



**БРОДНІКОВСЬКИЙ
Єгор Миколайович** –

кандидат технічних наук,
завідувач лабораторії Інституту
проблем матеріалознавства ім.
І.М. Францевича НАН України
bregor@ukr.net

УДК 621.762:621.374:621.7.072

КЕРАМІЧНІ ПАЛИВНІ КОМІРКИ

За матеріалами наукового повідомлення
на засіданні Президії НАН України
21 жовтня 2015 року

Керамічні паливні комірки є екологічно безпечними і високоефективними пристроями для перетворення хімічної енергії палива та окисника на електричну і теплову. Основним матеріалом для їх виготовлення є стабілізований у кубічній фазі діоксид цирконію. Україна має значні поклади цирконієвих руд та потужний інтелектуальний наробіток у цій сфері, тобто фактично все необхідне для організації високотехнологічного виробництва енергогенеруючих потужностей на основі керамічних паливних комірок. У статті наведено стислий огляд наукових здобутків нашої команди та перспектив розвитку цього напрямку в енергетиці України.

Ключові слова: керамічна паливна комірка, стабілізований у кубічній фазі діоксид цирконію.

Вступ

Керамічна паливна комірка (КПК) є пристроєм, який *прямо* перетворює хімічну енергію палива та окисника на електричну і теплову енергію. Саме через відсутність проміжних перетворень енергії КПК, на відміну від традиційних електростанцій, характеризуються дуже високою ефективністю виробництва електричної енергії (близько 65%). Іншими перевагами генерації електроенергії за допомогою паливних комірок є:

- автономність;
- можливість децентралізації виробництва енергії;
- низький рівень шкідливих викидів;
- можливість використання різних видів палива;
- безшумність;
- модульність конструкції;
- широкий діапазон потужностей від мікроватів до мегаватів;
- можливість виробництва, крім енергії, ще й води.

Розвиток водневої енергетики і використання паливних комірок є одними з ключових складових енергетичної політики США, ЄС, Японії, Канади і Китаю. У цих країнах діють про-

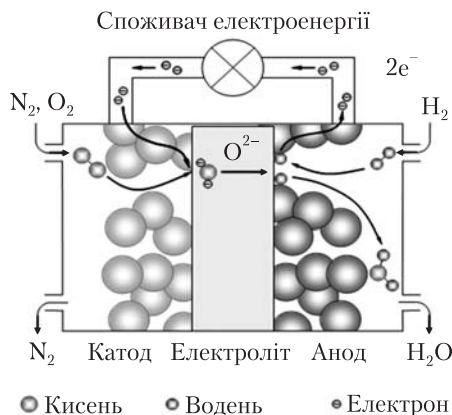


Схема функціонування керамічної паливної комірки (<https://www.cfn.kit.edu/653.php>)

грами з розвитку енергетики в напрямі її децентралізації, підвищення екологічності та заощадження енергоносіїв. Водневе паливо і паливні комірки істотно знижують залежність від імпорту нафти і газу, скорочують споживання вуглеводнів і викиди шкідливих речовин, особливо оксидів азоту і вуглецю. Паливні комірки збільшують ефективність та надійність виробництва електроенергії і забезпечують його децентралізацію. Саме підвищення ефективності споживання енергоносіїв та збереження екології планети є на сьогодні однією з найважливіших проблем, що стоять перед людством. Розвинені країни вже обрали свій шлях, активізувавши впровадження КПК-електростанцій у побут своїх громадян.

Головною перепоною для розвитку «водневої економіки» є поки що високі ціни на паливні комірки і водневе паливо. Зниження їх вартості є рушійним фактором для підтримки урядами різних держав відповідних прикладних досліджень і розробок, що сприятиме переходу від здобуття фундаментальних знань до створення спочатку пілотних, а потім і промислових технологій та їх подальшого впровадження.

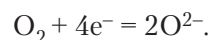
Принцип роботи керамічних паливних комірок

Окрема керамічна паливна комірка складається з твердого оксидного електроліту, анода, ка-

тода і з'єднувача. Найпоширенішим електролітом є стабілізований у кубічній фазі діоксид цирконію (ZrO_2^c). Широкого використання ZrO_2^c набув завдяки його високій іонній провідності, механічній і хімічній стабільності в умовах відновного й окисного середовища за робочих температур КПК 600–800 °С, а також через його відносно невисоку вартість. Цирконієвокерамічний електролітний матеріал додають, крім того, до катодного та анодного матеріалів для забезпечення сумісності коефіцієнтів термічного розширення та збільшення реакційної зони електродів завдяки підвищенню в них іонної провідності. Фактично діоксид цирконію є основою при виготовленні КПК. Це особливо важливо з огляду на те, що Україна має найбільші у Північній півкулі поклади піску-циркону, який є сировиною для виготовлення порошку ZrO_2^c .

Схематичне зображення принципу роботи КПК наведено на рисунку. Порівняно висока робоча температура зумовлена необхідністю забезпечення іонної провідності в керамічному електроліті ZrO_2^c . Паливо (H_2 , вуглеводні та ін.) та окисник (O_2 або повітря) подають відповідно на анод і катод. Електрична енергія генерується електрохімічним окисненням палива та електрохімічним відновленням кисню.

Розглянемо детальніше принцип дії КПК. Наприклад, кисень подається на катод, де відбувається реакція його відновлення:

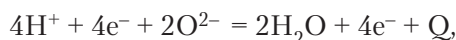


Утворені при цьому іони кисню рухаються крізь щільний керамічний електроліт (іонний провідник) від катода до анода. Рух іонів кисню в цьому напрямку зумовлений градієнтом концентрації кисню по різні боки електроліту, фактично різницею потенціалів між електродами.

На анод подається водень (паливо), де каталізатор (металічний нікель) сприяє перебігу електрохімічної реакції його окиснення, в результаті якої водень вивільняє електрони в зовнішнє електричне коло:



Сумарною реакцією, що відбувається в КПК, є реакція окиснення водню:



продуктами якої є вода, вивільнені електрони і теплота.

Отже, в результаті у зовнішньому електричному колі тече постійний електричний струм, і таким чином відбувається пряме перетворення хімічної енергії палива та окисника на електричну і теплову енергію.

Досягнення ІПМ НАН України

У 2001 р. за ініціативою О.Д. Васильєва та за сприяння В.В. Скорохода, Ю.М. Солоніна і С.О. Фірстова в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України було започатковано роботу в галузі КПК. За ці роки на базі Інституту склався і успішно працює колектив, який досліджує процеси і розробляє матеріали для створення висококоefficientних паливних комірок. Співробітники ІПМ НАН України тісно співпрацюють з фахівцями Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка (О.П. Осташ), Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського (С.М. Орлик), Донецького фізико-технічного інституту ім. О.О. Галкіна (Г.Я. Акімов), Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України (А.Г. Білоус), СКТБ Інституту проблем міцності ім. Г.С. Писаренка НАН України (О.М. Неговський), Українського державного хіміко-технологічного університету (В.Г. Верещак).

На базі інженерно-фізичного факультету НТУУ КПІ (П.І. Лобода) започатковано підготовку фахівців за навчальним курсом «Матеріали відновної енергетики». Початок цьому було покладено ще в 2012 р., коли за підтримки НАТО ASI було організовано двотижневий курс лекцій «Керамічні паливні комірки», які читали провідні фахівці світу.

Група з розроблення паливних комірок ІПМ НАН України брала і бере активну участь у міжнародних наукових проектах за програмами НАТО, FP6, FP7, INTAS та в програмах

НАН України. Результати міжнародних досліджень свідчать, що розроблений в Україні і виготовлений з української сировини порошок діоксиду цирконію марки 10Sc1CeSZ має значно кращу іонну провідність, ніж його комерційні японські та американські аналоги. В ІПМ НАН України відпрацьовано використання електронно-променевого напилення для виготовлення паливних комірок, завдяки чому у співпраці з голландськими та німецькими колегами створено комірки з робочою температурою 600 °С, що на сьогодні фактично є світовим рекордом. За фінансового сприяння НАТО в ІПМ НАН України було організовано лабораторну базу з виготовлення і випробування паливних комірок.

Основним доробком наукової групи з розроблення паливних комірок є [1–17]:

- використання для виготовлення електроліту і електродів комірки порошоків стабілізованого діоксиду цирконію з різними властивостями і характеристиками;
- розроблені в Україні й випробувані у світі українські порошки діоксиду цирконію, стабілізовані скандієм, забезпечують вищу іонну провідність, ніж аналогічні за складом порошки виробництва світового лідера в цій галузі ДККК (Японія);
- електролітна плівка, виготовлена за допомогою електронного променя і осаджена на порувату анодну підкладку (NiO-ZrO_2^c), має у 5–6 разів вищу киснево-іонну провідність, ніж типова плівка, зроблена за допомогою трафаретного друку;
- вперше у світовій практиці КПК з електронно-променевим електролітом задовольнили вимоги дослідних центрів Німеччини (FZJ) та Нідерландів (ECN) щодо щільності і натікання через них гелію;
- розроблено метод обробки Ni-ZrO_2^c анодних керметів, який долає притаманну цьому матеріалу низьку міцність.

Висновки

Отже, на сьогодні в Україні є інтелектуальне та сировинне підґрунтя для організації високо-

технологічного виробництва електрогенеруючих потужностей на основі КПК. Саме виробництво і впровадження в Україні технологій на основі паливних комірок може створити прецедент «економічного дива», як це відбулося в Японії, Кореї, Німеччині завдяки високотехнологічному виробництву.

Наступним етапом у впровадженні водневої енергетики та паливних комірок в економіку України має бути створення і відпрацювання пілотних технологій їх виробництва та широка демонстраційна діяльність для залучення інвестицій. Насамперед слід зосередити увагу на створенні пілотних виробництв порошків оксиду цирконію та паливних комірок з них, а також дослідних зразків паливно-керамічних джерел електричного струму потужністю 0,5–2 кВт для:

- безпілотних літальних апаратів (ЗСУ);
- орбітальних космічних літаків (КБ «Південне»);
- систем безперебійного живлення вітрової та сонячної енергетики;
- автомобілів.

Набутий досвід і успішні пілотні виробництва стануть основою для залучення інвестицій з метою організації промислових виробництв та можливості використання невичерпних енергетичних ресурсів Чорного моря.

Доповідач висловлює глибоку вдячність за підтримку та допомогу в роботі доктору фізико-математичних наук, провідному науковому співробітнику Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України Олександрову Дмитровичу Васильєву.

REFERENCES

1. Vasylyev O., Brychevskiy M., Brodnikovskiy I., Firstov S., Andrzejczuk M., Spychalski M., Lewandowska M., Kurzydłowski K.J., Steinberger-Wilckens R., Mertens J., Malzbender J. Nucleation and Growth Mechanisms of Zirconia Film Deposited on Porous Nickel Oxide – Zirconia Substrate by Electron Beam – Physical Vapor Deposition. *Adv. Ceram. Sci. Eng.* 2014. **3**: 25.
2. Andrzejczuk M., Vasylyev O., Brychevskiy M., Dubykevskiy L., Smirnova A., Lewandowska M., Kurzydłowski K.J., Steinberger-Wilckens R., Mertens J., Haanappel V. Structural features and gas tightness of EB-PVD 1Ce10ScSZ electrolyte films. *Materials Science-Poland.* 2012. **30**(3): 170.
3. Grzonka J., Vereshchak V., Shevchenko O., Vasylyev O., Kurzydłowski K. Characterization of Sc₂O₃&CeO₂-stabilized ZrO₂ powders via co-precipitation or hydrothermal synthesis. *Microsc. Microanal.* 2013. **19**(5): 29.
4. Suchanek G., Ponomareva A., Brychevskiy M., Brodnikovskiy I., Vasylyev O., Gerlach G. Fractal analysis of surface topography of solid oxide fuel cell materials. *Solid State Phenomena.* 2013. **200**: 293.
5. Brodnikovskiy I., Chedryk V., Vasylyv B., Ostash O., Vasylyev O. Microstructure, mechanical behavior and catalytic activity of NiO-ZrO₂ anode composite. *ECS Trans.* 2010. **25**(33): 133.
6. Andrzejczuk M., Vasylyev O., Brodnikovskiy I., Podhurska V., Vasylyv B., Ostash O., Lewandowska M., Kurzydłowski K.J. Microstructural changes in NiO–ScSZ composite following reduction processes in pure and diluted hydrogen. *Mater. Charact.* 2014. **87**: 159.
7. Ushkalov L.M., Brodnikovskiy Y., Lysunencko N.O., Brychevskiy M., Vasylyev O., Vasylyv B. Diffusion processes between the barrier cathode layer and electrolyte of a solid oxide fuel cell. *Physicochemical Mechanics of Materials.* 2015. **51**(4): 107. [in Ukrainian].
8. Patent of Ukraine No 78992. Vasylyv B.D., Ostash O.P., Podhurska V.Y., Vasylyev O.D. Method for treatment of NiO-containing anode of solid oxide fuel cell. 10.04.2013.
9. Patent of Ukraine No 94545. Ostash O.P., Prikhna T.O., Ivasyshyn A.D., Podhurska V.Y., Vasyliiev O.D. Heat-resisting material for fuel cells. 25.11.2014.
10. Patent of Ukraine No 103244. Prikhna T.O., Ostash O.P., Ivasyshyn A.D., Podhurska V.Y., Basyuk T.V., Vasylyev O.D., Brodnikovskiy I.M., Sverdun V.B., Moshchil V.Y., Kozyrev A.V. Material for fuel cells. 10.12.2015.
11. Prikhna T., Ostash O., Basyuk T., Ivasyshyn A., Sverdun V., Loshak M., Dub S., Podgurska V., Moshchil V., Cabioch T., Chartier P., Karpets M., Kovylaev V., Starostina O., Kozyrev A. Thermal stability and mechanical characteristics of densified Ti₃AlC₂-based material. *Solid State Phenomena.* 2015. **230**: 140.
12. Vasylyv B.D., Podhurska V.Ya., Ostash O.P., Vasylyev O.D., Brodnikovskiy E.M. Influence of reducing and oxidizing media on the physicochemical properties of ScCeSZ–NiO and YSZ–NiO ceramics. *Mater. Sci.* 2013. **49**(2): 135.

13. Podhurs'ka V.Ya., Vasyliv B.D., Ostash O.P., Vasylyev O.D., Brodnikovs'kyi E.M. Structural transformations in the NiO-containing anode of ceramic fuel cells in the course of its reduction and oxidation. *Mater. Sci.* 2014. **49**(6): 805.
14. Brodnikovskii E.M. Solid oxide fuel cell anode materials. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2015. **54**(3): 166.
15. Ostash O.P., Vasyliv B.D., Podhurs'ka V.Ya., Vasylyev O.D., Brodnikovs'kyi E.M. Influence of the temperature of redox cycling on the structure and physicomechanical properties of YSZ–NiO ceramics. *Mater. Sci.* 2015. **50**(4): 571.
16. Ostash O.P., Vasyliv B.D., Podhurs'ka V.Ya., Vasylyev O.D., Brodnikovs'kyi E., Ushkalov L.M. Optimization of the properties of 10Sc1CeSZ–NiO composite by the redox treatment. *Mater. Sci.* 2011. **46**(5): 653.
17. Vasylyev O., Brodnikovskiy I., Brychevskiy M., Pryshchepa I. NiO-10Sc1CeSZ anode: Structure and mechanical behavior. *Adv. Solid Oxide Fuel Cells III: Ceram. Eng. Sci. Proc.* 2008. **28**(4): 361.

Е.Н. Бродниковский

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины (Киев)

КЕРАМИЧЕСКИЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

По материалам научного сообщения на заседании Президиума НАН Украины 21 октября 2015 года

Твердооксидные топливные элементы являются экологически безопасными и высокоэффективными устройствами, которые преобразовывают химическую энергию топлива в электрическую и тепловую. Основным материалом для их производства является стабилизированный в кубической фазе диоксид циркония. Украина имеет большие запасы циркониевых руд и значительный интеллектуальный задел в этой области, то есть фактически все необходимое для организации высокотехнологического производства энергогенерирующих мощностей на основе твердооксидных топливных элементов. В статье приведен краткий обзор результатов работы нашей команды и перспектив развития этого направления в энергетике Украины.

Ключевые слова: твердооксидный топливный элемент, стабилизированный в кубической фазе диоксид циркония.

I.N. Brodnikovskiy

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of National Academy of Sciences of Ukraine (Kyiv)

SOLID OXIDE FUEL CELL

According to the materials of scientific report at the meeting of the Presidium of NAS of Ukraine October 21, 2015

Solid oxide fuel cell (SOFC) is environmentally safe device that high-efficiently (~90 %) converts the chemical energy of fuels into electricity and heat. Base material for manufacturing of SOFC is zirconia oxide stabilized in cubic phase. Ukraine has the largest deposit of zirconia minerals in Northern Hemisphere and experience for manufacturing of SOFC, in fact everything to organize high technological production of electrogenerators based on SOFC. This article gives short review of the scientific results of our team and the prospect of development of energetics of Ukraine.

Keywords: solid oxide fuel cell, zirconia powder, energy.