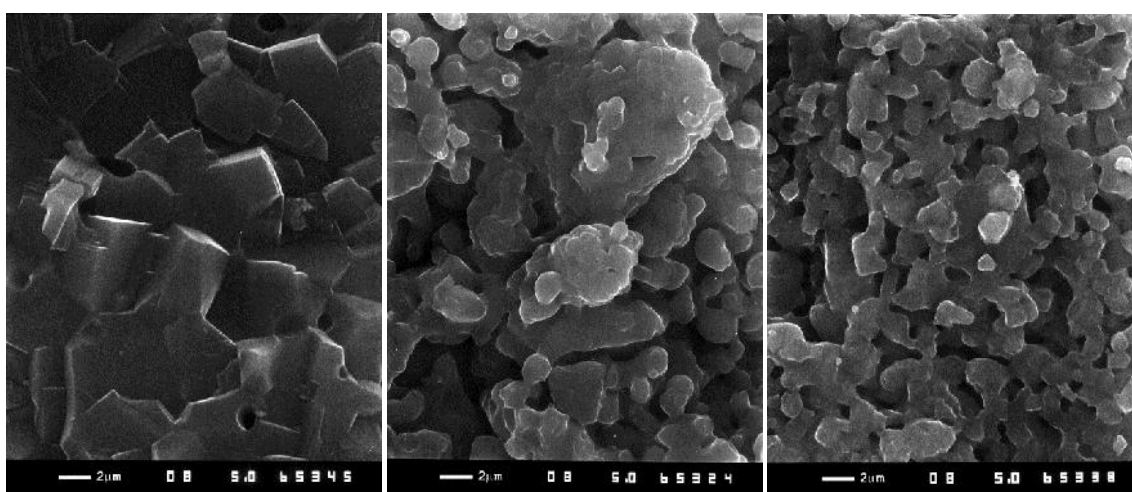
Проектът ИМООД има за цел да разработи обратима горивна клетка, която елиминира основните проблеми на класическите клетки. Тя се базира на иновативен дизайн (двойномембранна твърдооксидна горивна клетка), в който проблемите свързани с повишена деградация поради присъствието на вода на електродите (формиране и евакуация или впръскване) се преодоляват чрез разработването на отделна „водна“ камера, т.н. Централна мембрана .

ИМООД стартира с много силна научна база. Той е естествено продължение на една авангардна идея, доказана в проекта „ IDEAL-Cell“ в прорама „Бъдещи технологии“ (Future Emerging Technologies) на 7 РП. С приключването на ИМООД тя бе развита напред, преминавайки една стъпка напред в схемата на Нивата на технологична готовност НТГ, приети в Хоризонт 2020, достигайки до края на Ниво 3 и продължи серията иновативни идеи, създавайки и експериментално потвърждавайки концепцията за обратимост, която в момента е авангардна. Очаква се тази концепция да осигури висока енергийна ефективност при интегриране на ВЕИ в енергийния микс.

Накратко основните приноси по отношение на разработване и експериментална проверка на обратима дМГК са свързани с оптимизиране на новия компонент в дизайна – централната мембрана като отделен компонент (тестване на симетрична полу-клетка) и като част от системата (тестване на цяла клетка):

- **Оптимизирана е микроструктурата на ЦМ по отношение на проводимост и евакуация на вода. Установено е, че използваният материал (итриево дотиран бариев церат ВСУ15) има добра смесена йонна проводимост при работни температури, като порестостта може да варира в рамките на 25-35% без тези промени в микроструктурата да въздействат сериозно на проводимостта ѝ. Този резултат дава добър технологичен толеранс, свързан с температурата на синтероване, която може да бъде критична за електролитните слоеве.**

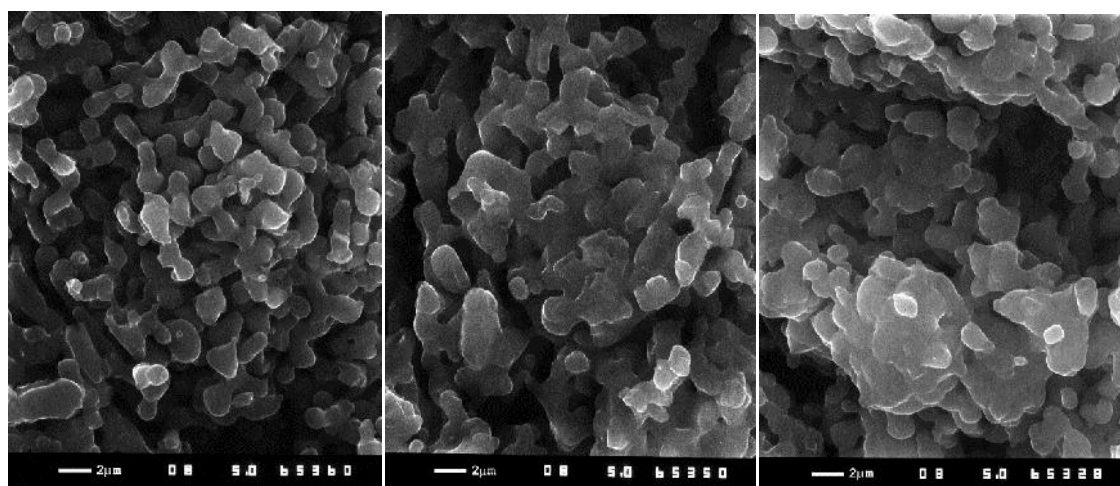
- За постигане на тези резултати са синтезирани плътни и порести образци с диаметър около 2 см и дебелина 1.1 – 1,3 мм по стандартната керамична технология.



образец 1 (9 об.%)

образец 2 (22 об.%)

образец 3 (27 об.%)



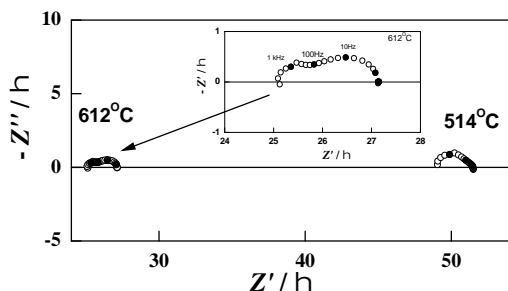
образец 4 (35 об.%)

образец 6 (47 об.%)

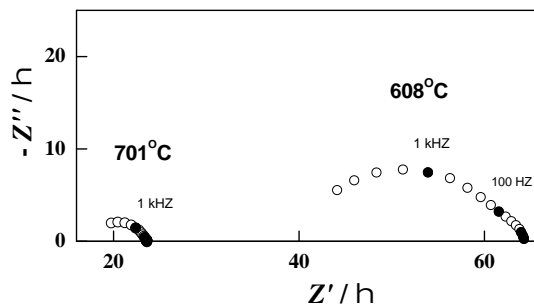
образец 7 (48 об.%)

Фиг. 1. SEM на образци, които са подбрани за илюстриране на резултатите и изводите от проведените изследвания.

○ Разработена е оригинална тествача симетрична полу-клетка с която е проведен импедансен анализ в широк температурен диапазон и различна газова атмосфера (кислородна и водородна) на образци с различна пористост.

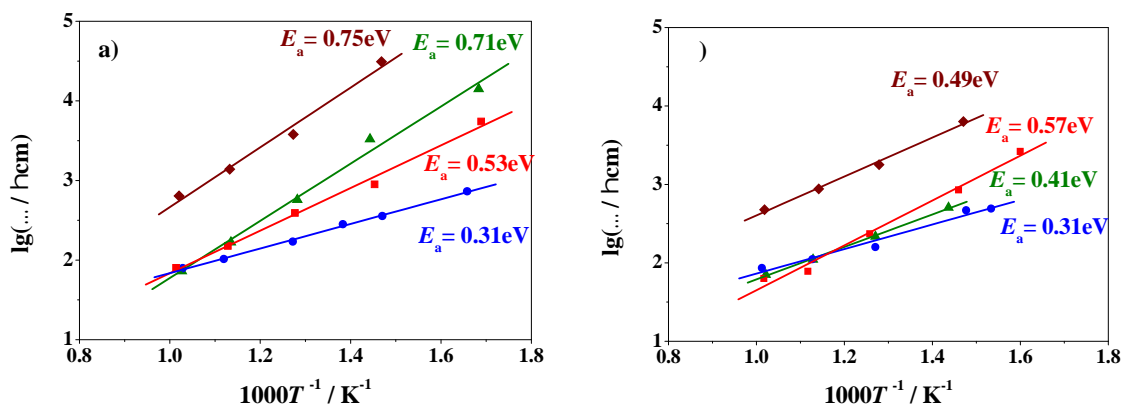


Фиг. 2. Импедансна диаграма на Образец с 27 об. % пори във водородна атмосфера при две температури.



Фиг. 3. Импедансна диаграма на Образец с 27 об.% пори в кислородна атмосфера при две температури.

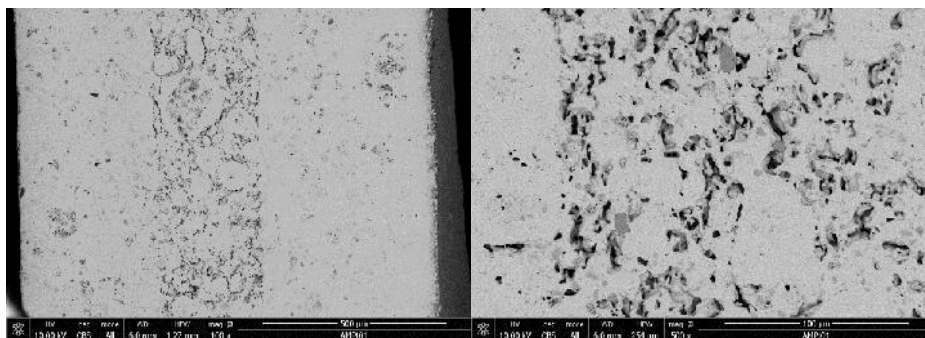
○ Оптимизацията е проведена чрез равняване на съпротивлението на образци с различна пористост във въздушна и водородна атмосфера на базата на Арениусовите плотове:



Фиг.4 . Арениусови зависимости на образци с различна пористост (дадена в скобите): (◆) образец 5 (47%), (▲) образец 3 (27%), (■) образец 1 (9%) и (●) образец 4 (35%) в атмосфери на кислород (а) и водород (б)

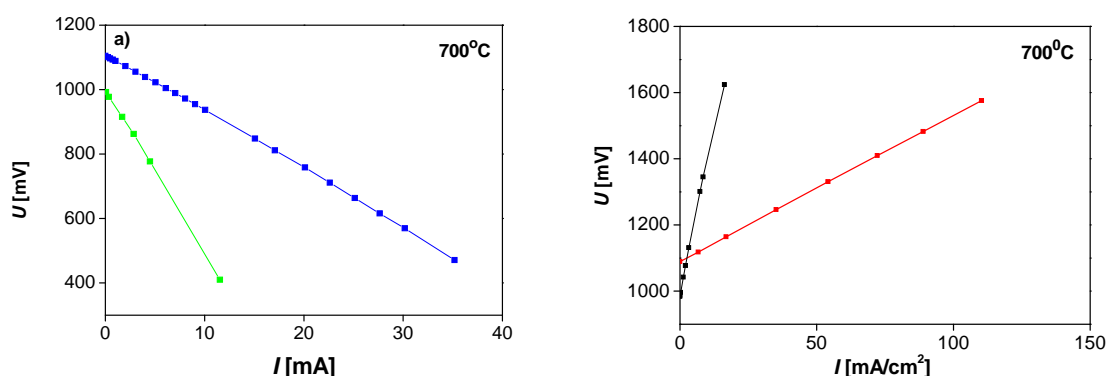
• **Оптимизирана е дебелината на ЦМ по отношение на работа в обратим режим. Мембрана 200-250 микрона в планарна конфигурация работи добре, което е удобно от технологичен аспект. За бъдещо разработване на технология за планарен дизайн с аноден носител, съпротивлението на клетката ще бъде понижено чрез десетократно намаляване дебелината на плътния електролит, което е рутинна технологична процедура.**

○ Синтезирани са клетки тип „копче“ със следната структура: Pt/BCY_{плътен}/BCY_{порист}/BCY_{плътен}/Pt с платинови електроди за елиминиране на евентуално влияние на технологични фактори при отлагането на електродите върху електролитния пакет (ЕЦМ), който включва двата електролита и централната мембрана. ЕЦМ е получен по стандартната керамична технология (студено пресоване и синтероване при 1300°C). Клетките за с константна обща дебелина на ЕЦМ 1,2 мм и дебелина на ЦМ 200-500 микрона. От всички образци са изработени и дубликати съдържащи платинов катализатор в ЦМ.



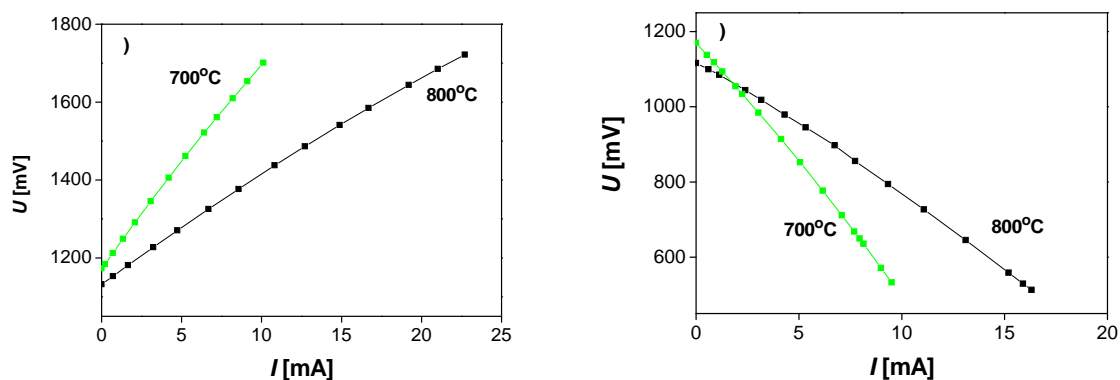
Фиг. 5. SEM на ЕЦМ с дебелина 250 μm (ляво); ЦМ (дясно).

Оптимизацията е проведена чрез електрохимично тестване, базирано на волт-амперни характеристики (ВАХ) и импедансен анализ в различни работни точки на клетки тип копче.



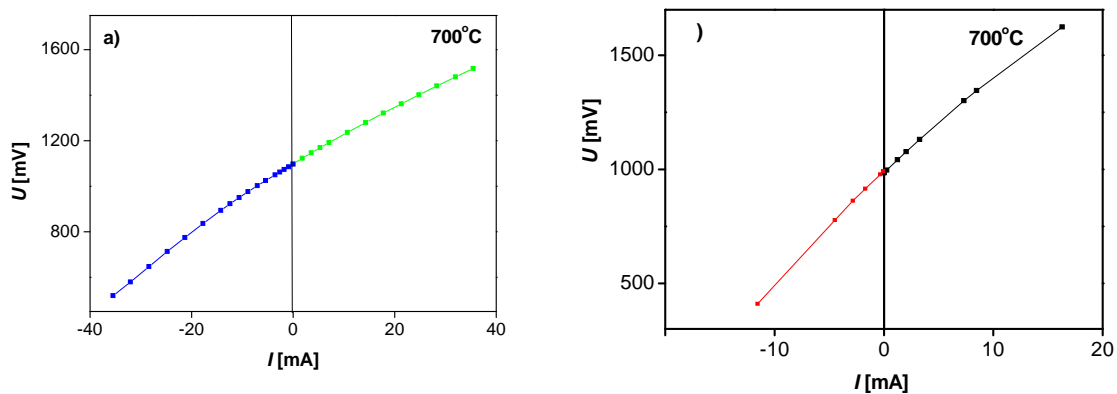
Фиг. 6. Електрохимично тестване на образци с тънка (250 μm) и дебела (500 μm) ЦМ с платинов катализатор при 700°C: а) волт-амперни характеристики в режим на горивна клетка; б) волт-амперни характеристики в режим на електролизьор.

Разширен е работният температурен диапазон към високи температури (до 850°C) поради използването на смесена йонна проводимост. (температури около 800°C са подходящи за електролиза и приемливи за горивна клетка). Установено е, че намаляването на протонната проводимост при повишаване на температурата се компенсира от увеличаването на кислородната проводимост.



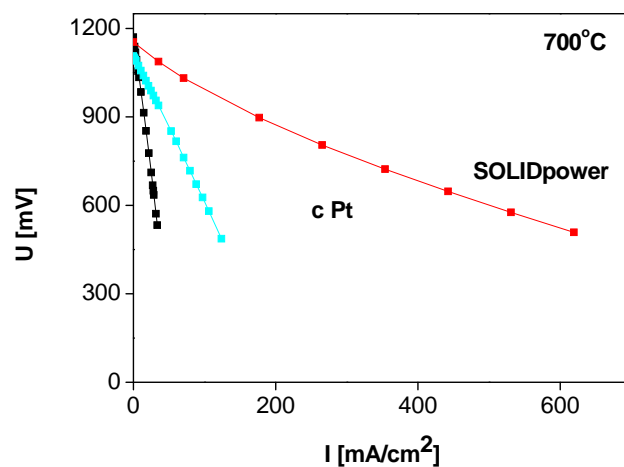
Фиг. 7. Електрохимично тестване на образец с ЦМ 250 микрона без катализатор при различни температури: а) волт-амперни характеристики в режим на електролизьор; б) волт-амперни характеристики в режим на горивна клетка.

- Реализирано е мигновено превключване между двата работни режима поради наличието на вода в работната камера (ЦМ), което е значимо предимство на разработвания дизайн.
- В режим на електролиза ефективността е по-висока от тази на ГК, с което се елиминира основният недостатък на класическите електролизьори и обратими системи.
- Ефективността на работа в двата режима може да се повиши с малко количество катализатор в ЦМ. На този етап са използвани нано-частици от платина.



Фиг. 8. Волт-амперни характеристики в режим на горивна клетка и на електролизьор на: а) образец с ЦМ 250 микрона с катализатор; б) ЦМ 500 микрона без катализатор.

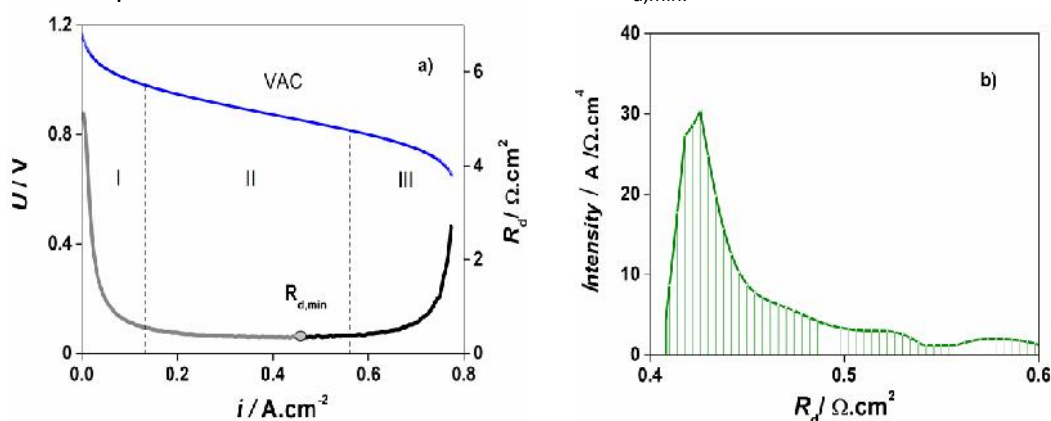
- В режим на горивна клетка са постигнати параметрите на комерсиална клетка (след преизчисляване по отношение на дебелината).
 - Разработената обратима клетка е сравнена с класическа клетка тип копче, произведена от фирмата SOLIDpower, която възпроизвежда комерсиализирана технология. Сравнителната клетка е с дебелина 260 μm . Тестовете са проведени в ИЕЕС на същата експериментална система. За количествен параметър е използвана максималната мощност P_{max} , която е: 60 mW/cm^2 за клетка на ИМООД и 315 mW/cm^2 за комерсиалната клетка (Фиг. 9). Резултатите са изключително обнадеждаващи, имайки предвид, че дебелината на комерсиалния образец е 5 пъти по-малка.



Фиг. 9. Сравнение на волт-амперни характеристики на разработени в проекта обратими клетки в режим на горивна клетка с комерсиална горивна клетка (SOLIDpower).

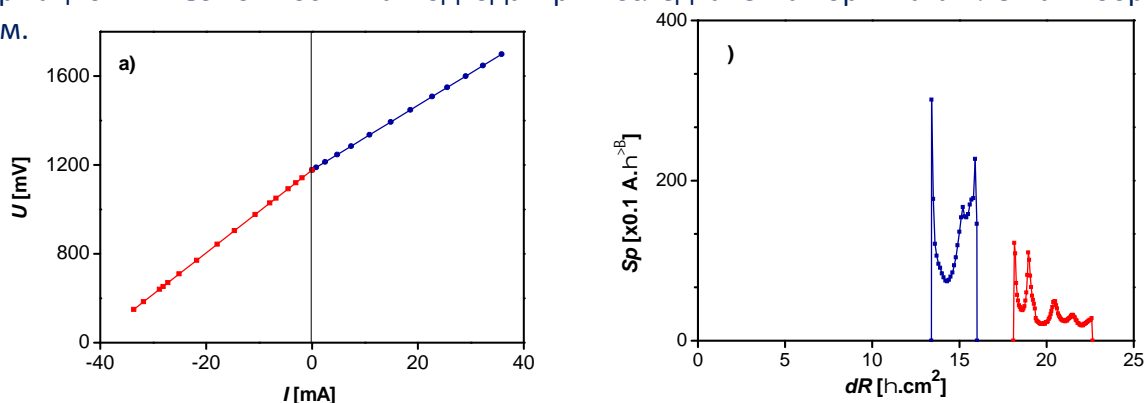
- Разработен е нов метод за диагностика чрез оригинален анализ на волт-амперните характеристики, който за първи път осигурява възможност за количествена оценка и сравнение на ефективност при работа в режим на горивна клетка и на електролизьор, с което е осигурена диагностиката на обратима клетка.

- За количествено описание на системата на базата на интегралната картина от ВАХ, е разработена нова техника – Диференциален анализ на съпротивлението (ДАС). Тя се базира на анализ на волт-амперните характеристики и импедансни измервания в дефинирани работни точки и цели количествено електрохимично охарактеризиране на системата и ранно откриване на деградация. Методът осигурява мониторинг и диагностика на времето на живот на обратими системи на твърдооксидни горивни клетки /електролизьори по време на работа. Той може да се прилага и за изпитания на батерии. За анализ на ВАХ и тяхното сравнително оценяване се използва параметърът Диференциално съпротивление R_d (производната на напрежението U по отношение на съответния ток I). Количествената оценка се базира на неговата минимална стойност $R_{d,min}$.



Фиг. 10. Диференциален анализ на съпротивлението: (а) Волт-амперна характеристика и зависимост на диференциалното съпротивление от плътността на тока (R_d/I); (б) спектрър на диференциалното съпротивление.

- Първите резултати от използването на ДАС върху дмГК демонстрират високите информационни възможности на подхода при изследване на горивната клетка в обратим режим.

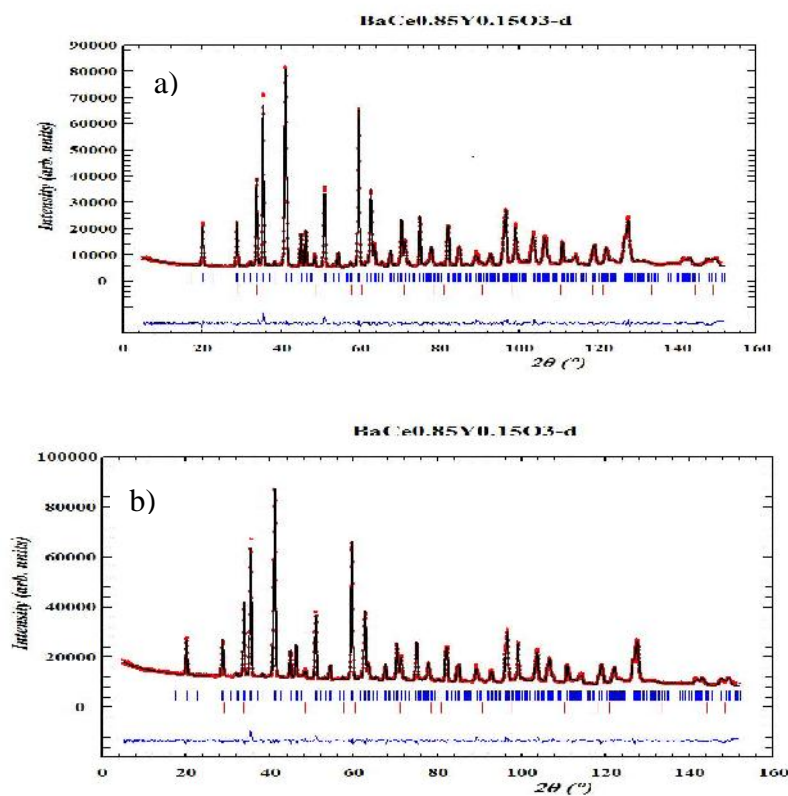


Фиг. 11. Диференциален анализ на съпротивлението на образец с ЦМ 250 миктона и платинов катализатор: а) волт-амперна характеристика; б) спектрър на ВАХ при работа като електролизьор (синьо) и горивна клетка (червено). ЕЛ: $R_{d,min} = 13, 3\Omega$; ГК: $R_{d,min} = 18, 2\Omega$

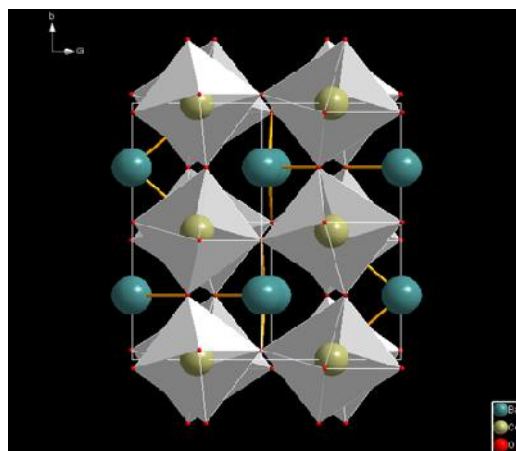
- Организиран са първи експерименти с неутронна дифракция, които очертават една възможност за навлизане в неизяснените механизми на йонна проводимост.

Установено е, че технологичната обработка на изходния материал не влияе на симетрията на кристалната решетка (орторомбична пространствена група Pnma).

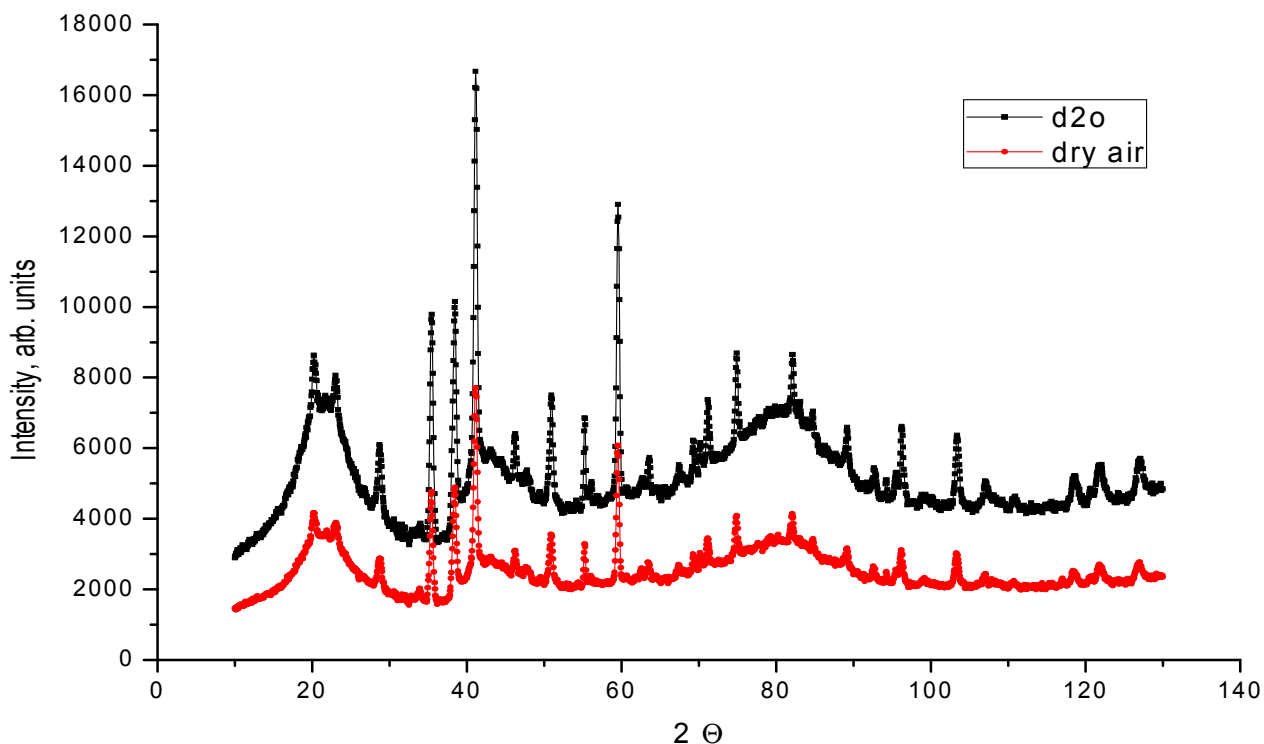
- Първите резултати за ролята на водата в механизмите на проводимост показват, че решетката се свива. Това наблюдение вероятно се дължи на разцепване на водата и запълване на ваканции, което води до преориентация, съпроводена с намаляване на решетъчния параметър. Тези начални резултати показват, че неутронните методи и изследванията на решетъчно ниво са перспективни за изучаване на механизмите на проводимост, което е предпоставка за по-нататъшна оптимизация.



Фиг. 12. Неутронограма на BCY15: а) сух образец ($\text{BaCe}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$) ; б) влажен образец ($\text{BaCe}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3 \times \text{H}_2\text{O}}$).

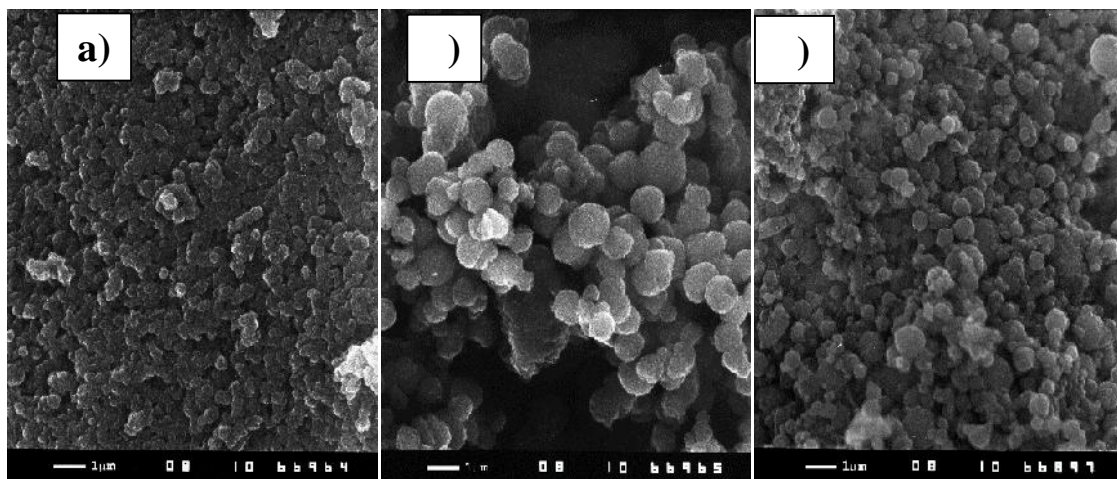


Фиг. 13. Схематично представяне на структурата на BCY15 (изследван материал – синтезирана пориста таблетка). Катионите Ce/Y са обкръжени от 6 кислородни йона в октаедрична геометрия (кислородни октаедри). Катионите на Ba се поместват в образуваните октаедрични празнини.

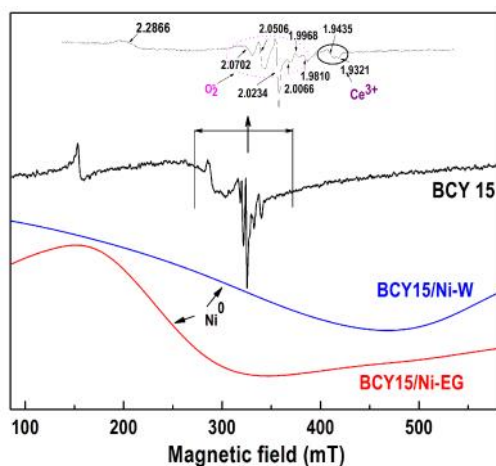


Фиг. 14. Нейтронोगрами на прахов BCY15 в сух въздух и овлажнен с тежка вода въздух заснети с нейтронен дифрактометър PUS-Kjeller при температура 700°C.

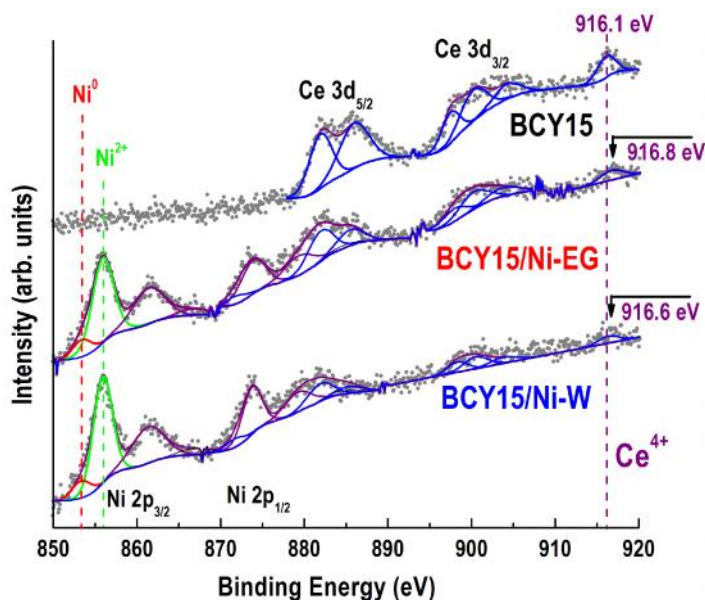
- Разработен е нов алгоритъм за получаване на анодни кермети (Ni/BCY15; NiCo/BCY15) чрез импрегниране на изходния материал. Установено е, че в процеса на синтероване има частично окисление на металния катализатор, което намалява свиването при последваща редукция. Този подход би елиминирал класическата процедура на изготвяне на кермет на база NiO и последваща редукция, при който при синтероване се отделя втора фаза с диелектрични свойства.



Фиг. 15. СЕМ изображения на BCY15 (а) и синтезираните образци във водна (б) и безводна (в) среда.



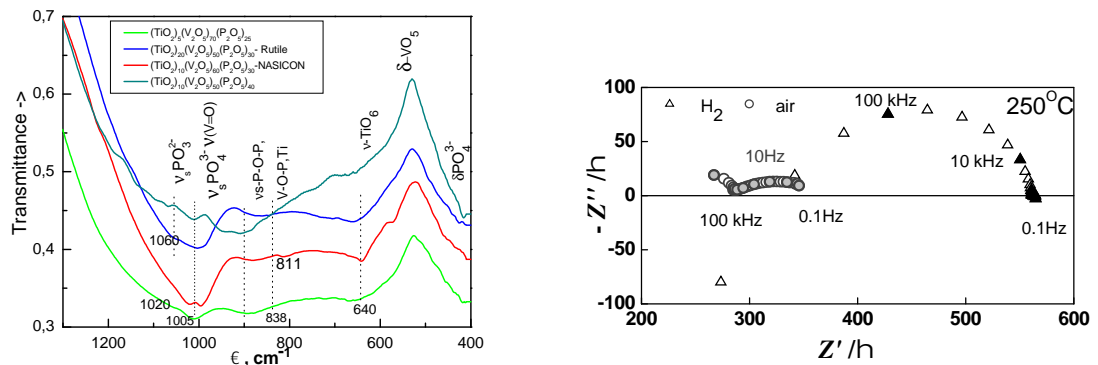
Фиг. 16. ЕПР спектри на BCY15 и синтезираните образци във водна (BCY15/Ni-W) и безводна (BCY15/Ni-EG) среда.



Фиг. 17. РФС спектри на BCY15 и синтезираните образци във водна (BCY15/Ni-W) и безводна (BCY15/Ni-EG) среда.

- Първите опити за получаване на електролитни аморфни материали за недостижимите за момента работни температури между тези на ГК с полимерна мембрана и ТОГК (300-500°C) показват, че избраният подход е правилен. Изследваните оксидни системи са перспективна група материали за приложение в горивни клетки.

- В интервала на работни температури до 350°C материалите показват проводимост $> 10^{-2} \text{ S/cm}$, стойности подходящи те да бъдат използвани за електролити в горивни клетки. Те са термично стабилни до тези температури, което е гаранция за електрорхимичната им стабилност. Изследванията ще продължават в посока повишаване на термичната стабилност на материалите, за да се разшири температурния диапазон на използване до 500°C.



Фиг. 18. Инфрочервен спектър на аморфна $(\text{TiO}_2)_x(\text{V}_2\text{O}_5)_y(\text{P}_2\text{O}_5)_{100-x-y}$ система (ляво); Импедансни диаграми на образец със състав $(\text{TiO}_2)_5(\text{V}_2\text{O}_5)_{70}(\text{P}_2\text{O}_5)_{25}$ при $250\text{ }^\circ\text{C}$ във въздушна (Δ) и водородна (\bullet) атмосфера (дясно)

- В проекта бе развита активна дейност по разпространение на знания и информация както между партньорите, така и извън работния тим. Много успешни се оказаха 3-те двудневни работни срещи, поради което горещо препоръчваме на ФНИ да толерира този тип проектна дейност.

○ Крайният брой на участията в конференции и публикации е много добър (12 публикации и 39 участия в научни форуми), но това е само част от реализацията на тази дейност. Тъй като в последните месеци от изпълнението на проета бе проведена много интензивна изследователска дейност, публикационната ще започне след предаването на отчета. Предвижда се написването на обворна статия за развитието на концепцията на дмГК.

- Анализът на резултатите дефинира и бъдещите дейности, които успешно могат да бъдат реализирани чрез следващ проект. Ако тази задача остане без нова субсидия, тя няма да бъде доведена до по-високо ниво на технологична готовност. Много вероятно е това да бъде направено (продължено) от други екипи с добра субсидия (Корея, Китай, Япония).

НАСОКИ ЗА БЪДЕЩИ ДЕЙНОСТИ:

Анализът на постиженията дефинира и насоките за бъдещи действия:

- Разработване на нов геометричен дизайн за улеснена евакуация на водата. Вече има развити предварителни идеи (Strip design), които могат да прерастнат в нов тип модел на ГК (аналогично на възприетите два основни модела - тубуларен и планарен).
- Разработване на нови материали със смесена йонна проводимост и повишена стабилност.
- Изследване ролята на водата в механизмите на смесена йонна проводимост на атомарно ниво чрез неутронни техники.
- Разработване на електродни материали с висока каталитична активност за дмГК в обратим режим.
- Усъвършенстване на методиките за електрохимична диагностика при обратими клетки.
- Разработване на интерконекти за обратима дмГК.