

За проекта



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

ОРГАНИЗАЦИЯ НА НАУЧНАТА ДЕЙНОСТ

Идеята за работа на горивните клетки в обратим режим е сравнително нова в глобален аспект, но вече се наблюдава бързо нарастващ интерес поради очакваните позитиви при интегрирането на такива устройства с ВЕИ, което от своя страна отговаря на политиките на ЕС (Европа 2020) и на Световната банка за разработване на независими устойчиви технологии за електрификация [1,2]. По литературни данни в момента разработките са на НТГ под 5, т.е. в лабораторни условия. [3,4,5].

Основната цел на проекта “Изследване механизмите на проводимост и обратимост в иновативен дизайн на твърдооксидна горивна клетка” е разработването на концепция за обратима горивна клетка за средни температури с твърдооксиден протон-проводящ електролит, която при смяна на поляритета работи в режим на електролизатор. Идеята се базира на резултатите от успешно приключил проект в „Бъдещи технологии“ по 7 РП (IDEAL Cell) [6], в който в лабораторни условия експериментално бе потвърдена иновативна концепция за твърдооксидна горивна клетка, която елиминира недостатъците на двата типа разработени до момента твърдооксидни горивни клетки (с кислород проводящ и протон проводящ електролит) по отношение на образуването на вода [7-9]. Новият дизайн, наречен двойномембранна горивна клетка (дмГК) използва катодната част (катод/кислороден електролит) на ТОГК и анодната част (анод/протон-проводящ електролит) на п-ТОГК. Образованите кислородни и водородни йони реагират помежду си в пореста централна мембрана (ЦМ) със смесена йонна проводимост, която свързва двете камери. По този начин пространството в което водата се образува и евакуира, е изцяло отделено от катода и анода, при което двата запазващи газа не се разреждат, а електродите запазват каталитичната си активност. Новата концепция за дизайн на горивна клетка бе успешно потвърдена експериментално върху клетка, в която смесената проводимост в ЦМ се постига чрез композитен материал от двата типа електролит. В края на проекта бяха открити нови явления свързани с регистриране на смесена йонна проводимост на класическия протон-проводящ електролит $\text{BaCe}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2.925}$ (BCY15) и подчертана склонност на материала към хидроксилиране [10,11]. На тяхна база бяха формулирани нови и иновативни предложения за бъдеща пост-проектна дейност - изследване и разработване на дмГК в която трислойната електролитна част (кислород-проводящ електролит/ЦМ/ протон-проводящ електролит) е изработена само от един материал (т.н. „монолитна“ дмГК). Този подход би подобрил работните характеристики на горивната клетка, повишавайки проводимостта чрез намаляване на междуфазовите граници между двата материала. Той ще опрости технологията и ще увеличи механичната стабилност, а оттам и експлоатационния живот на системата. Наличието на „водна камера“ *a priori* подсказва за нови възможности за обратим режим на работа (горивна клетка/електролизатор). Регистрираните нови явления, които дефинират иновативна ниша за развитие на ТОГК, се нуждаят от фундаментално изучаване и лабораторно потвърждение с цел регулируемостта им използване за повишаване ефективността на системата при работа в обратим режим, т.е. преодоляване на НТГ 2-4. При достигане на технологична готовност до ниво 5, разработката може да участва в конкурсите на Съвместно предприятие Горивни клетки и водород в Хоризонт 2020 с подкрепата на индустриален партньор. Тъй като в основата на новите явления е залегнала експертизата на ИЕЕС, в този проект екипът си е поставил за цел тяхното детайлно фундаментално изучаване. Направени са първи стъпки в една зона, която в момента си пробива път концептуално – разработване на протон-проводящи материали които запълват температурната ниша между ПЕМГК и ТОГК, т.е. 200-400°C.

Основните научни задачи имат предимно фундаментален характер, но тяхното решение касае директно разработването на нова генерация горивни клетки.

Задача 1. Изследване на смесена (протонна и кислородна) проводимост на протон-проводящия итиево-дотиран бариев церат (BCY15). От фундаментален аспект информацията за протичащите процеси в протон-проводящите керамики, особено в режим на електролизьор, е изключително оскъдна и касае главно началните изследвания проведени при откриването на протонната проводимост в дотирани бариеви церати [4, 12, 13,]. По литературни данни материалът който е използван - $\text{BaCe}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2.95}$ (BCY15), се счита за един от най-добрите протон-проводящи състави. Възприетият механизъм на протонна проводимост изисква присъствие на кислородни ваканции: $\text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet} + \text{O}_{\text{O}}^{\times} \rightarrow 2\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}$. Този факт ни даде основание да проведем начални експерименти за проверка наличието на кислородна проводимост, които потвърдиха наличието ѝ. Този резултат изисква задълбочено изследване на процесите на смесена проводимост с цел управлението им и използването им в нови архитектурни решения на горивната клетка (замяна на композитния материал със смесена йонна проводимост с "моно" материал в двойно-мембранната конфигурация и др.). Смесената (протонна и кислородна) проводимост са изследвани на 2 нива - на макро ниво (чрез импеданс) и на атомно ниво (чрез неутронно разсейване)

- 1.1. Чрез импедансна спектроскопия е изследвана проводимостта на плътен и порест BCY15 в атмосфера богата на кислород или водород. Ще бъде направен сравнителен анализ на двете проводимости в широк температурен диапазон, което ще спомогне за навлизане в механизмите на проводимост и нейното управление.
- 1.2. За по-задълбочено разбиране на механизмите на смесена проводимост, в т.ч. и влиянието на водата, са проведени експерименти (на атомарно ниво) с използване на методите на еластично и нееластично разсейване на неутрони, включително неутронна дифракция, в широк температурен диапазон. В зоната на горивните клетки това е един авангарден и перспективен подход, за който се изисква много сериозна експертиза, която е осигурена в рамките на предлагания проект.

Задача 2. Разработване на алгоритъм за изследване и оптимизиране микроструктурата на порестите компоненти на горивната клетка (електроди за класическите ТОГК и ЦМ за дмГК) чрез комбиниране на електрорхимична импедансна спектроскопия и измерване на газовата проницаемост. В литературата отсъстват данни за влиянието на порестостта, в т. ч. на геометрията на порите върху газовия транспорт, което е от изключително значение за оптималната работа на електродите. За провеждане на експериментите, в т.ч. и по отношение проницаемостта на водни пари, ще бъдат разработени специализирана методика и апаратура. Такъв тип експерименти ще бъдат проведени и за изпълнението на задача 3.

Задача 3. Изследване механизмите на формиране, транспорт, евакуация и разграждане на вода в порестата структура на ЦМ на дмГК. Докато в ПЕМГК процесите на формирането на водата и нейното влияние върху работата на клетката са значително изучени, при високотемпературните клетки такива изследвания са рядкост [14,15]. Този въпрос е особено актуален за двойно-мембранната горивна клетка/електролизьор, където водата се формира и транспортира или разгражда в пореста мембрана. BCY15 е хидрофилен материал, което определя неговия афинитет към водата. Уравнение (1) подсказва, че наличието на протонна проводимост улеснява разграждането на водата, което поражда хипотезата за подобрена експлоатация на устройството в режим на електролизьор и превръщането на протон-проводящите горивни клетки в приоритетно направление на развитие в тази посока. За изучаване механизмите на образуване, транспорт, евакуация и разграждане на водата, които са съществени за работата на клетката в обратим режим, се планират следните под-задачи:

- 3.1. Електрорхимично тестване, в т.ч. импедансни изследвания на процесите на образуване, транспорт и евакуация на водата от ЦМ на моделна дмГК (тип копче) при работни температури.
- 3.2. Електрорхимично тестване, в т.ч. импедансни изследвания на моделна дмГК (тип копче) при работни температури в режим на електролизьор.

Задача 4. Оптимизиране на електролитния пакет BCY15_{плътен}/BCY15_{порест}/BCY15_{плътен} за работа в обратим режим. В основата на проекта лежи идеята за улеснено формиране и разграждане на водата в порестата структура на протон проводящия електролит, в частност BCY15. За потвърждение и оптимална експлоатация на това свойство, както и за подготовка на разработката за НТГ 4, ще бъде проведено сравнително тестване в режими на горивна клетка/електролизьор на моделни клетки - тип „копче“ (с Pt електроди) – класическа пТОГК и дмГК (с и без катализатор в ЦМ) и с различна дебелина на ЦМ при еднаква дебелина на електролитния пакет с цел оптимизиране съотношението «обем пори/общ обем на ЦМ».

Задача 5. Изготвяне на аноден кермет с висока каталитична активност и химична стабилност. Стандартната технология за получаване на кермет BCY15/Ni чрез синтероване на BCY15+NiO с последваща редукция е взаимствана от технологията за ТОГК. Установено беше, че замаяната на кислород-проводящия електролит с BCY15 води до отделянето на диелектрична фаза от Y_2O_3 на граничната повърхност между двата компонента,

което повишава поляризационното съпротивление [52,53]. Поради тази причина ще се търсят нови пътища за импрегниране на порестата матрица на електролита с катализатор, съобразени с хидрофилните му свойства (органичен прекурсор на никел). Ще бъдат изпробвани и други моно- и би-метални катализатори.

Задача 6. Молекулен дизайн на нови типове протон-проводящи електролитни материали за работа при понижени температури (200-350°C). Експериментална проверка. Една радикално нова концепция за горивна клетка, за момента залежала теоретично в Работния план (20014-2020) на Програма „Горивни клетки и водород“ на Европейския алианс по енергийни технологии (EERA), на който ИЕЕС е член, е запълването на температурната ниша (200-500 °C) между ПЕМГК и ТОГК. В настоящия проект се предлага един оригинален подход за понижаване работната температура на твърдооксидна горивна клетка под 600°C (200-350°C) чрез разработването на стъклообразни и стъклокристални протон-проводящи материали с NASIKON тип структура. В литературата отсъстват данни за систематично провеждани изследвания. В оксидните стъкла, хидроксилните групи, прикрепени към мрежообразуващия катион (X) като Si^{4+} , P^{5+} и V^{3+} осъществяват свързване с водорода чрез кислород (X-O-H...O-H). Здравината на водородната връзка зависи основно от мостовия кислород. Силата на водородната връзка е доста слаба, когато кислородът е от мостов тип (X – O – X), поради което се предполага, че H^+ във фосфатните стъкла е много по-мобилен в сравнение с Na^+ в традиционната NASIKON тип структура, което ги прави потенциално интересна базисна система за разработване на протон-проводящи стъкла [16]. В рамките на проекта ще бъде проведено систематично изследване на протонната проводимост на аморфни композитни оксиди на основата на SiO_2 , $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, $\text{P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ and $\text{P}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$. Ще бъде изследвана връзката състав/проводимост, както и ролята на водата в определяне механизма на протонна проводимост на този тип композитни аморфни системи.

Литература

1. European Strategic Energy Technology plan (http://ec.europa.eu/energy/technology/set_plan)
2. Резолюция на Европейския парламент от 17 февруари 2011 г. относно енергийната стратегия на Световната банка за развиващите се страни от 28/06/2012. Официален вестник на Европейския съюз, седмица 26/2012 / 25 юни – 1 юли 2012
3. [ieahia.org/pdfs/Task25/High_Temperature_Electrolysis_\(HTE\).pdf](http://ieahia.org/pdfs/Task25/High_Temperature_Electrolysis_(HTE).pdf)
4. Stuart P.A., Unno T., Kilner J.A., Skinner S.J., Solid State Ionics 179 (2008) 1120-1124
5. Brisse A., Schefold J., Zahid M., International Journal of Hydrogen Energy, 33 (2008) 5375-5382
6. www.ideal-cell.eu
7. Patent N°0550696000 March 17th, 2005 “Cellule de Pile à Combustible Haute Température à Conduction Mixte Anionique et Protonique” extended internationally in 2007, invented by the Centre des Matériaux d’Evry, common research center to ARMINES and MINES ParisTech.
8. A. Thorel, Z. Stoynov, D. Vladikova, A. Chesnaud, M. Viviani, S. Presto, "Fuel Cell with Monolithic Electrolytes Membrane Assembly", Patent № 20120156573, 21.06.2012.
9. Z. Stoynov, D. Vladikova, A. Thorel, A. Chesnaud, M. Viviani, A. Barbucci, "Architecture of (High Temperature) Fuel Cell with Bi-Layered Mixed Conducting Electrolyte", Patent Filing number 1159969 on 03/11/2011 /
10. M. Krapchanska, D. Vladikova, G. Raikova, M. Slavova, Z. Stoinov, "Differential impedance analysis of BaCe0.85Y0.15O2.925", Bulg. Chem. Commun. 43, 2011, pp.120-124.
11. Z. Stoynov, D. Vladikova, D. Levi, in: "Water Formation and Permeation in the Central Membrane of a Dual Membrane Fuel Cell, D. Vladikova, Z. Stoynov (Eds.), Proc. Internat. Workshop "Advances and Innovations in SOFCs 2", 11-16 September, 2011, Katarino, Bulgaria, p. 20.
12. H. Iwahara, H. Uchida, K. Ogaki, J. Electrochem. Soc. 135 (1988) 529–533.
13. H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, H. Ushida, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 1687–1691
14. L. Malavasi, C.A.J. Fisher and M.S. Islam, Chem. Soc. Rev. 39, 4370 (2010).
15. S. Raz, K. Sasaki, J. Maier, I. Riess, Solid State Ionics, 143 (2001) 181.
16. M. Broun, S. Primdahl, M. Mogenson, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 475