

А. Т. ИСОВА¹, М. А. ЕЛЕУОВ^{1,2}, А. ИГНАТЬЕВ², С. Ж. ТОКМОЛДИН¹

¹Физико-технический институт, Алматы, Республика Казахстан,

²NanoEnertex, Хьюстон, Техас, США)

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТВЕРДООКСИДНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ – ЧИСТЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ

Аннотация. Целью работы является создание опытной батареи низкотемпературных наноразмерных твердооксидных топливных элементов с высокой энергетической плотностью. Для снижения рабочей температуры твердооксидных топливных элементов применялись разные методики, среди них, по нашему мнению, самым оптимальным решением является тонкопленочные твердооксидные топливные элементы. Для снижения рабочей температуры ТТОТЭ до 400-550°C толщину электролита утончили до 1-3 микронов также для того, чтобы электролит такой толщины не вступал в диффузию ни с каким газом, уменьшили структурные дефекты. Для получения таких тонких, плотных и бездефектных электролитов мы использовали установку импульсно лазерного осаждения (PulsedLaserDeposition).

Ключевые слова: твердооксидные топливные элементы, импульсное лазерное осаждение, электролит, электрохимическое травление, фотолитографическая обработка.

Тірек сөздер: қатты тотықтық отын элементі, импульсті лазерлі тұндыру, электрохимиялық күйдіру (улау) фотолитографиялық өңдеу.

Keywords: thin film solid oxide fuel cells, pulsed laser deposition, electrolyte, electrochemical etching, photolithography process.

Одна из наиболее серьезных проблем, стоящих в наши дни перед человечеством, безусловно, является экологическая проблема. Наряду с локальными экологическими бедствиями, такими как высокий уровень вредных выбросов на предприятиях, смог в крупных городах возникли мировые экологические проблемы, такие как кислотные дожди, озоновые дыры и парниковый эффект. Наиболее крупный вклад в загрязнение окружающей среды вносят энергетика и транспорт. Основные выбросы вредных компонентов возникают в результате химических процессов горения топлива в парогенераторах в двигателях внутреннего сгорания. Следует также отметить, что процессы преобразования химической энергии в электрическую энергию характеризуются невысокими значениями КПД, поэтому слишком много сейчас человечество потребляет

ископаемого топлива. Некоторые государства намерены сократить потребление ископаемого топлива.

Выработка электроэнергии традиционными способами путем сжигания топлива на тепловых и атомных электростанциях и через посредничество механического движения в различного рода генераторах уже получается электричество, естественно, что только незначительная часть энергии топлива переходит в электрическую энергию (~33% КПД), и при этом современная энергосистема не просто неэффективная, она разрозненная, устаревшая, грязная и небезопасная. Она нуждается в реконструкции.

Электроэнергетика, являясь одной из базовых отраслей экономики, играет важную роль в политической, экономической и социальной сферах любого государства.

Глава государства в своем Послании казахстанцам подчеркнул, что к 2050 году в стране на альтернативные и возобновляемые виды энергии должно приходиться не менее половины всего совокупного энергопотребления. К 2050 году энергосистема может стать эффективной, единой и грамотно распределённой. Экономичные транспортные средства, здания и заводы экономят нефть и уголь, а также природный газ, который может их заменить и будут питаться от новой, безопасной и надежной электрической сети.

Генерация энергии чистыми, эффективными и экологическими средствами является одной из основных задач для инженеров и ученых. Вместе с тем нам известны способы преобразования энергии, например, электрохимический, практически лишенный указанных недостатков. Электро-химический способ преобразования энергии осуществляется в топливных элементах. Топливные элементы преобразуют химическую энергию газового топлива непосредственно в электрическую и

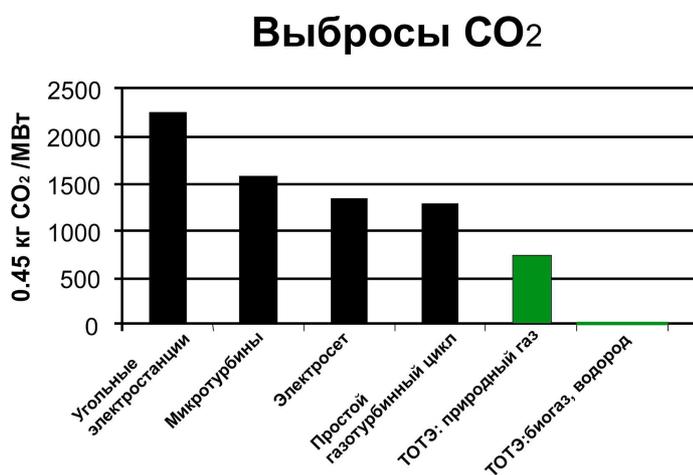


Рисунок 1 – Выбросы CO₂

тепловую, без необходимости прямого сжигания, обеспечивая значительно более высокую эффективность преобразования энергии по сравнению с обычными термомеханическими методами. Кроме того, топливные элементы имеют потенциал для развития в достаточной мере для коммерческого производства электроэнергии.

Благодаря современному материаловедению топливные элементы стали реальностью в не-которых специализированных приложениях. До сих пор наибольший научный интерес для всего мира представляют стеки протонообменной мембраны (ПОМ) и твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ).

Структура ТОТЭ состоит из трех слоев: твердооксидный электролит и электроды с двух сто-рон электролита. Электрод со стороны которого поступает оксид называется катод, а со стороны которого поступает водород или любой углеводород в состоянии газа (природный газ, пропан, и т.д.) называют анодом. ТОТЭ водород, поступающий со стороны анода, отдает свой электрон во внешнюю электрическую цепь, а оксид, приходящий из воздуха со стороны катода, добавляет себе этот электрон и ионизируется двукратно и переходит в сторону анод, вступает в реакцию с водородом и выделяет пар. Электроны, текущие через внешнюю электронную цепь дает нам постоянный электрический ток [1].

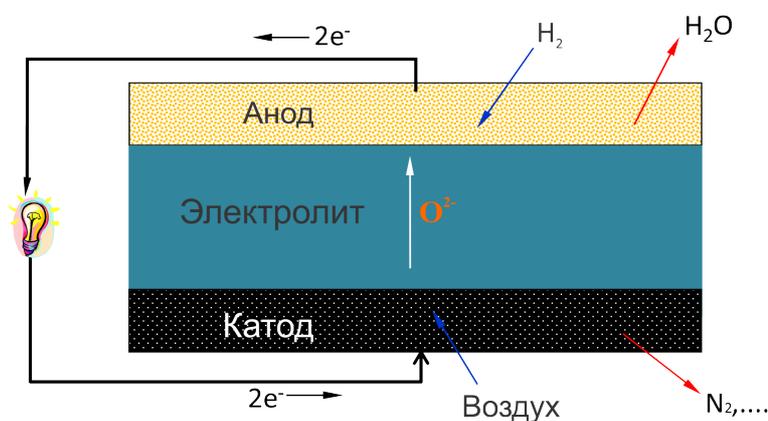


Рисунок 2 – Структурная схема твердооксидных топливных элементов

ТОТЭ технология является наиболее требовательной с точки зрения материалов и разработана из-за своей потенциальной конкурентоспособности на рынке, вытекающей из:

- ТОТЭ – наиболее эффективные из топливных генераторов электроэнергии, разрабатываемых по всему миру.
- ТОТЭ являются гибкими в плане выбора топлива, такого как углеродные топлива, природный газ и т.д.
- ТОТЭ технология является наиболее подходящей для рынка распределенной генерации электроэнергии, благодаря тому, что ее высокая эффективность обеспечивает огромное преимущество, когда цены на топливо поднимаются в связи с длинной системой доставки топлива до потребителя.
- Системы ТОТЭ представляют собой твердотельные модулярные конструкции и не содержат никаких подвижных деталей, и соответственно, являются достаточно тихими для установки в помещениях.
- ТОТЭ не использует благородные металлы, что могло бы быть проблематично с точки зрения доступности ресурсов и с точки зрения цен, в случае массового производства.
- ТОТЭ не имеет проблем с хранением электролита.

– ТОТЭ имеет очень низкий уровень выбросов, так как выработанный СО превращается в СО₂ при высокой рабочей температуре.

Но, несмотря на перспективность и быстрое развитие топливных элементов, у них существует ряд недостатков. Основным недостатком является низкая ионная проводимость электролита при низких температурах, при этом высокие рабочие температуры приводят к образованию трещин при термоциклировании из-за несоответствия коэффициента термического расширения между компонентами топливного элемента и формированию изоляционных межфазных поверхностных слоев, что в конечном итоге приводит к высокой стоимости, короткой продолжительности функционирования, большим размерам и массе. Чтобы ТОТЭ стали конкурентоспособными на рынке, необходимо преодолеть ряд технических и технологических проблем и в первую очередь снизить их рабочую температуру, обеспечив при этой температуре высокую ионную проводимость используемых керамических твердых электролитов.

Для снижения рабочей температуры твердооксидных топливных элементов применялись разные методики, среди них, по нашему мнению, самым правильным решением являются тонкопленочные твердооксидные топливные элементы. Основным различием этого топливного элемента от традиционных твердооксидных топливных элементов является то, что составляющие слои ТОТЭ электролит и электроды очень тонкие. Из-за того, что электролиты традиционных ТОТЭ толстые, чтобы переносить ионы оксидов через электролит от катода к аноду требуются высокие температуры [2].

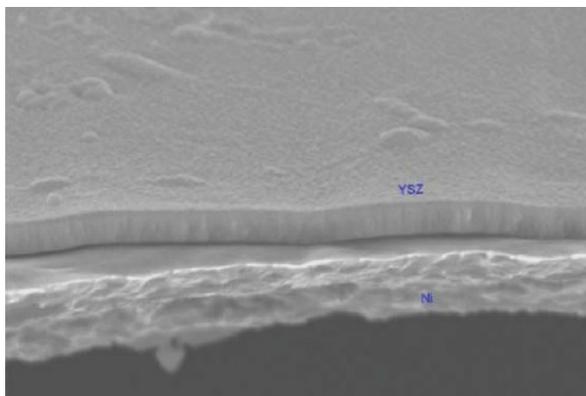


Рисунок 3 – SEM микрофотография поперечного сечения тонкопленочных YSZ/Ni системы.

Обратите внимание на плотный и сплошной слой YSZ электролита на поверхности никеля

Для снижения рабочей температуры ТОТЭ до 400-550°C толщину электролита утончили до 1-3 микрон, также для того чтобы электролит такой толщины не вступал в диффузию ни с каким газом, уменьшили структурные дефекты. Для получения таких тонких, плотных и бездефектных электролитов мы использовали установку

импульсно лазерного осаждения (Pulsed Laser Deposition). Для получения высокоэнергетической плотности топливного элемента увеличили Трехфазную границу (область взаимосвязи электролита, электрода и химического реагента), для этого использовали фотолитографические технологии и электрохимические обработки, применяемые в полу-проводниковых технологиях [3].

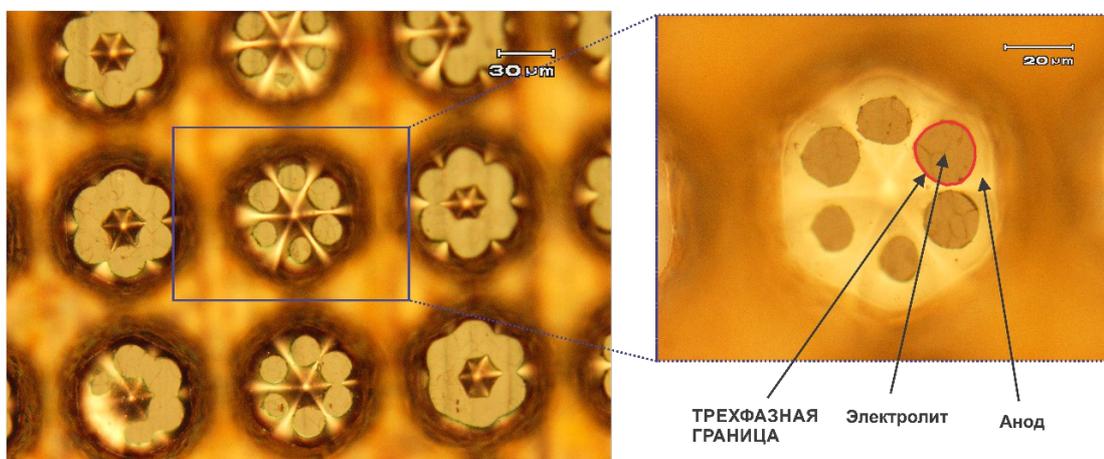


Рисунок 4 – Трехфазная граница активной области ТОТЭ

Вырабатываемая по вышеуказанной технологии энергетическая мощность отдельных ТОТЭ при температуре 550°C, на сегодняшний момент составляет 120 мВт/см²[1]. Если по возможности увеличить трехфазную границу и слои электролита и электрода еще дальше уменьшить, в будущем будет возможно снизить температуру и увеличить электрическую мощность ТОТЭ. В настоящее время по данному направлению Физико-технический институт ведут совместную работу с Университетом Хьюстона и с компанией NanoEnerTech.

ЛИТЕРАТУРА

1 Ignatiev A., Issova A., Eleuov M. Nanostructured Thin-Film Solid Oxide Fuel Cells // Вестник КазНУ. Серия хими-ческая. – 2011. – № 3(63).

2 Yeleuov M., Ignatiev A., Kumekov S.E., Issova A.T., Tokmoldin S. Fabrication of a high-performance YSZ electrolyte layer for low-temperature SOFC using the Pulsed Laser Deposition technique // Мат-лы II Международной научной конференции «Высокие технологии – залог устойчивого развития». – Алматы, 2013. – С. 5-6.

3 Yeleuov M., Issova A., Ignatiev A., Tokmoldin S. A process for eliminating thin film electrolyte cracking in planar anode substrate solid oxide fuel cells // Book of the Third International Symposium on Nanotechnology, Energy and Space. – Алматы. – С. 107.

REFERENCES

1 Ignatiev A., Issova A., Eleuov M. Nanostructured Thin-Film Solid Oxide Fuel Cells. Vestnik KazNU: Serija himicheskaja. **2011**. № 3(63).

2 Yeleuov M., Ignatiev A., Kumekov S.E., Issova A.T., Tokmoldin S. «Fabrication of a high-performance YSZ electrolyte layer for low-temperature SOFC using the Pulsed Laser Deposition technique». Mater. II Mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii «Vysokie tehnologii – zalog ustojchivogo razvitija», Almaty, **2013**. С. 5-6.

3 Yeleuov M., Issova A., Ignatiev A., Tokmoldin S. A process for eliminating thin film electrolyte cracking in planar anode substrate solid oxide fuel cells. Book of the Third International Symposium on Nanotechnology, Energy and Space. Almaty, **2013**. С. 107.

Резюме

А. Т. Исова¹, М. А. Елеуов^{1,2}, А. Игнатъев², С. Ж. Тоқмолдин¹

(¹Физика-техникалық институты, Алматы, Қазақстан Республикасы,

²NanoEnertex, Хьюстон, Техас, АҚШ)

ТӨМЕН ТЕМПЕРАТУРАДА ЖҰМЫС ІСТЕЙТІН ЖҰҚА ҚАБАТТЫ ҚАТТЫ ОТТЕКТІ ОТЫН ЭЛЕМЕНТІ – ТАЗА ЭЛЕКТР ЭНЕРГИЯ КӨЗІ

Жұмыстың мақсаты жоғары энергиялы жұқа қабыршақты төмен температуралы қатты тотықтық отын элементтерін жасап шығару болып табылады. Отын элементтерінің температурасын түсіру үшін әртүрлі әдістер қолданылады, соның ішінде ең дұрыс шешім, біздің ойымызша, Жұқа қабатты қатты оттекті отын элементі (ЖҚҚООЭ) болып табылады. ЖҚҚООЭ-терінің жұмыс істеу температурасын 400-550°C дейін түсіру үшін электролиттің қалыңдығын 1-3 микронға дейін жұқарттық, сонымен бірге электролит қабаты бұл қалыңдықта ешқандай газбен диффузияға түспес үшін құрылымдық ақауларды азайттық. Осындай жұқа, тығыз, ақаусыз электролитті алу үшін біз импульстік лазерлік абляция (Pulsed Laser Deposition) қондырғысын қолдандық..

Тірек сөздер: қатты тотықтық отын элементі, импульсті лазерлі тұндыру, электрохимиялық күйдіру (улау) фотолитографиялық өңдеу.

Summary

A.T. Issova¹, M.A. Yeleuov^{1,2}, A. Ignatev², S.Zh. Tokmoldin¹

¹Institute of Physics and Technology, Almaty, Republic of Kazakhstan,

²NanoEnergex, Houston, Texas, USA)

THIN FILM LOW-TEMPERATURE SOLID OXIDE FUEL CELL – ENVIRONMENTALLY CLEAN POWER GENERATION DEVICE

The aim is to develop a low-temperature nanoscale solid oxide fuel cell battery with high energy density. Many different techniques have been used to reduce the operating temperature of the solid oxide fuel cell, among which we believe that thin film solid oxide fuel cell technology is the best solution. To reduce the operating temperature of TF-SOFC to 400-550°C, the thickness of the electrolyte were thinned down to 1-3 μm, also in order that electrolyte of such thickness didn't enter diffusion with any gas, reduced structural defects. To get such a thin, dense and defect-free electrolytes we used pulsed laser deposition (Pulsed Laser Deposition).

Keywords: thin film solid oxide fuel cells, pulsed laser deposition, electrolyte, electrochemical etching, photolithography process.

Поступила 22.10.2013 г.