

Твердооксидные электролизные элементы – генераторы водорода с рекордной эффективностью. Исследования и разработки ИФТТ РАН

УДК: 621.357.12

В статье рассмотрена технология получения водорода методом электролиза воды при помощи электролизных установок на базе твердооксидных электролизных элементов (ТОЭЛЭ). ТОЭЛЭ – электрохимические устройства, которые за счет электрической энергии, подаваемой извне, раскладывают воду до водорода и кислорода. Данный метод за счет высокой рабочей температуры обладает рекордной энергетической эффективностью среди всех известных в настоящее время методов генерации водорода. В статье приводится текущий статус разработки технологии исследовательской группой в Институте физики твердого тела имени Ю.А. Осипяна РАН.



Ключевые слова: генерация водорода, твердооксидные электролизные элементы, ТОЭЛЭ, твердый электролит, катод, анод, батареи ТОЭЛЭ, электролизные установки.

В настоящее время одним из трендов развития мировой энергетики является переход к энергетическим системам с низким углеродным следом [1]. Один из подходов к данному переходу – концепция водородной энергетики [2, 3]. В наши дни около 96 % водорода, используемого в энергетике и других отраслях экономики, производится из ископаемого топлива (природного газа, нефти и угля), преимущественно методом паровой конверсии метана (ПКМ) – до 50 % от общего количества производимого водорода [4]. Такой подход к генерации водорода противоречит концепции низкоуглеродной экономики, поскольку при производстве водорода из метана выделяется угарный (CO) и углекислый газ (CO₂).

Полностью безуглеродным методом производства водорода является электролиз воды. В настоящее время подавляющее большинство электролизного водорода [5] в мире производится [BV1] при помощи щелочных (включая анион-обменные) [6] и протон-обменных [7] электролизных систем. Данные технологии являются, по сути, запущенными в реверсном режиме щелочными (ЩТЭ) и протон-обменными (полимерными, ПОМТЭ) топливными элементами, внедрение которых началось несколько ранее.

Среднее потребление энергии в электролизных системах на базе щелочных электролизных элементов составляет 5,5–6,5 кВт·ч/Нм³ [8], а на базе протон-обменных – на уровне 4,5–5,5 кВт·ч/Нм³ [9, 10]. Данные значения потребления энергии объясняются достаточно низкими рабочими температурами систем (до 150–200 °С), что приводит к низкой тепловой энергии молекулы воды, а также высокой энергии, необходимой для разрыва химической связи.

Наиболее современным и многообещающим подходом к генерации водорода методом электролиза воды являются электролизные установки на твердооксидных электролизных элементах (ТОЭЛЭ) [11, 12]. Электролизные системы на ТОЭЛЭ позволяют снизить потребление энергии на производство водорода до уровня около 3 Нм³/час [13, 14]. Такое драматическое снижение потребления энергии объясняется высокой тепловой энергией молекул воды за счет высокой рабочей температуры ТОЭЛЭ по сравнению с щелочными и протон-обменными электролизными элементами, поскольку для разложения молекулы с большей тепловой энергией требуется меньше подводимой извне электрической энергии. Сравнение различных способов генерации водорода методом электролиза воды на реверсивных топливных элементах (электролизных элементах различных типов) приведено в различных работах [15, 16]. Дополнительным преимуществом технологии генерации водорода с помощью ТОЭЛЭ является возможность утилизации «бросового» тепла с дополнительным снижением потребления электроэнергии – данное преимущество может быть полезно, например, в случае применения технологии на атомных электростанциях [17].

Твердооксидные электролизные элементы

ТОЭЛЭ являются реверсивными системами по отношению к твердооксидным топливным элементам (ТОТЭ). ТОЭЛЭ – керамический пакет, состоящий из твердого электролита с проводимостью по анионам кислорода, а также двух электродов: катода (топливного) и анода (воздушного). На катод ТОЭЛЭ подается вода в форме пара при температуре около 700–800 °С. За счет каталитической активности материала катода и под действием приложенного электрического поля молекулы воды диссоциируют до молекул водорода и анионов кислорода. Далее за счет анионной проводимости твердого электролита и под действием электрического поля анионы кислорода переходят с катода на анод, где они собираются в молекулы газообразного кислорода. Процесс схематически показан на рисунке 1.



Единичный ТОЭЛЭ с характерным размером 100x100 мм генерирует поток водорода на уровне 9–15 Нл/час. Потребителям зачастую требуются существенно большие потоки генерируемого системой водорода. По этой причине единичные ТОЭЛЭ собирают в блоки (батареи, стеки) для мультипликации потока водорода за счет увеличения количества ТОЭЛЭ [18]. В блоки ТОЭЛЭ помимо самих единичных электролизных элементов входят биполярные и концевые токовые коллекторы, обеспечивающие подвод электрической энергии и распределение водяного пара по площади электродов, а также вспомогательные детали. Биполярные токовые коллекторы находятся в контакте с катодом и анодом соседних ТОЭЛЭ, а концевые – с одним из электродов крайних ТОЭЛЭ в блоке.

Научно-технический задел ИФТТ РАН

Исследовательская группа в Институте физики твердого тела имени Ю.А. Осипяна Российской академии наук (ИФТТ РАН) с 2003 года проводит систематические исследования в направлении создания отечественной технологии изготовления твердооксидных топливных элементов, батарей и энергетических установок на их основе [19]. С 2021 года

начаты систематические работы в области разработки реверсивных по отношению к ТОТЭ устройств – твердооксидных электролизных элементов, генераторов водорода методом электролиза воды.

В качестве несущей основы ТОЭЛЭ используются трехслойные или однослойные мембраны твердого электролита с кислород-ионной проводимостью. Мембраны изготавливаются послойно методом литья на движущуюся ленту (tape-casting). Технология изготовления мембран разработана совместно с предприятием АО «НЭВЗ-Керамикс» (г. Новосибирск). В качестве материалов для различных слоев мембран применяются следующие составы из семейства стабилизированного диоксида циркония:

1. 10Sc1YSZ (89 мол. % ZrO_2 + 10 мол. % Sc_2O_3 + 1 мол. % Y_2O_3),
2. 10Sc1Ce1AlSZ (88 мол. % ZrO_2 + 10 мол. % Sc_2O_3 + 1 мол. % CeO_2 + 1 мол. % Al_2O_3),
3. 9Sc1Yb1AlSZ (89 мол. % ZrO_2 + 9 мол. % Sc_2O_3 + 1 мол. % Yb_2O_3 + 1 мол. % Al_2O_3),
4. 6ScSZ (94 мол. % ZrO_2 + 6 мол. % Sc_2O_3),
5. 6Sc1AlSZ (93 мол. % ZrO_2 + 6 мол. % Sc_2O_3 + 1 мол. % Al_2O_3).

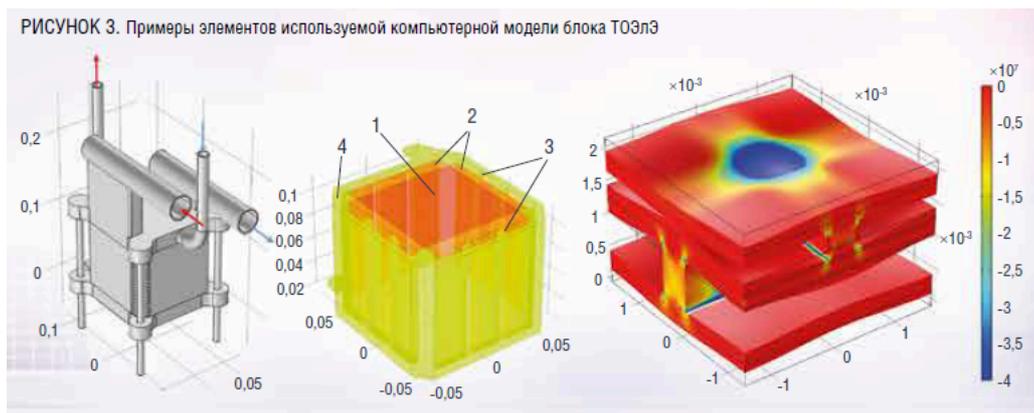
В настоящее время продолжают работы по оптимизации транспортных и механических характеристики многослойных и однослойных мембран твердого электролита. Тем не менее в 2022 году были выпущены Технические условия [20] на изготовление мембран твердого электролита. Таким образом, данная инновационная продукция стала серийной, в настоящее время по заказу и по запатентованной [21] технологии ИФТТ РАН предприятие АО «НЭВЗ-Керамикс» изготавливает до 10 000 мембран твердого электролита в год.

Помимо мембраны твердого электролита, в состав единичных ТОЭЛЭ входят многослойные электроды. Состав и технология их нанесения также разработаны коллективом ИФТТ РАН. Четырехслойный катод и трехслойный анод ТОЭЛЭ наносятся послойно методом трафаретной печати (шелкография, screen printing). В настоящее время отработана лабораторная технология изготовления единичных ТОЭЛЭ с производительностью до 30–50 штук за рабочую неделю. В технологии используются полностью отечественные материалы без содержания драгоценных металлов. Фотография единичных ТОЭЛЭ показана на рисунке 1. Мембрана твердого электролита имеет белый цвет, трехслойный анод – черный, а четырехслойный катод – зеленый.



Для передачи электрической энергии (посредством токовой нагрузки) и распределения водяного пара, а также сбора водорода и кислорода с поверхности электродов ТОЭЛЭ используются биполярные и концевые токовые коллекторы. Зачастую их изготавливают из ферритной нержавеющей стали, в которой отсутствует фазовый переход «феррит-аустенит» между комнатной температурой и рабочей температурой ТОЭЛЭ (до 850 °С для случая разработки ИФТТ РАН), а также температурой герметизации блоков ТОЭЛЭ (до 950 °С). Одним из наиболее распространенных вариантов такой стали, используемой в мире для создания токовых коллекторов блоков ТОТЭ и ТОЭЛЭ, является сталь Crofer 22 APU/H (ThyssenKrupp, Германия) [22, 23]. Поскольку с 2022 года данная ферритная нержавеющая сталь не поставляется в Российскую Федерацию, были начаты работы по импортозамещению проката на отечественный аналог. По заказу и техническому заданию ИФТТ РАН силами АО «НПО «ЦНИИТМАШ» (входит в контур ГК «Росатом») была разработана технология, изготовлены и переданы в ИФТТ РАН катанные полосы стали-аналога Crofer 22 APU. Подробный и прецизионный элементный анализ показал полное соответствие химического состава заявленным требованиям. Отечественное предприятие ООО «ВМИПТ» подготовило технологию и осуществило прокат полученных полос до полос требуемой по технологии толщины.

Конструкция биполярных и концевых токовых коллекторов оптимизирована по результатам трехмерного компьютерного моделирования. Примеры элементов используемой компьютерной модели на разных уровнях подробности показаны на рисунке 3.



Полученные результаты оптимизации конструкции биполярных и концевых токовых коллекторов оформлены в виде эскизной конструкторской документации (ЭКД). По разработанной в ИФТТ РАН ЭКД осуществляется изготовление биполярных и концевых токовых коллекторов методами гидроабразивной резки (контур и сквозные магистральные газовые каналы), трехкоординатной фрезеровки (большинство обнижений и газовых каналов) и шлифовки. После изготовления на токовые коллекторы гальваническим методом наносится проводящее защитное покрытие по запатентованной технологии [24]. Проводящее защитное покрытие позволяет избежать коррозии токовых коллекторов на временах масштаба как минимум 20–25 тысяч часов [25, 26]. Вакуумный отжиг, который проводится после нанесения покрытия, позволяет, с одной стороны, провести интердиффузию компонентов стали и проводящего покрытия, а с другой – улучшить плоскостность полученных токовых коллекторов за счет проведения отжига на калиброванных рихтовочных пластинах.

Единичные ТОЭЛЭ вклеиваются в токовые коллекторы с нанесенным проводящим защитным покрытием при помощи специального контактного проводящего клея [27]. По периметру токовых коллекторов при помощи робота-дозатора наносится разработанный в ИФТТ РАН высокотемпературный стеклогерметик [28], прокладка которого разделяет паро-водородную и кислородную камеры блока ТОЭЛЭ. В результате получаются повторяющиеся элементы будущего блока ТОЭЛЭ, показанные на рисунке 4.



Из показанных выше повторяющихся элементов по разработанной лабораторной технологии изготавливаются блоки ТОЭЛЭ из 30–34 единичных ТОЭЛЭ. Проектная производительность полученных блоков по водороду составляет 300–500 Нл/час. Для протекания процесса генерации водорода в блок ТОЭЛЭ подается вода в форме пара, в качестве газаносителя используется водород. Таким образом, во время работы в блок ТОЭЛЭ подается паро-водородная смесь, которая готовится в специальном высокотемпературном увлажнителе. Для протекания процесса генерации водорода к блоку ТОЭЛЭ также прикладывается напряжение, соответствующее напряжению термонеutrальности для отдельных ТОЭЛЭ [29]. Такое напряжение позволяет поддерживать температуру блока постоянной.

Блоки ТОЭЛЭ, разработанные в ИФТТ РАН проходили исследовательские испытания в специальном высокотемпературном стенде с целью измерения их электрохимических характеристики при генерации водорода. Наибольший интерес при таких исследованиях вызывает потребление электрической энергии на генерацию кубического метра водорода. Исследовательский стенд для электрохимических испытаний блоков ТОЭЛЭ, разработанный и созданный в ИФТТ РАН, состоит из следующих основных компонентов:

- резервуар с водородом, используемым в качестве носителя водяного пара;
- система подготовки деионизованной воды для использования в процессе электролиза;
- высокотемпературный парогенератор-увлажнитель для приготовления паро-водородной смеси при требуемой высокой температуре;
- система подачи воздуха и защитного газа (азота) для проведения предварительных испытаний в режиме ТОТЭ;
- высокотемпературная печь для контроля рабочей температуры блока ТОЭЛЭ;
- источник тока для подачи в блок ТОЭЛЭ электрической энергии;
- блок осушки полученной паро-водородной смеси (существенно более богатой водородом по сравнению с исходной), состоящий из предварительного, теплообменного, а также сорбционного влагоотделителей;
- блок из двух металлогидридных баллонов с отдельными тепловыми контурами для накопления одного во время разрядки второго;
- водородный ресивер для промежуточного накопления водорода;
- водородный компрессор с контуром охлаждения;
- блок хранения полученного водорода.

При испытаниях блока ТОЭЛЭ в таком стенде на вход блока подаются паро-водородная смесь и электрическая энергия, а на выходе получается чистый (марка А [30]) водород при давлении до 150 атмосфер. Испытания блока ТОЭЛЭ в описанном выше лабораторном исследовательском стенде показали, что при рабочей температуре около 850 °С, расходе воды около 2 мл/мин и токе на ТОЭЛЭ от 5 до 25 А удельные энергозатраты на генерацию водорода (на блок ТОЭЛЭ) составляют от 2,96 до 3,77 кВт·ч/Нм³, что существенно ниже, чем характерные значения для протон-обменных и щелочных электролизных блоков.

Выводы

В настоящей статье описана технология получения водорода методом электролиза воды с помощью электролизных установок на базе твердооксидных электролизных элементов (ТОЭЛЭ). Данная технология сравнена с применяемыми в настоящее время конкурирующими решениями: щелочными и протон-обменными электролизными системами. В работе приведено описание научно-технического задела Института физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН в области ТОЭЛЭ: от исходных материалов до блоков ТОЭЛЭ производительностью до 300–500 Нл/час. Показано, что удельные энергозатраты на генерацию водорода на блок ТОЭЛЭ могут достигать значений ниже 3 кВт·ч/Нм³, что существенно ниже, чем характерные значения для протон-обменных и щелочных электролизных блоков. Следующим этапом разработки является создание экспериментальных и опытных образцов электролизных установок на базе описанных блоков ТОЭЛЭ.

Литература

1. García-García P. Just energy transitions to low carbon economies: A review of the concept and its effects on labour and income / P. García-García, Ó. Carpintero, L. Buendía / *Energy Research & Social Science*. – 2020. – Vol. 70. – p. 101664.
2. Yue M. Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges / M. Yue, H. Lambert, E. Pahon, R. Roche, S. Jemei, D. Hissel / *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2021. – Vol. 146. – p. 111180.
3. Filippov S. P. Hydrogen energy: development prospects and materials / S. P. Filippov, A. B. Yaroslavtsev / *Russian Chemical Reviews*. – 2021. – Vol. 90, Num. 6. – p. 627–643.
4. Ji M. Review and comparison of various hydrogen production methods based on costs and life cycle impact assessment indicators / M. Ji, J. Wang / *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – Vol. 46, Iss. 78. – p. 38612–38635.
5. Shiva Kumar S. An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production / S. Shiva Kumar, H. Lim / *Energy Reports*. – 2022. – Vol. 8. – p. 13793–13813.
6. Brauns J. Alkaline Water Electrolysis Powered by Renewable Energy: A Review / J. Brauns, T. Turek / *Processes*. – 2020. – Vol. 8, Iss.2. – p. 248.
7. Ayers K. PEM Electrolysis, a Forerunner for Clean Hydrogen / K. Ayers, N. Danilovic, K. Harrison, H. Xu / *The Electrochemical Society Interface*. – 2021. – Vol. 30. – p. 67–71.
8. Guilera J. Carbon footprint of synthetic natural gas through biogas catalytic methanation / J. Guilera, M. Filipe, M. Montesó, I. Mallol, T. Andreu / *Journal of Cleaner Production*. – 2021. – Vol. 287. – p. 125020.
9. Li N. An approach for sizing a PV–battery–electrolyzer–fuel cell energy system: A case study at a field lab / N. Li, Z. Lukszo, J. Schmitz / *An approach for sizing a PV–battery–electrolyzer–fuel cell energy system: A case study at a field lab*. – 2023. – Vol. 181. – p. 113308.
10. Amores E. 9 - Renewable hydrogen production by water electrolysis / E. Amores, M. Sánchez, N. Rojas, M. Sánchez-Molina / *Sustainable Fuel Technologies Handbook*. – 2021. – pp. 271–313.

11. Hauch A. Recent advances in solid oxide cell technology for electrolysis / A. Hauch, R. Küngas, P. Blennow, A. B. Hansen, J. B. Hansen, B. V. Mathiesen, M. B. Mogensen / Science. – 2020. – Vol. 370. – p. 6513.
12. Zheng Y. Solid Oxide Electrolysis of H₂O and CO₂ to Produce Hydrogen and Low-Carbon Fuels / Y. Zheng, Z. Chen, J. Zhang / Electrochemical Energy Reviews. – 2021. – Vol. 4. – pp. 508–517.
13. Lehtinen T. Solid Oxide Electrolyser Demonstrator Development at Elcogen / T. Lehtinen, M. Noponen / ECS Transactions. – 2021. – Vol. 103. – p. 1939.
14. Hydrogen Electrolyzers for a Clean Energy Future. – <https://www.bloomenergy.com/bloomelectrolyzer/> – Дата обращения: 13.08.2024.
15. Григорьев С.А. Получение водорода электролизом воды: современное состояние, проблемы и перспективы / С.А. Григорьев, В.И. Порембский, В.Н. Фатеев, Р.О. Самсонов, С.И. Козлов / Транспорт на альтернативном топливе. – 2008. – № 3 (3). – с. 62–69.
16. Wang T. PEM water electrolysis for hydrogen production: fundamentals, advances, and prospects / T. Wang, X. Cao, L. Jiao / Carbon Neutrality. – 2022. – Vol. 1. – p. 21.
17. Westinghouse и Bloom разработают твердооксидные электролизные установки для крупномасштабного производства водорода на АЭС. – <https://www.atomic-energy.ru/news/2022/06/08/125436> – Дата обращения: 13.08.2024.
18. Solid oxide stacks for electrolyser systems. – <https://elcogen.com/products/solid-oxide-stacks-for-electrolyser-systems/> – Дата обращения: 13.08.2024.
19. Агарков Д.А. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) и энергоустановки на их основе / Д.А. Агарков, С.И. Бредихин / Энергоэксперт. – 2021. – № 3. – с. 6–8.
20. ТУ 23.44.12.190-193-30742093 – 2022 «Пластины твердого электролита».
21. Агарков Д.А. Мембрана твердого электролита для твердооксидных топливных элементов / Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, И.Е. Курицына, О.В. Тиунова, Ю.К. Непочатов, С.И. Бредихин / Патент на полезную модель. – 2016. – 161024.
22. VDM® Crofer 22 APU, Material Data Sheet No. 4146, Revision 01 March 2022. – https://www.vdm-metals.com/fileadmin/user_upload/Downloads/Data_Sheets/Data_Sheet_VDM_Crofer_22_APU... – Дата обращения: 14.08.2024.
23. VDM® Crofer 22 H, Material Data Sheet No. 4050, Revision 01 July 2021. – https://www.vdm-metals.com/fileadmin/user_upload/Downloads/Data_Sheets/Data_Sheet_VDM_Crofer_22_H.pd... – Дата обращения: 14.08.2024.
24. Ледуховская Н.В. Электропроводное защитное металлическое покрытие токового коллектора и способ его нанесения / Н.В. Ледуховская, Г.В. Струков, С.И. Бредихин / Патент на изобретение. – 2011. – 2465694.
25. Demeneva N.V. Composition-gradient protective coatings for solid oxide fuel cell interconnectors / N.V. Demeneva, O.V. Kononenko, D.V. Matveev, V.V. Kharton, S.I. Bredikhin / Materials Letters. – 2019. – Vol. 240. – pp. 201–204.
26. Pikalov O.V. Diffusion Coatings Nickel–Cobalt for Protecting the Current Collectors of Crofer 22 APU Steel Used in Solid Oxide Electrolyzer Cells / O.V. Pikalov, N.V. Demeneva, I.I. Zverkova, S.I. Bredikhin / Russian Journal of Electrochemistry. – 2023. – Vol. 3, № 3. – pp. 169–175.
27. Agarkova E.A. Processing of manganite-based contact layers for stacking of planar solid oxide fuel cells / E.A. Agarkova, D.V. Matveev, Yu.S. Fedotov, A.I. Ivanov, D.A. Agarkov, S.I. Bredikhin / Materials Letters. – 2022. – Vol. 309. – p. 131462.
28. Zhigachev A.O. The effect of CaO/MgO content on properties of barium aluminosilicate sealants for solid oxide fuel cells / A.O. Zhigachev, A.R. Iskanderova, D.V. Zhigacheva, E.A. Agarkova, N.V. Demeneva, S.I. Bredikhin / Journal of Non-Crystalline Solids. – 2024. – Vol. 628. – p. 122842.
29. Min G. A review of solid oxide steam-electrolysis cell systems: Thermodynamics and thermal integration / G. Min, S. Choi, J. Hong / Applied Energy. – 2022. – Vol. 328. – p. 120145.
30. ГОСТ 3022-80 «Водород технический. Технические условия».

Статья «Твердооксидные электролизные элементы – генераторы водорода с рекордной эффективностью. Исследования и разработки ИФТТ РАН» опубликована в журнале «Neftegaz.RU» (№9, Сентябрь 2024)

Авторы:

Агарков Дмитрий Александрович

ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией, доцент, к.ф.-м.н.

Бредихин Сергей Иванович

главный научный сотрудник, руководитель направления, доцент, д.ф.-м.н. Лаборатория водородной энергетики, Лаборатория спектроскопии дефектных структур, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипяна Российской академии наук (ИФТТ РАН)