



**приоритет2030<sup>+</sup>**  
лидерами становятся



Российский  
научный  
фонд



## Материалы и технологии ТОТЭ: разработки Вятского государственного университета

**Кузьмин Антон Валериевич,**

кафедра технологии неорганических веществ и  
электрохимических производств

Вятский государственный университет

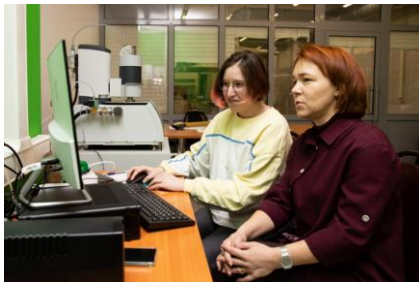
Обнинск, 14 сентября 2023 г.

# приоритет2030^

лидерами становятся

## Наши компетенции:

- материалы и технологии производства ТОТЭ;
- материалы и технологии для коммутации ТОТЭ в батареи;
- материалы и технологии для создания протонно-керамических электрохимических устройств;
- синтез, модификация и переработка полимеров, в т.ч. применяемых в топливных элементах;
- разработка и реализация образовательных программ в области водородной энергетики.



Без энергии человечество  
существовать не может.  
И энергии нужно все больше

**Дилемма**



Сохранение существующих методов производства  
энергии и темпов роста ведет к быстрому истощению  
ресурсов и загрязнению окружающей среды



Разработка новых экономических  
и экологически чистых способов  
производства энергии.

**Выход**



Это позволит резко сократить  
потребление ископаемых топлив  
и уровень вредных выбросов

# Химические источники тока



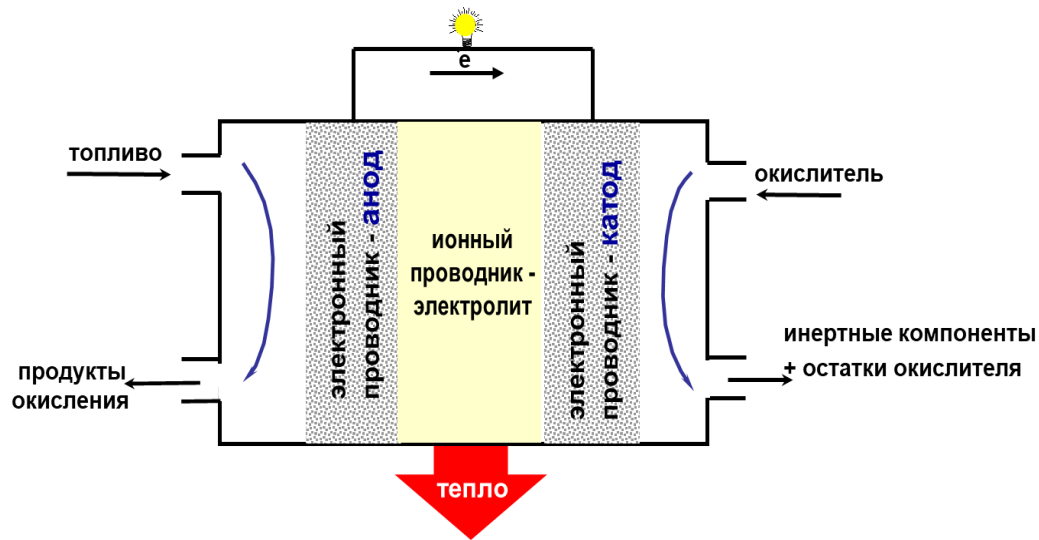
Одним из путей решения задач развития энергетики, экономии топливно-энергетических и сырьевых ресурсов, осуществления мер по защите окружающей среды является разработка и использование прямых методов преобразования химической энергии в электрическую, в том числе электрохимических методов. Электрохимический метод преобразования энергии лежит в основе **электрохимической энергетики**, охватывающей как генерацию, так и аккумулялирование энергии.

# Концепция водородной энергетики

принята и реализуется во всех странах с развитой промышленностью и экономикой в целях укрепления национальной безопасности, снижения загрязнения воздуха и парникового эффекта

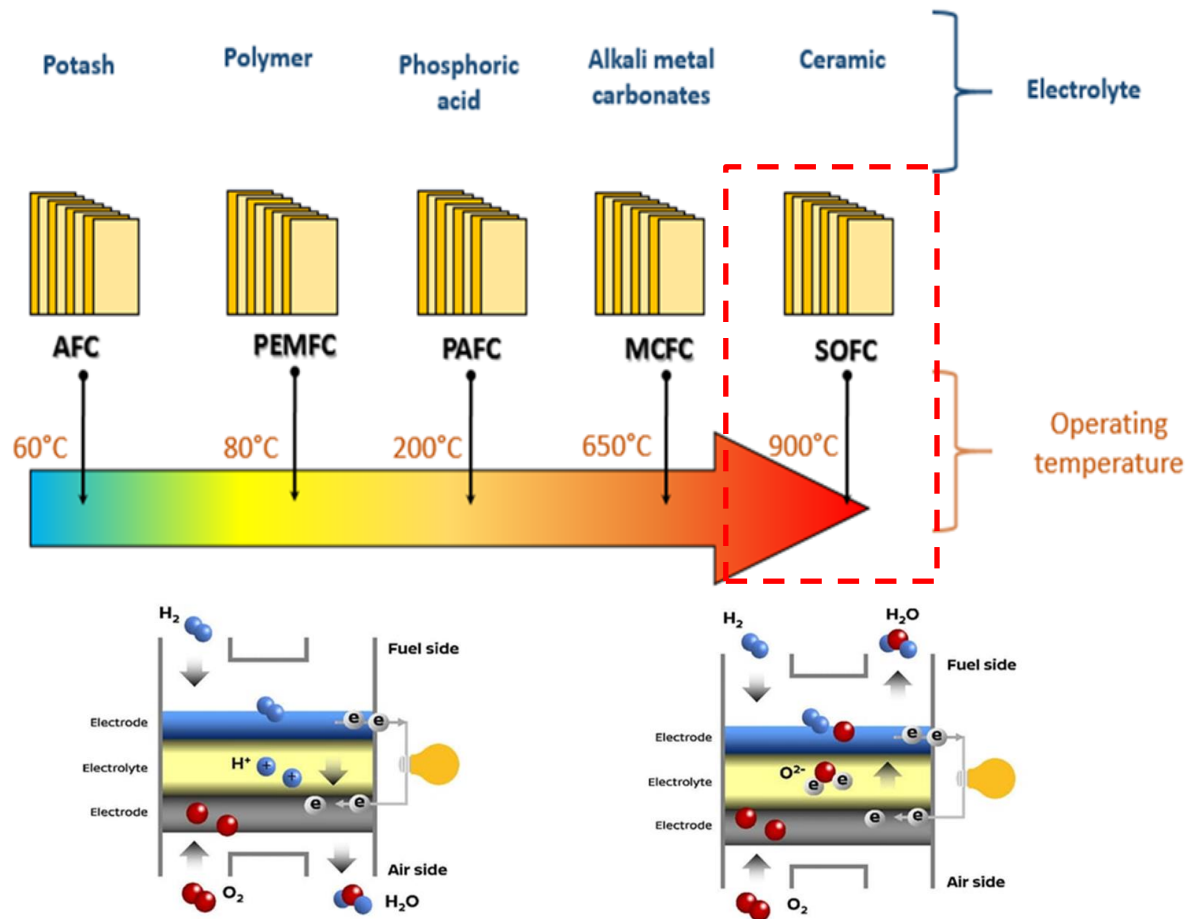


## Топливные элементы

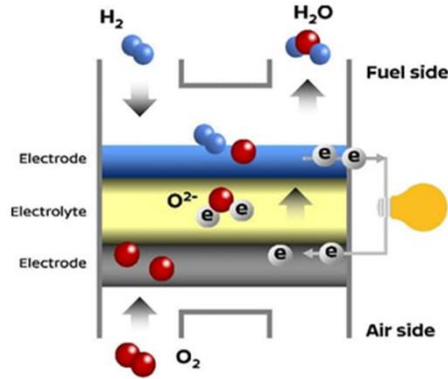


**Топливный элемент (ТЭ)** – это ХИТ, в котором реагенты (топливо, т.е. восстановитель, и окислитель) непрерывно и раздельно подводятся к электродам. Таким образом, ТЭ преобразует химическую энергию в электрическую до тех пор, пока в него поступают реагенты. ТЭ входят в состав **электрохимического генератора (ЭХГ)**, который включает **батарею ТЭ**, устройства для переработки и подвода топлива и окислителя, для вывода продуктов реакции, контроля и поддержания температуры и другие устройства.

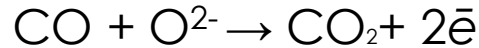
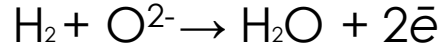
# Топливные элементы



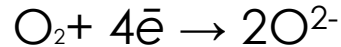
## Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ)



Анод:



Катод:



**Электролит:** оксиды с кислород-ионной проводимостью.

**Катод:** оксиды со смешанной электронно-ионной проводимостью.

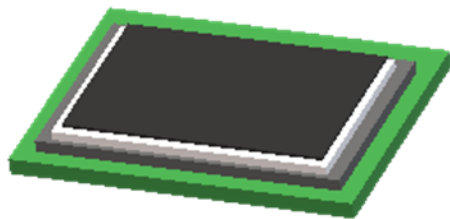
**Анод:** металло-керамические композиции.

**Топливо:** водород, углеводороды, аммиак, биогаз и т.д.

**Окислитель:** воздух.

**Температура эксплуатации:** 800 – 950 °С.

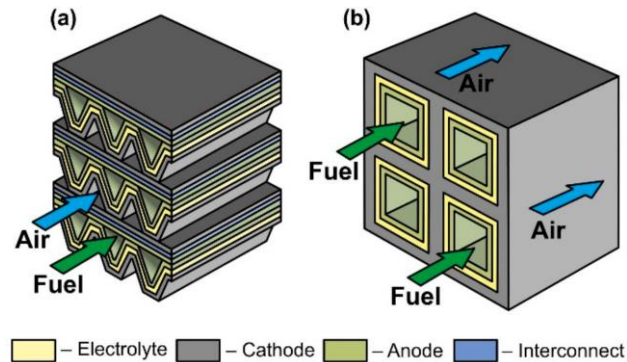
# Классификация ТОТЭ



Планарные ТОТЭ



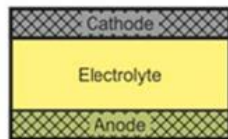
Трубчатые ТОТЭ



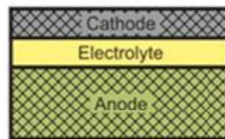
ТОТЭ сложной геометрии

$$R = \rho \cdot \frac{h}{S}$$

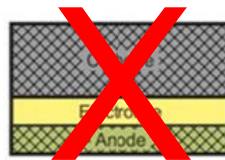
h – ширина электролита  
S – площадь сечения  
 $\rho$  – удельное сопротивление  
R – сопротивление



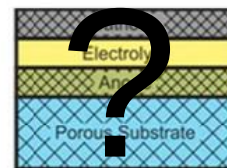
Несущий электролит



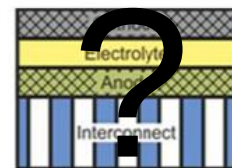
Несущий анод



Несущий катод



Пористая подложка

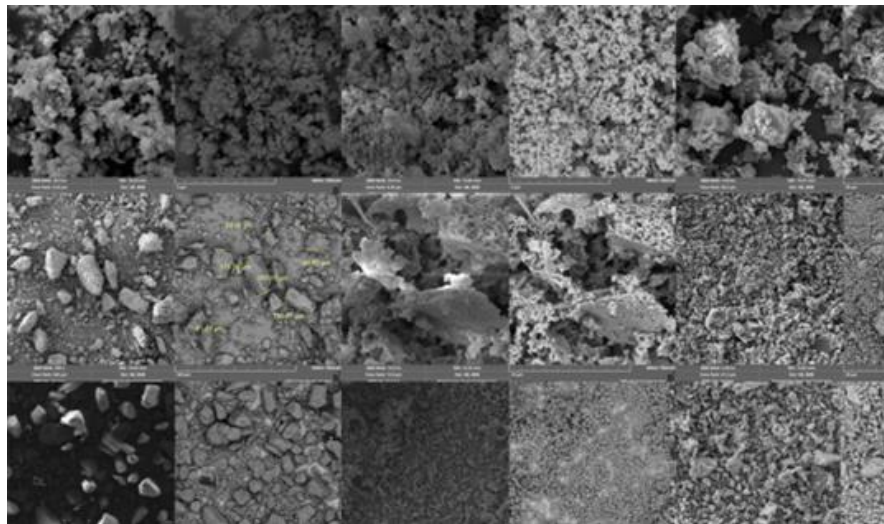
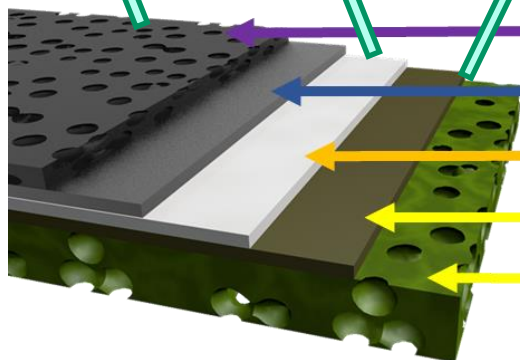
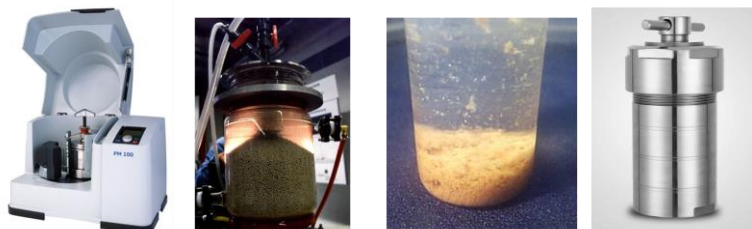


Металлическая подложка

# Формирование ТОТЭ



# Функциональные материалы и слои ТОТЭ



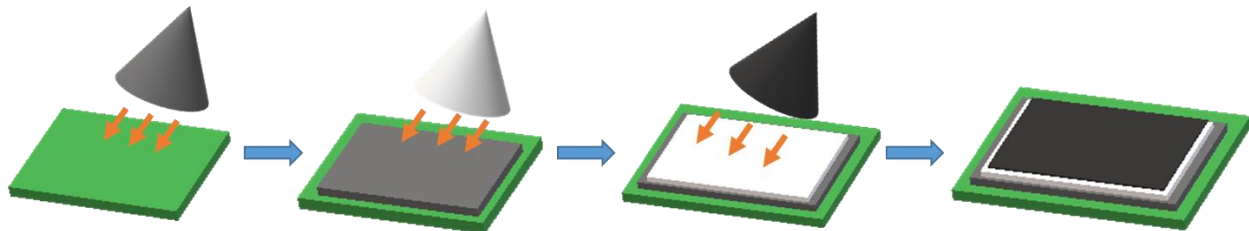
- LNf cathode collector layer (CCL)
- SDC + LNO cathode functional layer (CFL)
- SDC/SSZ double layer electrolyte
- NiO + SSZ anode functional layer (AFL)
- NiO + YSZ anode collector layer (ACL)

# Формирование ТОТЭ

Прессование  
либо пленочное  
литьё либо...



Напыление либо окунание либо...



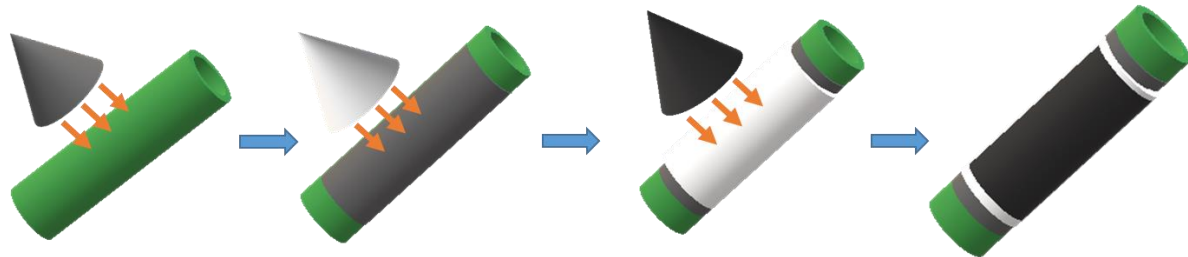
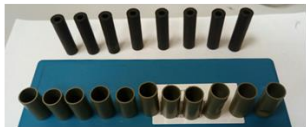
Анодная  
подложка  
коллекторны  
й слой

Анодная  
подложка  
функциональны  
й слой

+ слой  
электролита

+ катодный  
слой

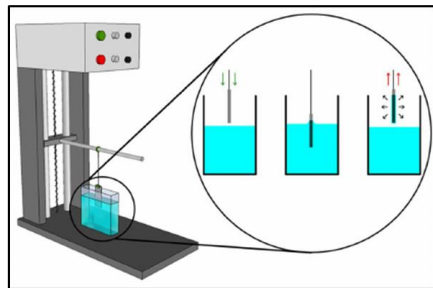
Шликерное  
литьё либо  
экструзия либо...



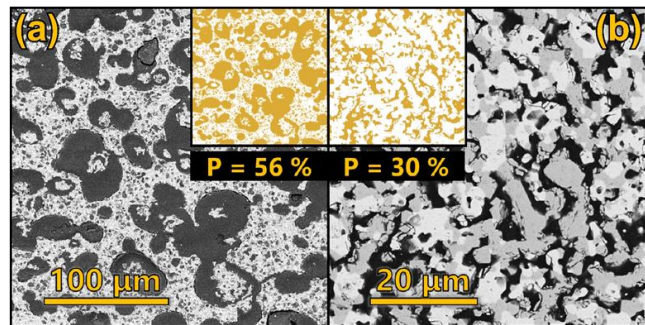
# Формирование ТОТЭ



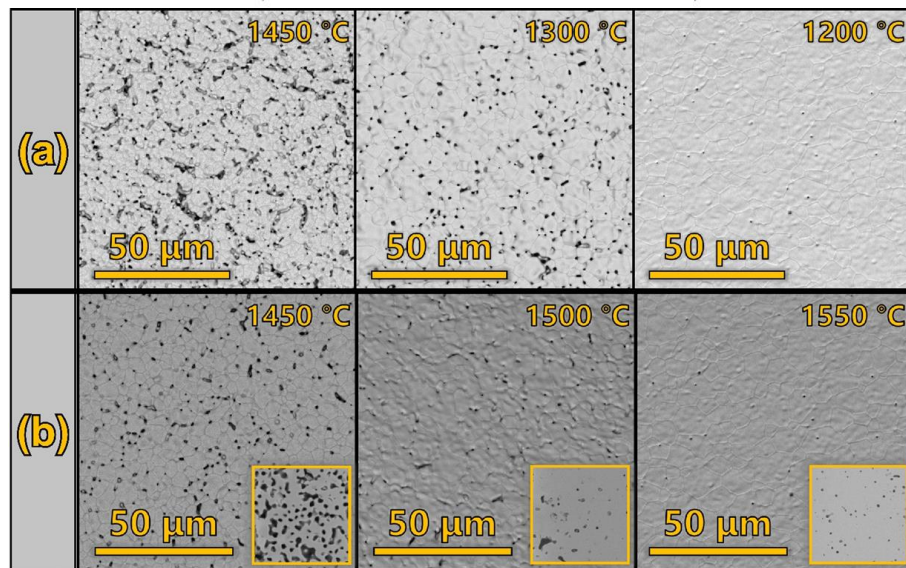
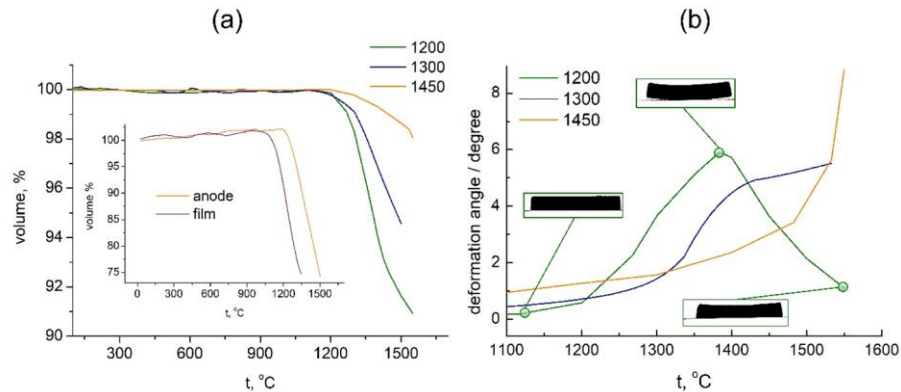
Тape Casting (Литье ленты)



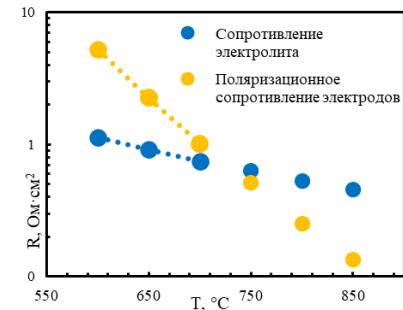
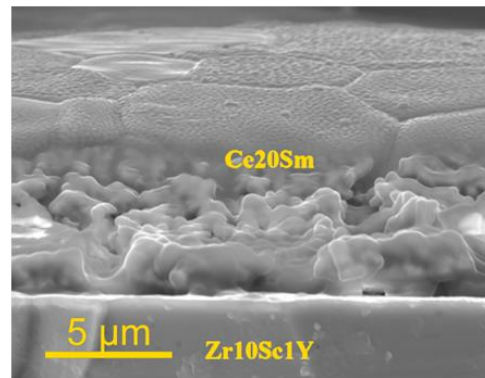
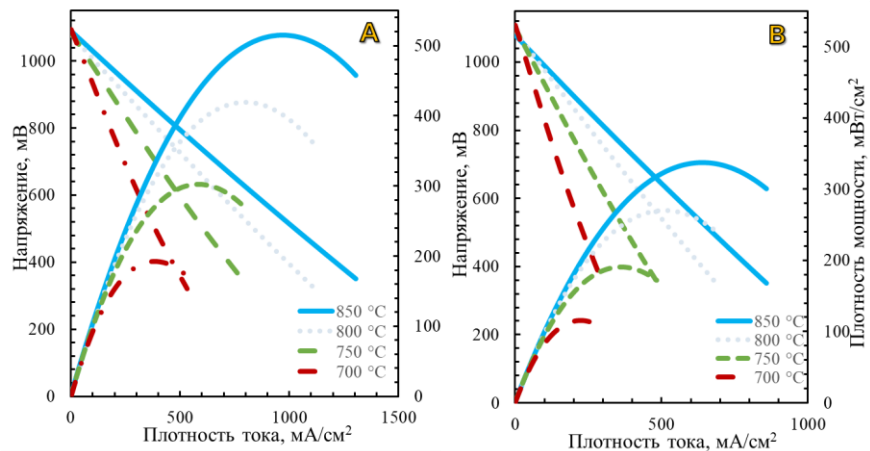
Dip Coating (Метод окунания)



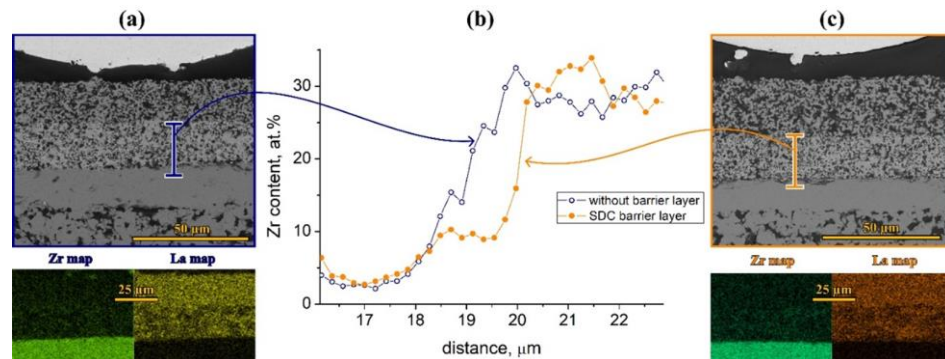
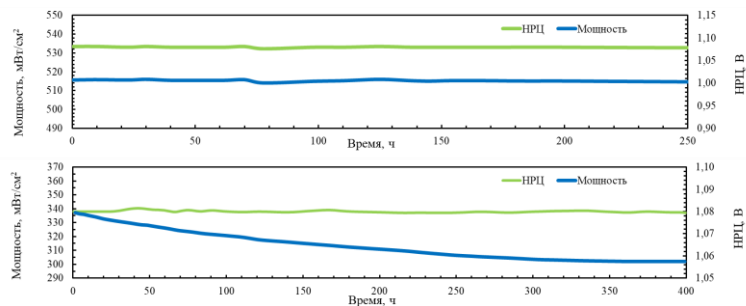
Оптимизация микроструктуры, за счет введения порообразователя



# Формирование ТОТЭ

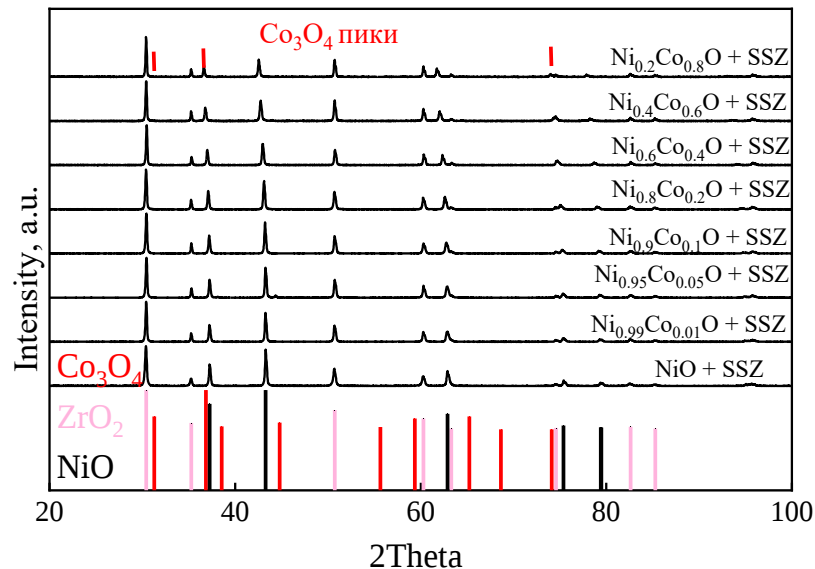


Вольтамперные кривые ячеек с барьерным слоем SDC (A) и без (B)

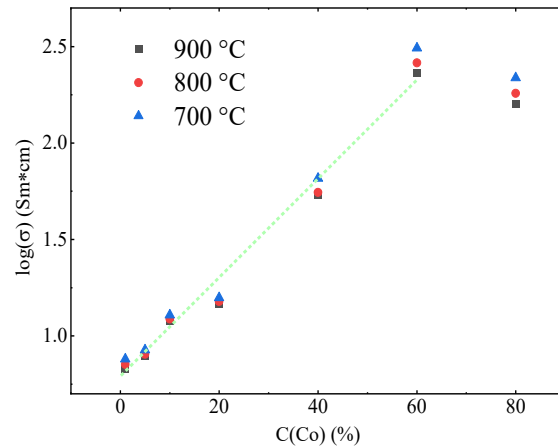


Ivanov, A., Plekhanov, M. & Kuzmin, A. The influence of formation features on SOFC electrochemical performance and long-term stability. *J Appl Electrochem* 52, 743–753 (2022).

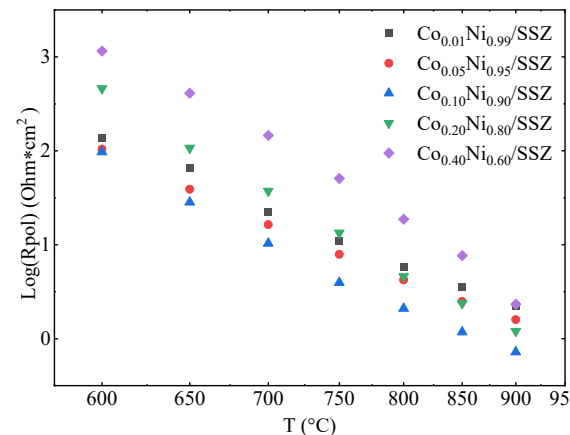
# Материалы и технологии ТОТЭ: аноды



Рентгенограммы композитных материалов  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O-SSZ}$

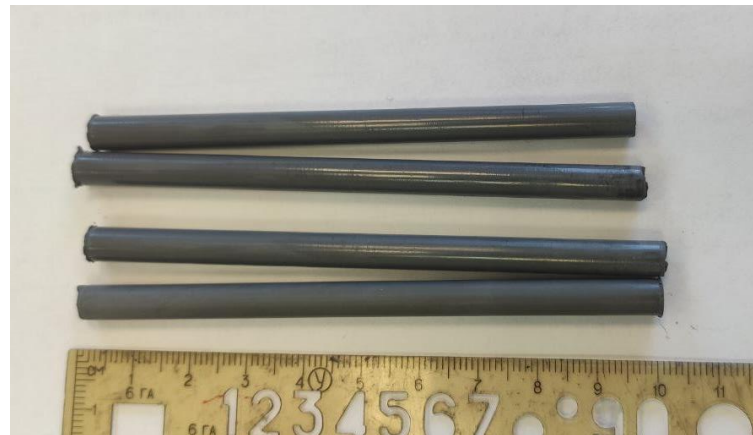
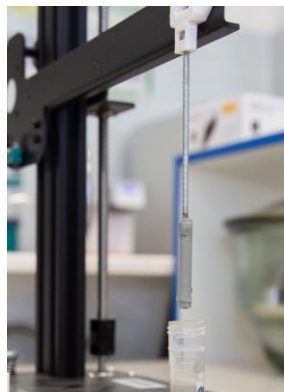
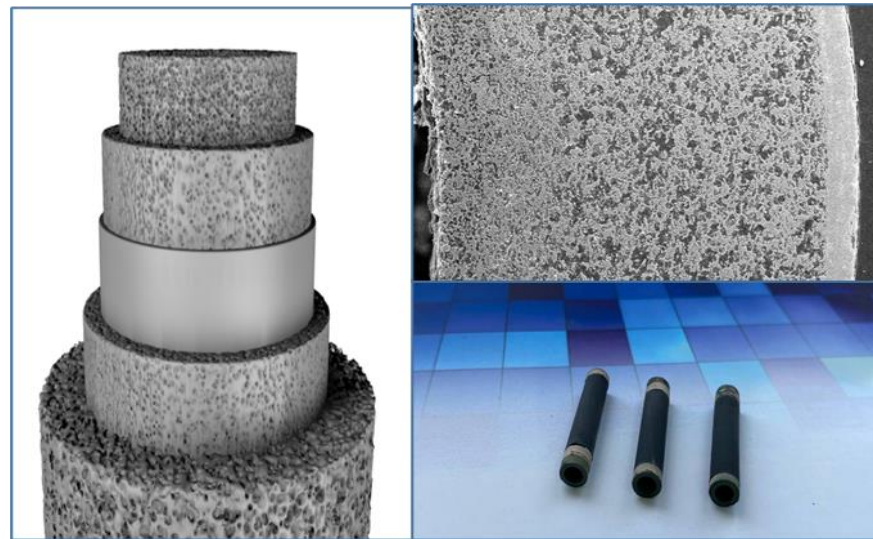
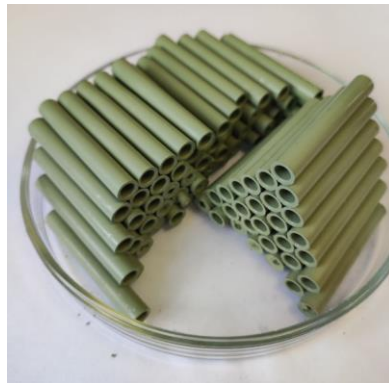


Электропроводность  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O-SSZ}$



Поляризационное сопротивление анодов

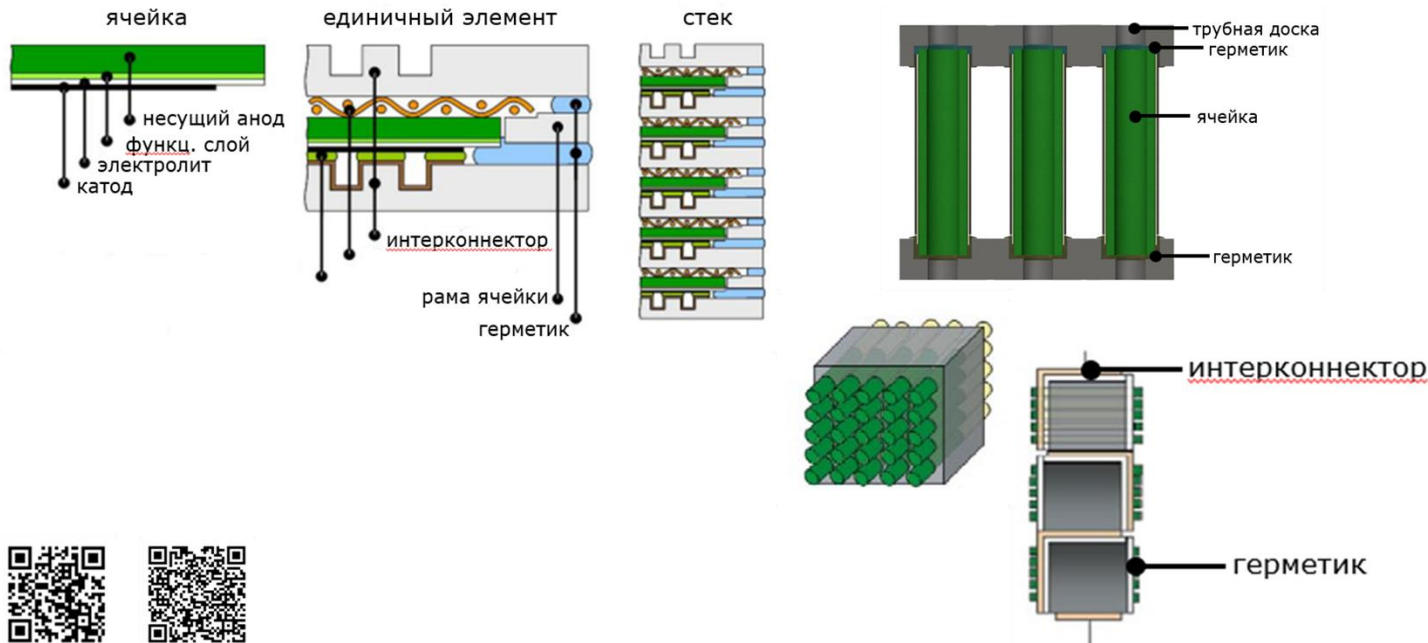
# Трубчатые ТОТЭ



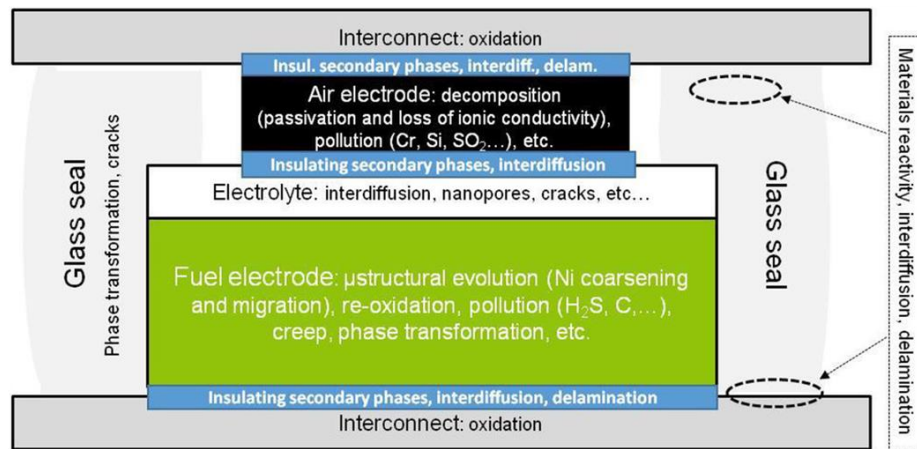
# Коммутация TOTЭ в батарее

## Коммутация – слабое место TOTЭ

Независимо от типа конструкции необходимо соединять ячейки TOTЭ, следовательно есть потребность в материалах интерконнекторов и герметиков



## Коммутация – слабое место TOTЭ



### Интерконнекторы

окисление поверхности с образованием фаз с низкой электропроводностью

Улетучивание хрома, приводящее к отравлению катодных материалов

### Стеклогерметики

Кристаллизация, растрескивание

Взаимодействие с материалом интерконнектора



# Коммутация ТОТЭ в батарее: стеклогерметики

## Требования к герметикам

### Химические свойства

Стабильность в области рабочих температур

Стабильность в окислительных и восстановительных атмосферах

Стабильность в контакте с функциональными материалами ТОТЭ

### Механические свойства

Высокая газоплотность

Устойчивость про термоциклировании

Способность работать под давлением без изменения геометрических размеров

Термическая совместимость с функциональными материалами ТОТЭ

### Технологические свойства

Простота производства и формования

Низкая стоимость

# Коммутация ТОТЭ в батареях: стеклогерметики

## Классификация герметиков



### Совместимые герметики

Могут подвергаться пластической деформации во время нагрева

- вязкие стёкла
- металлы для сварки

### Жёсткие герметики

склеивают сочленяемые элементы

- стёкла, размягчающиеся при нагревании и затвердевающие при охлаждении
- стеклокерамические материалы, аморфные после плавления, но кристаллизующиеся в процессе нагрева

### Совместимые герметики

Тонкие фольги, связывающиеся со сочленяемыми поверхностями благодаря деформации

- Durafoil или специальные сплавы (припой)

### Гибридные герметики

- слюда, покрытая тонким слоем стекла
- стеклокерамические многослойные
- стеклянные матрицы с керамическим наполнителем

### Сжимаемые герметики

Деформируются при приложении большого давления

- пластичные металлы (metallic gaskets) (Ag, Co, Ni)
- герметики на основе слюд

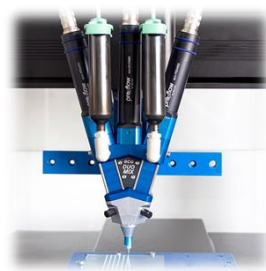
# Коммутация ТОТЭ в батарее: стеклогерметики

## Технологии склейки

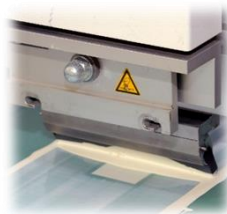
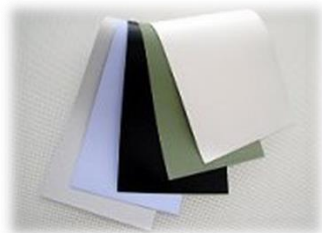
### Методы изготовления изделий



- Paste technology:
  - screen printing
  - robot dispensing

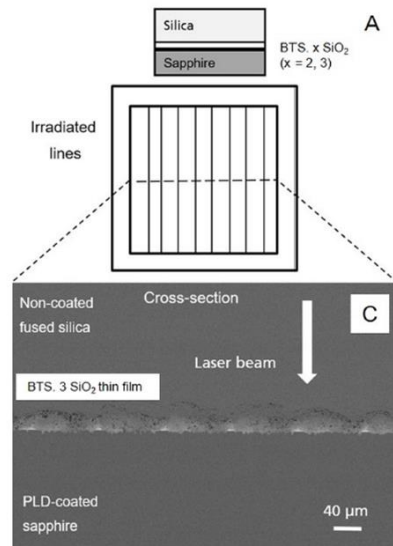


- Films
  - tape casting



### Методы склейки

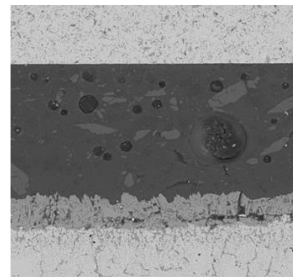
- Furnace sealing
- Laser welding



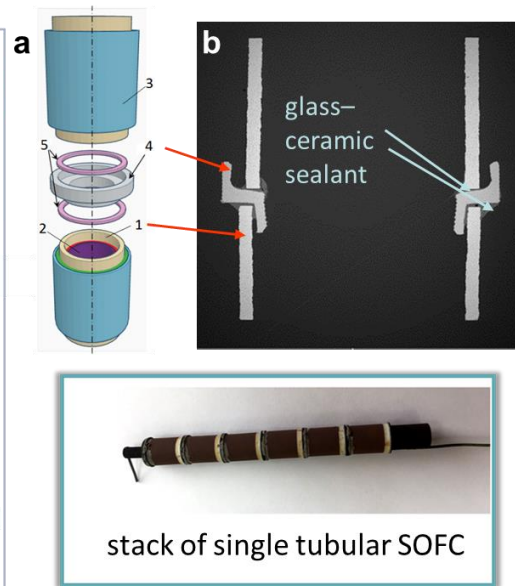
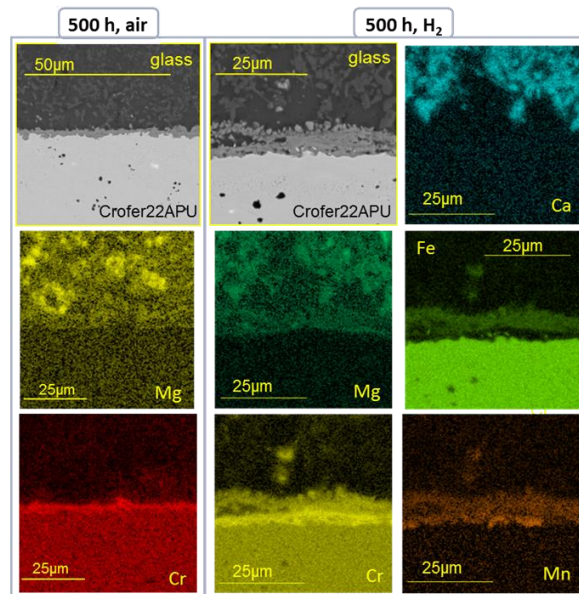
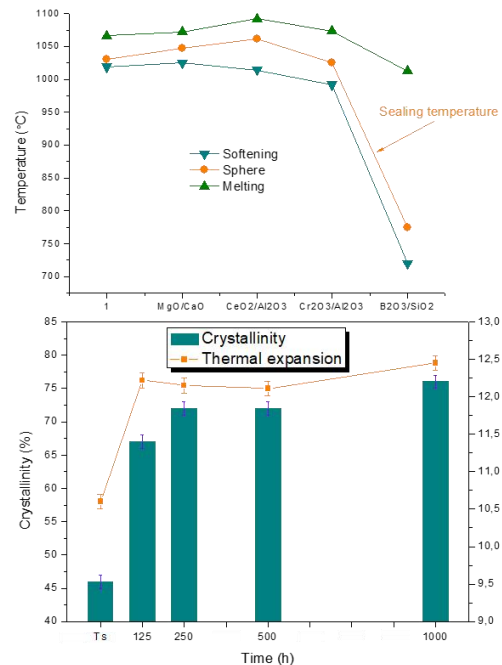
# Коммутация ТОТЭ в батарее: стеклогерметики

## Коммерческие стеклокерамические герметики

| Свойство                                   | Материал                                                                                         |          |          |          |           |            |           |                               |
|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|----------|----------|-----------|------------|-----------|-------------------------------|
|                                            | Schott ( $\text{MO-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ( $M=\text{Mg, Ca}$ )) |          |          |          | Kerafol   |            |           | Aremco                        |
|                                            | GM31107                                                                                          | G018-311 | G018-354 | G018-391 | ST K01    | ST K02     | ST K03    | Glass 617                     |
| $\alpha$ ( $\cdot 10^{-6}/\text{K}$ )      | 9,8                                                                                              | 9,9      | 9,2      | 9,8      | 10.4      | 11.0       | 10.0      | 7,7                           |
| Tg ( $^{\circ}\text{C}$ )                  | 543                                                                                              | 612      | 637      | 640      | 650       | 660        | 660       | неизвестна                    |
| Температура склейки ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 700                                                                                              | 850      | 850      | 900      | 830...850 | 930...1000 | 830...850 | ~900 (многостадийная склейка) |
| Рабочая температура ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 650-750                                                                                          | 750-850  | 800-850  | 800-850  | 650...780 | 800...900  | Max 820   | 816                           |



# Коммутация ТОТЭ в батарее: стеклогерметики

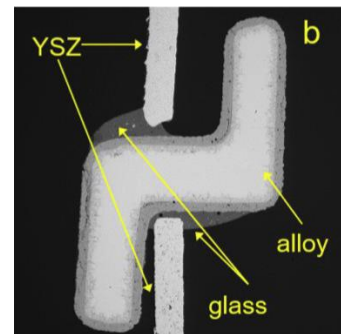
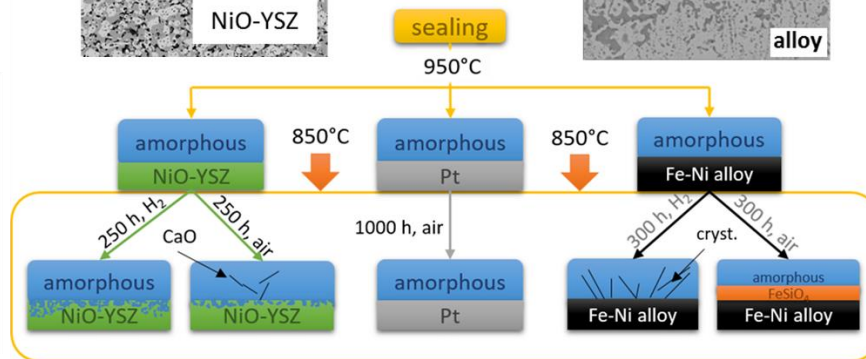
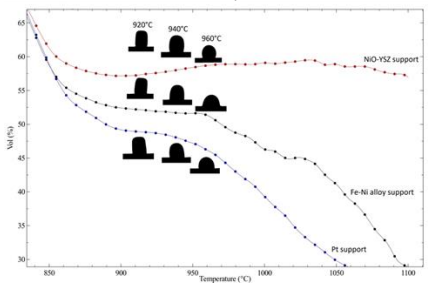
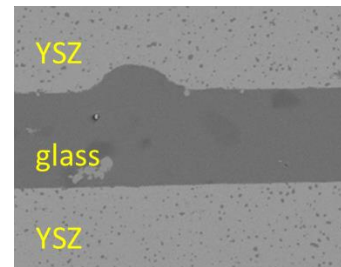
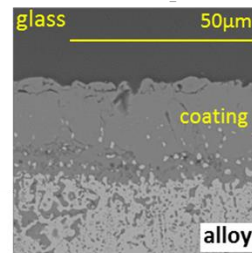
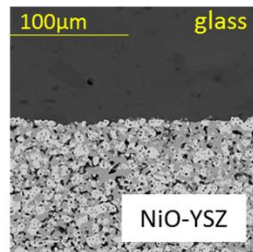
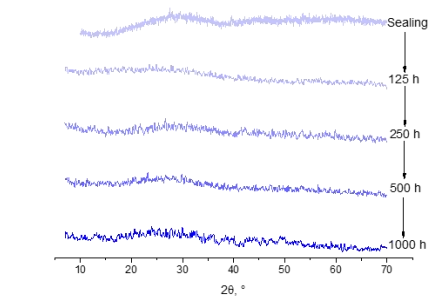


\* Saetova, N.S., Krainova, D.A., Kuzmin, A.V. *et al.* Alumina-silica glass-ceramic sealants for tubular solid oxide fuel cells. *J Mater Sci* **54**, 4532–4545 (2019).

\* D.A. Krainova, N.S. Saetova, I.G. Polyakova, *et al.* Behaviour of 54.4SiO<sub>2</sub>-13.7Na<sub>2</sub>O-1.7K<sub>2</sub>O-5.0CaO-12.4MgO-0.6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-11.3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.9B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> HT-SOFC glass sealant under oxidising and reducing atmospheres. *Ceramics International* **48** (2022) 6124–6130.

# Коммутация ТОТЭ в батарее: стеклогерметики

## Некристаллизующиеся стеклогерметики



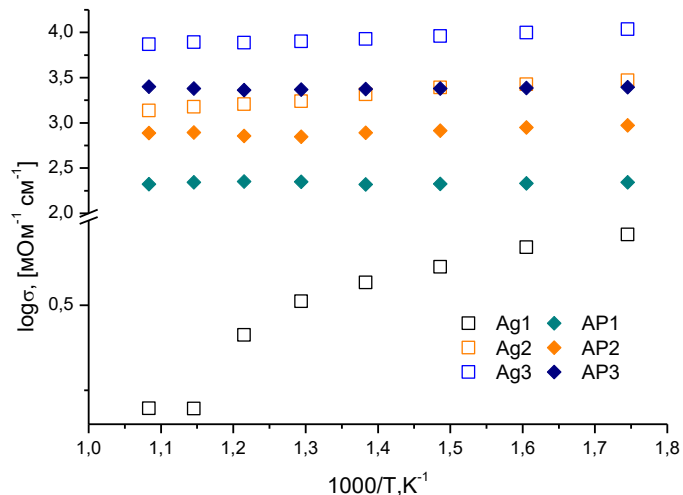
\* D.A. Krainova, N.S. Saetova, A.V. Kuzmin, et al. Non-crystallising glass sealants for SOFC: Effect of Y2O3 addition. *Ceramics International* 46 (2020) 5193–5200.

\* D.A. Krainova, N.S. Saetova, A.S. Farlenkov, A.V. Khodimchuk, I.G. Polyakova, A.V. Kuzmin, Long-term stability of SOFC glass sealant under oxidising and reducing atmospheres. *Ceramics International* 47 (2021) 8973–8979.

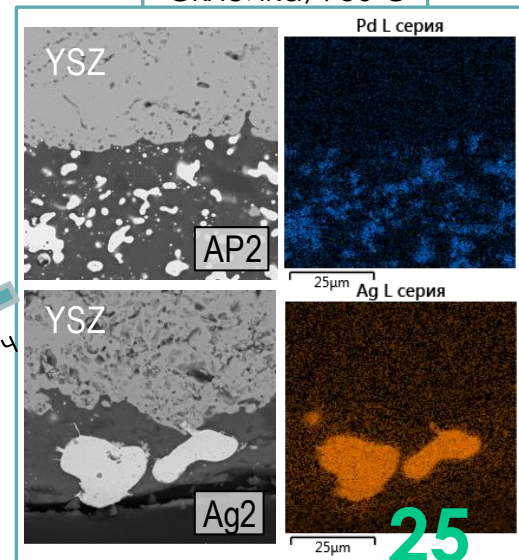
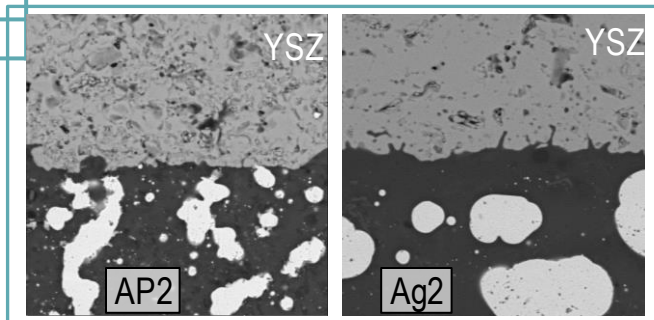
# Коммутация ТОТЭ в батарее: стеклогерметики

| Обозначение           | $\alpha, 10^6 \text{ K}^{-1}$ |
|-----------------------|-------------------------------|
| Исходные материалы    |                               |
| SZY-3                 | 9,6                           |
| Ag-Pd (70/30)         | ~14,2                         |
| Ag                    | 19,5                          |
| Композиты SZY-3:Ag    |                               |
| Ag1                   | 9,9                           |
| Ag2                   | 10,6                          |
| Ag3                   | 11,1                          |
| Композиты SZY-3:Ag-Pd |                               |
| AP1                   | 9,8                           |
| AP2                   | 10,5                          |
| AP3                   | 11,2                          |

Температурные зависимости сопротивления композитных материалов



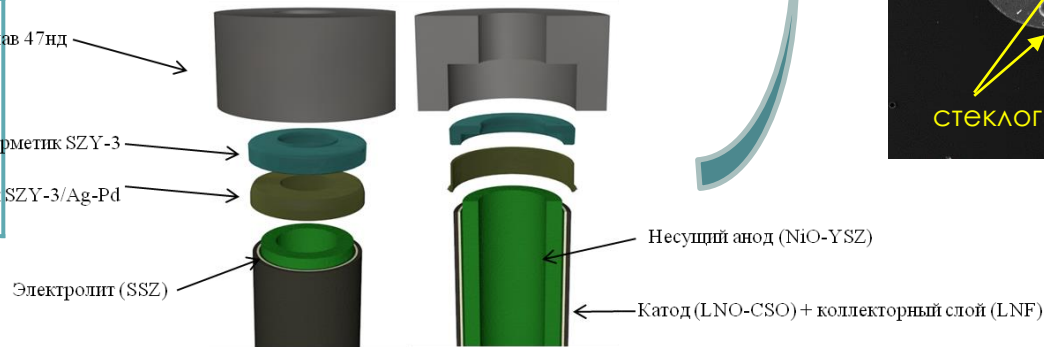
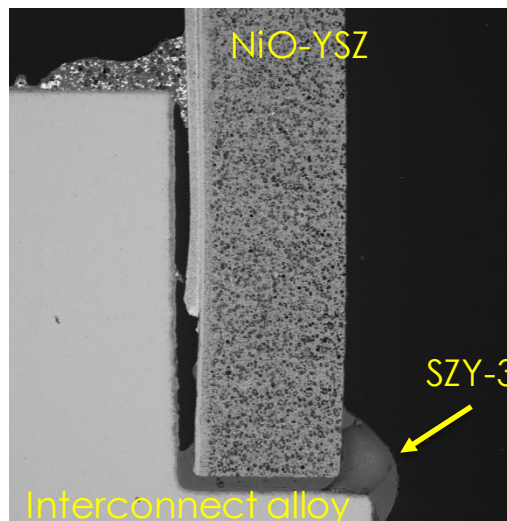
Склейка, 950°C



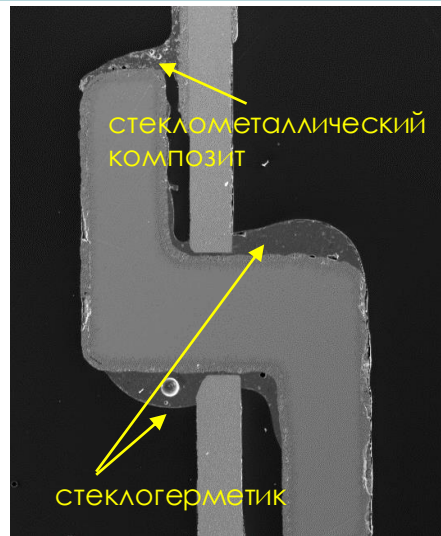
850°C, 125 ч

# Коммутация ТОТЭ в батарее: стеклогерметики

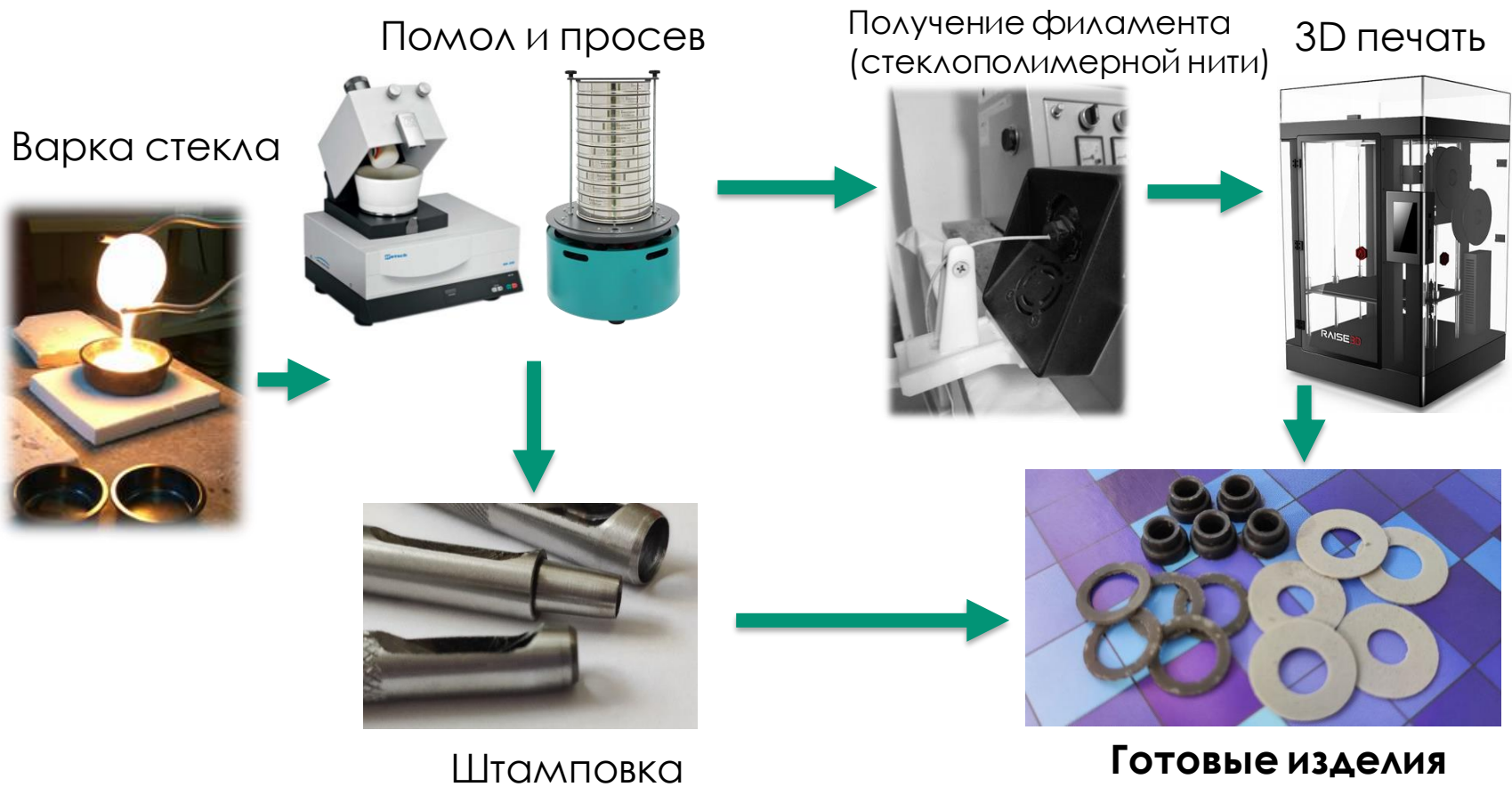
| Свойство                            | Материал                                                                                                                                |
|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                     | AP2                                                                                                                                     |
| $\alpha_{20-300}$ ( $10^{-6}/K$ )   | 10,5                                                                                                                                    |
| Температура склейки ( $^{\circ}C$ ) | 950                                                                                                                                     |
| Рабочая температура ( $^{\circ}C$ ) | 750-850                                                                                                                                 |
| Подходящие для склейки материалы    | <p>Элемент трубной доски, сплав 47нд</p> <p>Fe-Ni alloys,</p> <p>Непроводящий герметик SZY-3</p> <p>Проводящий герметик SZY-3/Ag-Pd</p> |



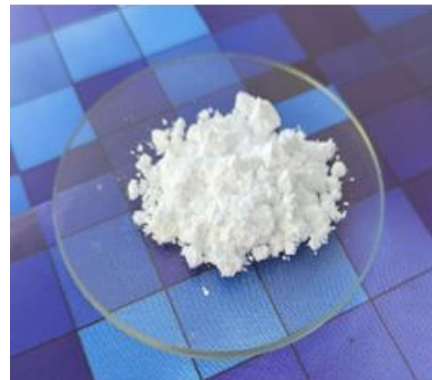
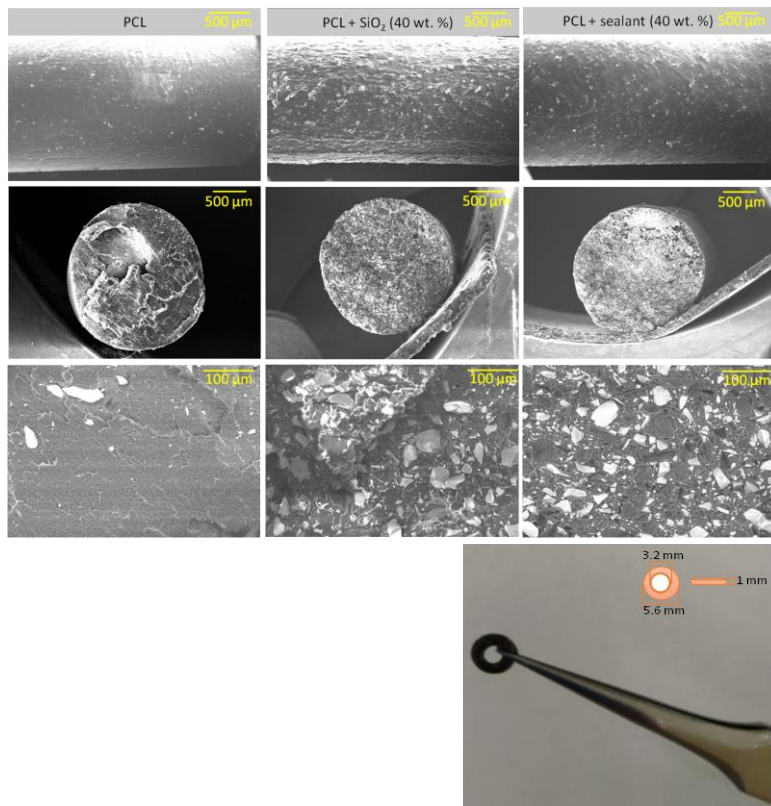
Трубчатая конструкция на несущем электролите



# Коммутация ТОТЭ в батарее: стеклогерметики



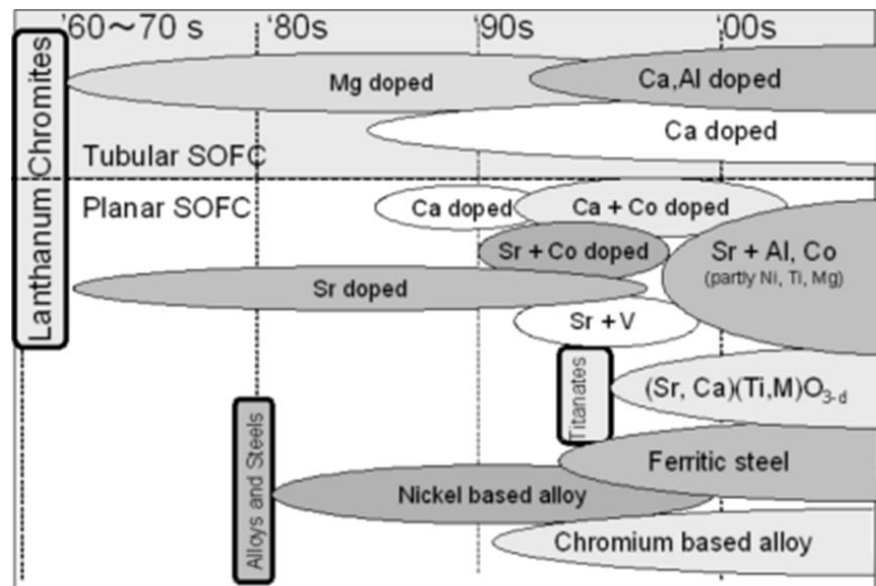
# Коммутация ТОТЭ в батарее: стеклогерметики



\* N. S. Saetova, E.S. Shirokova, D. A. Krainova, N. S. Chebykin, B. A. Ananchenko, I.V. Tolstobrov, K.S. Belozerov, A. V. Kuzmin. The development of 3D technology for the creation of glass sealants for tubular oxide fuel cells. *Int J Appl Glass Sci.* 2022; <https://doi.org/10.1111/ijag.16578>.

# Коммутация ТОТЭ в батарее: интерконнекторы

- Химическая совместимость с другими материалами ТОТЭ (герметики, электроды)
- Термическая совместимость с материалами ТОТЭ и защитного покрытия
- Низкое сопротивление
- Газоплотность, чтобы предотвратить смешение топлива и окислителя
- Высокая устойчивость к окислению и коррозии в течение долгого времени
- Высокая механическая прочность и теплопроводность
- Низкая стоимость



# Коммутация ТОТЭ в батарее: интерконнекторы

## **Керамические** на основе $\text{LaCrO}_3/\text{YCrO}_3$

Высокая термическая стабильность при повышенных температурах

Низкая электропроводность  
 $\sim 7.7 \times 10^{-3} \text{ См/см}$

Требуется модификация допированием для улучшения механических характеристик

Высокая стоимость

## **Металлические** хромистые стали и сплавы

Низкая термическая стабильность при высоких температурах

Низкая электропроводность  
 $> 0.52 \times 10^6 \text{ См/м}$

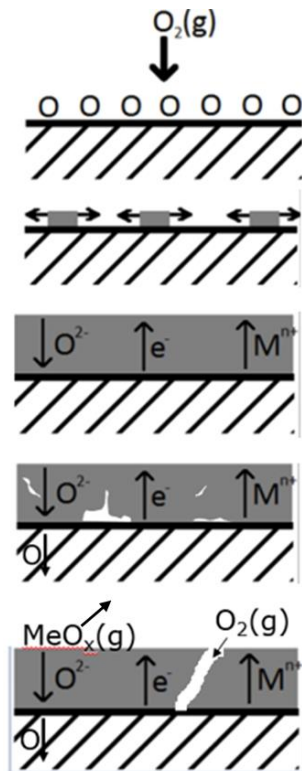
Добавление в сплавы хрома, никеля, марганца, вольфрама, титана, меди и молибдена необходимо для повышения их механической прочности

Высокая стоимость (но ниже, чем у керамических)

# Коммутация ТОТЭ в батарее: интерконнекторы

| Свойство                                                                        | Специальные            |               |           |           |                                         | Промышленные   |          |                                     |           |
|---------------------------------------------------------------------------------|------------------------|---------------|-----------|-----------|-----------------------------------------|----------------|----------|-------------------------------------|-----------|
|                                                                                 | Crofer 22 Н            | Crofer 22 АPU | ZMG232G10 | E-brite   | Sanergy® НТ                             | AISI 430       | AISI441  | 08X17T                              | 15X25T    |
| Страна-производитель                                                            | Германия               | Германия      | Япония    | США       | Швеция                                  | США            | США      | Россия                              | Россия    |
| ТКЛР ( $10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ )<br>200-1000 $^{\circ}\text{C}$ | 10,1-12,8              | 10,3-12,7     | 9,7-13,8  | 10,0-13,1 | 11,6-14,7<br>200-900 $^{\circ}\text{C}$ | 10,5-13,3      | 7,6-11,0 | 10-11<br>200-700 $^{\circ}\text{C}$ | 10,0-12,2 |
| Предельно допустимая рабочая температура $^{\circ}\text{C}$                     | 900                    | 900           | 850       | 600-900   | 600-700                                 | 815-870        | 890      | 600                                 | 740       |
| Способ производства                                                             | Порошковая металлургия |               |           |           | Горячий прокат<br>(+ покрытие)          | Горячий прокат |          |                                     |           |

# Коммутация ТОТЭ в батарее: интерконнекторы



Адсорбция молекул кислорода на поверхности металла

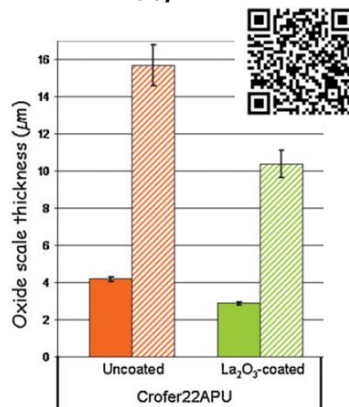
Образование зародышей оксида с последующим ростом зёрен

Рост окалины из-за диффузии ионов

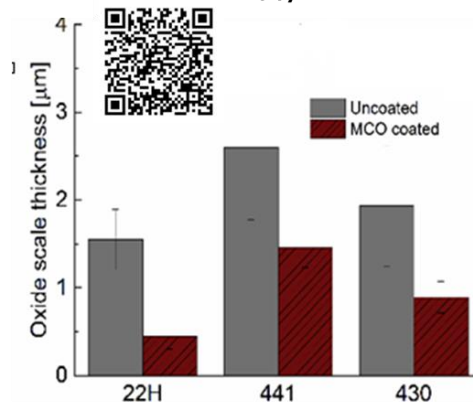
Образование дефектов: пор, пустот, трещин

Появление макротрещин, улетучивание оксидов с поверхности

800°C, 7500 и 15000 часов  
воздух



750°C, 2000 часов  
воздух



# Коммутация ТОТЭ в батарее: интерконнекторы

- оксиды химически активных элементов
  - + увеличивают адгезию окалины к поверхности сплава
  - + снижают скорость роста окалины
  - не всегда подавляют диффузию/испарение хрома
- устойчивые к окислению оксиды типа  $\text{MAlCrYO}$  (M = переходный металл)
  - + подавляют миграцию хрома
  - + снижают скорость коррозии
  - сопротивление сильно зависит от состава
- проводящие материалы со структурой перовскита
  - + высокая электропроводность
  - + могут «поставлять» химически активные элементы, способствуя подавлению коррозии и уменьшению скорости роста окалины
  - не всегда подавляют диффузию/испарение хрома
  - недостаточно защищают от коррозии

## ● Оксиды со структурой шпинели

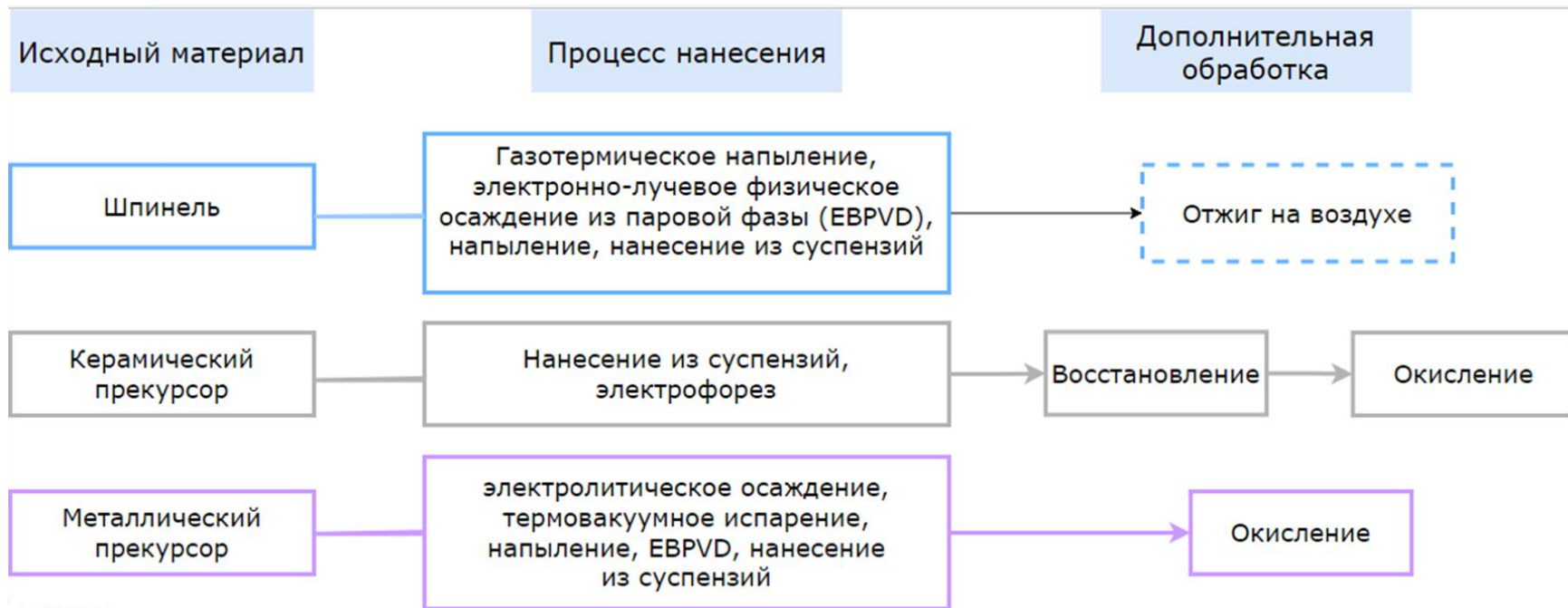
- + контролируемые свойства (электропроводность, ТКЛР)
- + способность абсорбировать ионы хрома, диффундирующие из окалины
- недостаточно защищают от коррозии

## ● Композиты на основе оксидов со структурой шпинели

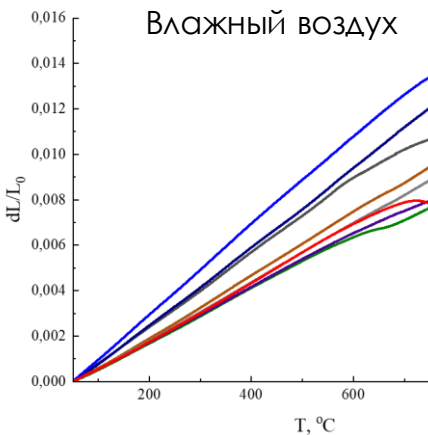
- + повышенная защита от коррозии, по сравнению с «чистыми» оксидами со структурой шпинели



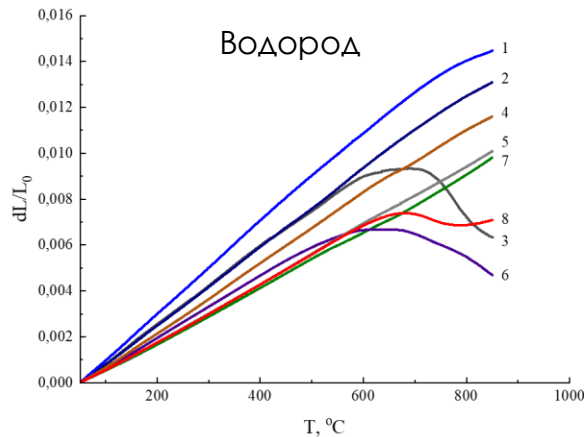
# Коммутация ТОТЭ в батарее: интерконнекторы



# Коммутация ТОТЭ в батарее: интерконнекторы

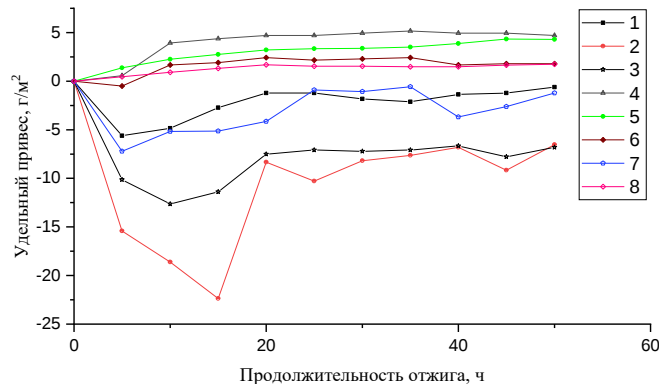


ТКАР



1 – 08X18H10T; 2 – X20H80;  
3 – ХН78Т; 4 – 08X18Т;  
5 – 08X17Т; 6 – X18;  
7 – 15X25Т; 8 – 14X17H2

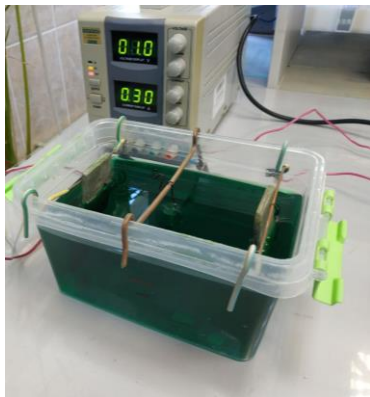
## Жаростойкость сплавов



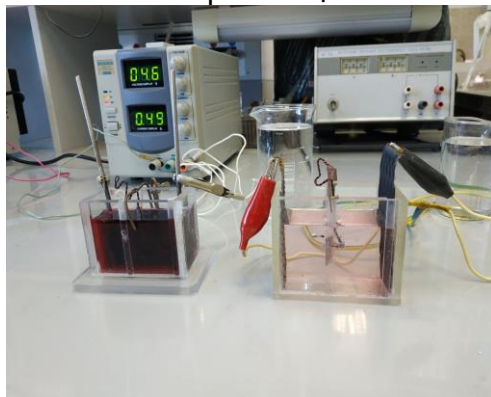
На основании проведенных испытаний, для дальнейших исследований связанных с разработкой защитных покрытий выбрана марка стали **08X17T**

# Коммутация ТОТЭ в батарее: интерконнекторы

Осаждение  
подслоя никеля



Осаждение слоев  
кобальта и  
марганца



Отжиг в вакууме/  
инертном газе



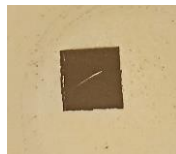
Отжиг в  
окислительной  
атмосфере



покрытие Ni



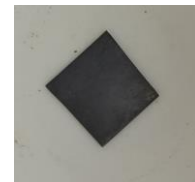
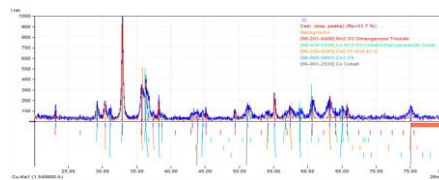
Ni/Co



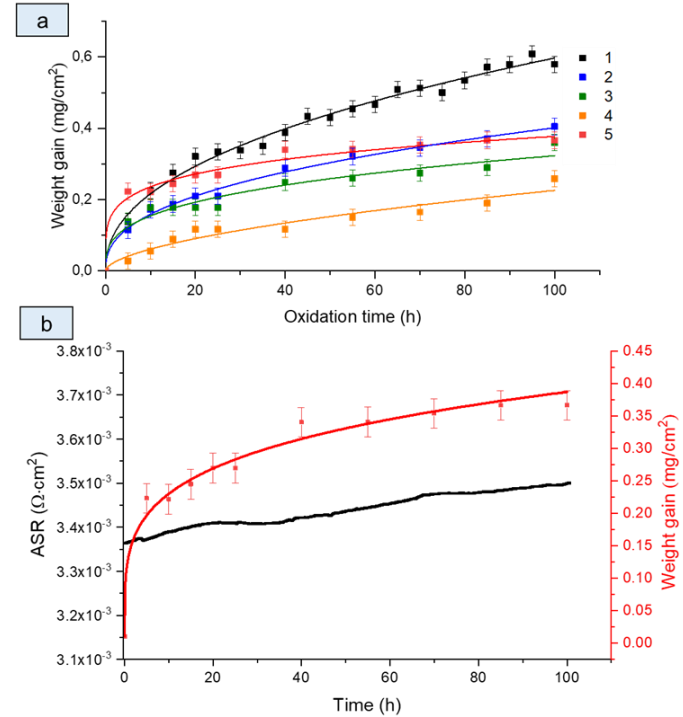
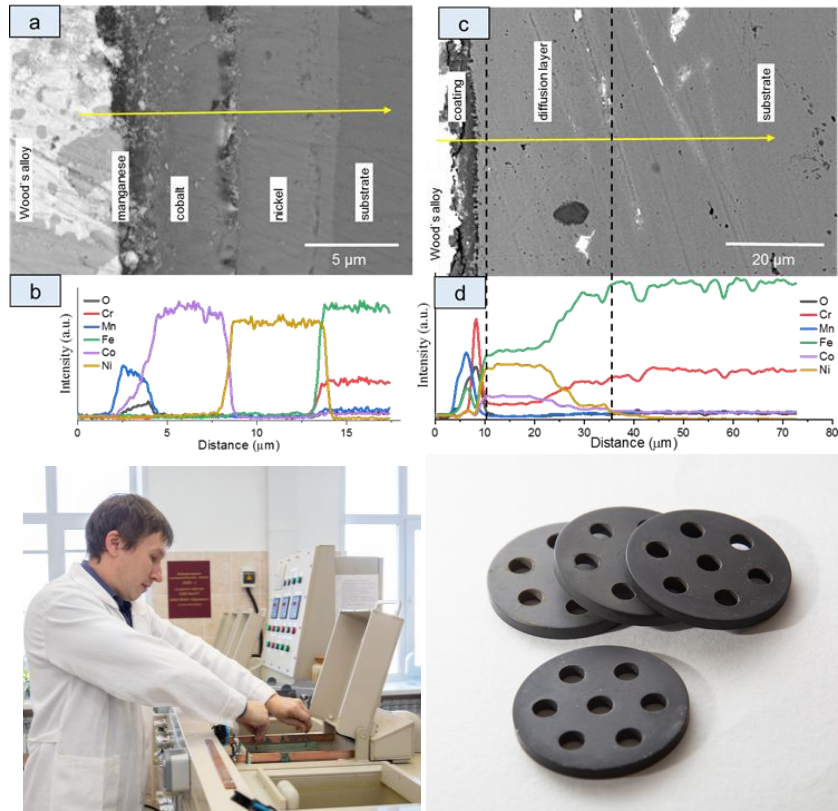
Ni/Co/Mn



Готовое покрытие



# Коммутация ТОТЭ в батарее: интерконнекторы



\*A. Bushuev, O. Elkin, I. Tolstobrov, Yu. Chetvertnykh, Mark Bobro, N. Saetova, A. Kuzmin.  
Development of SOFC Interconnects Based on Industrial Steels with Oxide Coating  
*Energies*. 2023. 16(3):1237. DOI: 10.3390/en16031237

## Образовательная программа «Водородная и электрохимическая энергетика»

Сконструирована и запущена новая магистерская программа - «Водородная и электрохимическая энергетика», направление подготовки 04.04.01 Химия.

С 1 сентября 2022 г. 8 студентов приступили к освоению программы. Все студенты с первого дня вовлечены в выполнение реальных научно-исследовательских задач.



Исследования проводятся при финансовой поддержке:

- программа стратегического академического лидерства «Приоритет-2030»;
- грант Российского научного фонда № 21-79-30051;
- центр НТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики»;
- грант Российского научного фонда № 22-23-01121;
- ООО «НИЦ «ТОПАЗ», ГК «ИНЭНЕРДЖИ».

**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!**