

УДК 621.311.29

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОТОНКЕРАМИЧЕСКИХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ РАБОТЕ НА МЕТАНЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ИХ ОСНОВЕ

Ерилин Иван Сергеевич¹,
ivanerilin@yandex.ru

Смородова Ольга Викторовна¹,
olga_smorodova@mail.ru

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Россия, 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

Актуальность исследования. Топливные элементы являются высокоэффективными генераторами электрической энергии без сжигания топлива. В отличие от традиционных тепловых двигателей в топливных элементах химическая энергия топлива преобразуется в электрическую напрямую посредством электрохимической реакции. Перспективы использования энергетических систем на базе топливных элементов протонкерамического типа в настоящее время изучены недостаточно. Актуальность представленных исследований обусловлена необходимостью создания новых материалов для топливных элементов и разработки методов сборки батарей на их основе.

Целью исследования является развитие концепции организации высокоэффективных, устойчивых к неравномерностям потребления электрической энергии энергетических систем на базе протонкерамических топливных элементов на метановом топливе, расчетная оценка технических параметров предложенных систем на основании вольтамперных характеристик элементарных ячеек топливных элементов.

Объекты: протонобменные твердооксидные топливные элементы с BZY20 и BCZYb типами анодов, электро-, тепло- и водородогенерирующие системы на метановом топливе на базе протонобменной керамики.

Методы: квазиравновесное моделирование с использованием вольтамперных характеристик элементарных протонкерамических ячеек в режимах топливного элемента и электролизера; сопоставительный анализ перспективных разработок в области протонобменной керамики, виртуальное имитирование поведения топливных элементов данного типа при интеграции в энергетические комплексы.

Результаты. Разработана квазиравновесная модель энергетической системы на базе протонкерамических топливных элементов на метановом топливе с катод-анодной рециркуляцией и частичным переходом в режим высокотемпературного электролиза при снижении нагрузки. Определены основные энергетические параметры работы системы, дана оценка ее эффективности. Выполнен анализ фазовой диаграммы эволюции состава топливной смеси на аноде при парокислородном риформинге метана путем катод-анодной рециркуляции газов. Для определения оптимального режима с помощью вольтамперной характеристики, а также оценки абсолютной эффективности энергетических систем на базе топливных элементов предложен показатель «эффективная удельная мощность».

Ключевые слова:

Протонобменная керамика, топливный элемент, риформинг метана, электролиз, твердооксидный топливный элемент.

Введение

Последние разработки в области протонкерамических топливных элементов (PCFC – protonic ceramic fuel cell) позволяют с высокой эффективностью проводить риформинг углеводородов непосредственно на аноде топливного элемента (ТЭ) [1]. При таком режиме работы общая эффективность энергетической системы повышается за счет отказа от использования внешнего риформирующего оборудования.

PCFC обладают рядом преимуществ по сравнению с твердооксидными топливными элементами (SOFC – solid oxide fuel cell):

- более низкая температура оперирования;
- возможность проведения более глубокого риформинга углеводородов;
- отсутствие разбавления анодных газов продуктами электрохимической реакции в виде водяного пара;
- потенциально более низкая стоимость PCFC батарей [2–5].

Среди недостатков PCFC по сравнению с SOFC выделяют более низкие на данный момент удельные

мощности, отсутствие специализированных для PCFC материалов катодов, сложность технологии производства, отсутствие возможности эффективного использования в качестве топлива монооксида углерода, входящего в состав синтез-газа, необходимость значительного количества водяного пара в топливной смеси, смешанная проводимость электролита, приводящая к снижению напряжения разомкнутой цепи [2, 4, 6, 7].

Обычно процесс риформинга в ТЭ заключается в получении водорода путем химической реакции метана с водяным паром. Однако данный процесс сопровождается некоторыми трудностями. Реакция взаимодействия водяного пара с метаном является эндотермической, в свою очередь реакция электрохимического окисления водорода – экзотермическая. Такое различие в энергетических выходах реакций приводит к температурным перекосам в структуре ТЭ и снижению срока службы [8, 9]. Кроме того, получение водяного пара связано со значительными энергетическими, экономическими и трудовыми затратами. При организации парокислородного риформинга необхо-

димо предусмотреть инженерную систему по химическому очищению питательной воды, что приведет к дополнительным энергетическим затратам и усложнению схемы. Помимо этого, при проектировании ТЭ с риформингом необходимо обеспечить максимальную утилизацию водорода, прямым образом влияющую на коэффициент полезного действия (КПД) ТЭ [8].

Значительной проблемой современной энергетики является неравномерность потребления электрической энергии и невозможность эффективного её накопления. В связи с этим автономные электрогенерирующие установки часто вынуждены работать на ненормальных мощностях, что приводит к снижению КПД. Кроме того, оперативное регулирование системы электроснабжения невозможно в связи с ее инерционностью. В свете этой проблемы способность высокотемпературных ТЭ при необходимости переходить в режим электролиза (PCEC – protonic ceramic electrolyser cell) [10, 11] представляется крайне перспективной.

В работе предлагается схема функционирования протонкерамического топливного элемента на метановом топливе с рециркуляцией выхлопов с катода на анод и частичным переходом на режим электролиза в случае снижения потребляемой мощности.

Моделирование PCFC/PCEC системы с катод-анодной рециркуляцией на метановом топливе

Исходные данные к моделированию системы приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры моделирования

Table 1. Model parameters

| Параметр/Parameter | Значение/Value |
|--|---|
| Вид топливного элемента Fuel cell type | PCFC |
| Вид топлива/Fuel type | Метан/Methane |
| Степень утилизации кислорода, % Oxygen utilization, % | 60 |
| Тип риформинга Type of reforming | Рециркуляция из катода Cathode recirculation |
| Вольтамперная характеристика (ВАХ) единичной ячейки Current-voltage characteristic of a single fuel cell | [1] |
| Диапазон рабочей температуры PCFC t_{avers} , °C Operating temperature range of PCFC t_{avers} , °C | 500–700 |
| Начальная температура метана $t_{CH_4}^0$, °C Methane inlet temperature $t_{CH_4}^0$, °C | –15/–10/+20 |
| Начальная температура воздуха t_{air}^0 , °C Air inlet temperature t_{air}^0 , °C | –40/–10/+35 |
| Тип анода/Anode type [1] | BZY20 |

Рассмотрим трехкомпонентную (COH – carbon, oxygen, hydrogen) фазовую диаграмму Гиббса (рис. 1) с границами осаждения углерода при различных температурных режимах [2].

Наибольший энергетический эффект будет достигнут при максимально возможной доле водорода в

топливной смеси в начале электрохимической реакции и нулевой доле атомов водорода при выходе газов с анода ТЭ (100 % утилизации).

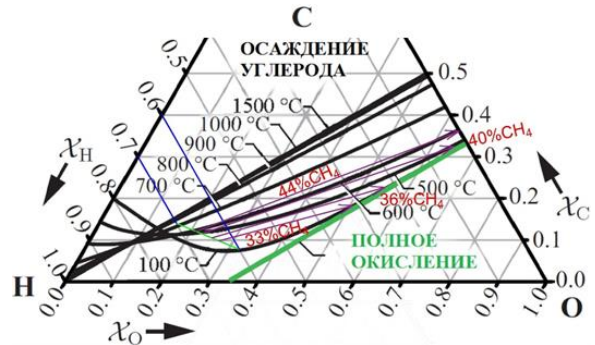


Рис. 1. Фазовая диаграмма и эволюция состава смеси на аноде

Fig. 1. Phase diagram and evolution of anode mixture composition

Выхлопные газы с катода PCFC состоят из водяного пара, азота и непрореагировавшего кислорода воздуха, который используется в качестве окислителя. Таким образом, газовая смесь с катода может быть использована для целей парокислородного риформинга. При этом в отличие от анодной рециркуляции в SOFC здесь не возникает опасность зауглероживания вследствие отсутствия CO₂ в риформирующем газовом потоке.

Предположим 60 % утилизацию кислорода на катоде [12]. Тогда координаты точки смеси на диаграмме будут определяться следующей системой уравнений (1)–(5):

$$\chi_H = \frac{2[H_2O] + 4[CH_4]}{3[H_2O] + 2[O_2] + 5[CH_4]}; \quad (1)$$

$$\chi_C = \frac{[CH_4]}{3[H_2O] + 2[O_2] + 5[CH_4]}; \quad (2)$$

$$\chi_O = \frac{[H_2O] + 2[O_2]}{3[H_2O] + 2[O_2] + 5[CH_4]}; \quad (3)$$

$$[CH_4] + [H_2O] + [O_2] = 1; \quad (4)$$

$$[H_2O] \leq \frac{1}{0,6}[O_2], \quad (5)$$

где $[i]$ – мольная доля соответствующего компонента в составе смеси.

Уравнение (5) является математическим выражением того, что вся поступающая на анод вода приходит с катода, где она образуется в результате электрохимической реакции.

В результате решения данной системы уравнений было найдено положение точек на фазовой COH-диаграмме (рис. 1), характеризующей начальный состав смеси, подаваемой на анод. Электролиты PCFC преимущественно обладают протонной проводимостью [1, 13, 14], по сравнению с которой кислородная проводимость электролита пренебрежимо мала. Тогда единственным электрохимически активным веществом является водород и на COH-диаграмме могут

быть показаны линии эволюции состава анодных газов в зависимости от степени утилизации водорода.

Моделирование PCFC/PCEC системы при максимальной энергетической нагрузке

На рис. 2. показана схема работы электрогенерирующей PCFC/PCEC установки с катод-анодной рециркуляцией, 40 % содержанием метана в химически активной смеси и 60 % степенью утилизации кислорода на катоде.

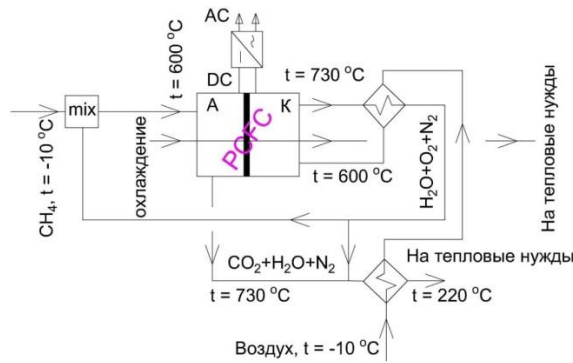


Рис. 2. Схема работы PCFC/PCEC электрогенерирующей системы с катод-анодной рециркуляцией при максимальной энергетической нагрузке

Fig. 2. Operation scheme of the PCFC/PCEC electro generation system with cathode-anode recirculation at full power load

В нашем случае $O/C=2$. Тогда пользуемся ВАХ, полученной для метана при $O/C=2$ и температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$ авторами [1].

Выбор рабочего напряжения представляет собой принятие компромиссного решения в пользу либо высокого КПД, либо высоких значений удельной мощности [8, 15]. Обычно рекомендуют выбирать рабочее напряжение в диапазоне $0,6\text{--}0,8\text{ В}$ [16–18], однако данные рекомендации являются неоднозначными. В нашей работе для определения оптимальной рабочей точки ВАХ ТЭ предлагается показатель «эффективная удельная мощность» (EPD — efficient power density), Вт/см²:

$$EPD = p\eta = p \frac{V}{V_{OCV}}. \quad (6)$$

Максимальное значение EPD будет соответствовать оптимальной рабочей точке на ВАХ ТЭ, так как результат вычислений по (6) одновременно отражает эффективность преобразования энергии с точки зрения расхода топлива и материалоемкости [15].

Рассмотрим возможность использования EPD в качестве абсолютной характеристики эффективности ТЭ и энергетических систем на их основе.

Максимальному значению EPD для рабочей температуры $600\text{ }^\circ\text{C}$ [1] соответствует напряжение $V=0,7=V_{cell}$.

В случае рециркуляции газов с катода в топливной смеси будет присутствовать инертный азот, что приведет к снижению парциального давления водорода и соответственно падению напряжения (концентрационные потери). Данное снижение напряжения может быть рассчитано по формуле (7) [8, 19].

$$\Delta V_{con} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P'_{H_2}}{P_{H_2}}, \quad (7)$$

где R — универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К;

T — температура работы ТЭ, К; $\frac{P'_{H_2}}{P_{H_2}}$ — отношение

парциального давления водорода при наличии азота в топливной смеси к парциальному давлению водорода в той же смеси без азота.

$$\frac{P'_{H_2}}{P_{H_2}} = \frac{\frac{n_{H_2}}{\sum n}}{\frac{n_{H_2}}{\sum n - n_{N_2}}} = \frac{\sum n - n_{N_2}}{\sum n} = 1 - [N_2]. \quad (8)$$

Учет падения напряжения по сравнению со случаем при отсутствии азота будет производиться путем снятия плотности тока с ВАХ [1], соответствующей значению напряжения ($V_{cell} + \Delta V_{con}$).

При соединении элементарных ячеек последовательно напряжение батареи будет являться суммой напряжений единичных топливных ячеек, если сопротивлением интерконнектов можно пренебречь (например, в случае применения металлических интерконнектов [20]).

Молярный стехиометрический расход водорода (на анод) \dot{n}_{H_2} , моль/с, согласно закону Фарадея, был вычислен по формуле (9):

$$\dot{n}_{H_2} = \frac{I_{system} N_{cell.in.sir}}{2F}, \quad (9)$$

где I_{system} — полный ток через систему топливных элементов, А, (10); $N_{cell.in.sir}$ — количество последовательно соединенных элементарных ТЭ ячеек, шт, (11); F — постоянная Фарадея, Кл/моль.

$$I_{system} = \frac{P_{elec.system}}{V_{stack}}, \quad (10)$$

где $P_{elec.system}$ — электрическая мощность системы ТЭ, Вт; V_{stack} — напряжение батареи ТЭ, В.

$$N_{cell.in.sir} = \frac{V_{cell}}{V_{stack}}, \quad (11)$$

где V_{cell} — рабочее напряжение элементарной топливной ячейки, В, (12).

$$V_{cell} = V_{CV} - \Delta V_{con}. \quad (12)$$

Молярный стехиометрический расход кислорода (на катод) \dot{n}_{O_2} , моль/с, (13)

$$\dot{n}_{O_2} = \frac{1}{2} \dot{n}_{H_2}. \quad (13)$$

Требуемый молярный расход по водороду (на анод) $\dot{n}_{H_2}^{FEED}$, моль/с, (14);

$$\dot{n}_{H_2}^{FEED} = \frac{\dot{n}_{H_2}}{U_{H_2}}, \quad (14)$$

где U_{H_2} — степень утилизации водорода.

В случае PCFC при работе на температурах от 600 °C (как следует из фазовой диаграммы) возможно достижение утилизации водорода U_{H_2} до 96 %.

Требуемый молярный расход по кислороду (на катод) $\dot{n}_{O_2}^{FEED}$, моль/с, (15);

$$\dot{n}_{O_2}^{FEED} = \frac{\dot{n}_{O_2}}{U_{ox}}, \quad (15)$$

где U_{ox} – степень утилизации кислорода.

Молярный расход воздуха (на катод) \dot{n}_{air}^{FEED} , моль/с, (16);

$$\dot{n}_{air}^{FEED} = \frac{\dot{n}_{O_2}^{FEED}}{0,21}. \quad (16)$$

Молярный расход азота (на катод) $\dot{n}_{N_2}^{FEED}$, моль/с, (17);

$$\dot{n}_{N_2}^{FEED} = 0,79\dot{n}_{air}^{FEED}. \quad (17)$$

Молярный расход метана \dot{n}_{CH_4} и воды \dot{n}_{H_2O} (на анод) находится совместным решением уравнений (18), (19):

$$2\dot{n}_{CH_4} + \dot{n}_{H_2O} = \dot{n}_{H_2}^{FEED}; \quad (18)$$

$$\frac{\dot{n}_{CH_4}}{\dot{n}_{H_2O}} = \frac{[CH_4]}{[H_2O]}. \quad (19)$$

Коэффициенты слагаемых уравнения (18) назначены в соответствии с количеством атомов водорода в молекулах метана, воды и водорода.

Определим действительный электрический КПД ТЭ η_e , % через выражение (20):

$$\eta_e^{real} = \frac{P_{elec.system}}{\Delta h_{CH_4+2O_2=CO_2+2H_2O}^{0,t_{aver}} \dot{n}_{CH_4}} 100 \%, \quad (20)$$

где $P_{elec.system}$ – электрическая мощность ТЭ системы, кВт; $\Delta h_{CH_4+2O_2=CO_2+2H_2O}^{0,t_{aver}}$ – удельная энтальпия реакции $CH_4+2O_2 \rightarrow 2H_2O+CO_2$ при атмосферном давлении и средней температуре работы ТЭ t_{aver} , кДж/моль.

При этом электрический (Фарадеевский) КПД может быть найден по формуле (21):

$$\eta_e = \frac{\eta_e^{real}}{U_{H_2}}. \quad (21)$$

Используем предложенный показатель «эффективной удельной мощности» для описания эффективности всей энергетической системы, (22).

$$EPD_{energy} = p\eta = \frac{P_{elec}}{A_{FC}} \eta_e^{real} = \frac{P_{elec}}{A_{FC}} \frac{P_{elec.system}}{\Delta h_{CH_4+2O_2=CO_2+2H_2O}^{0,t_{aver}} \dot{n}_{CH_4}}, \quad (22)$$

где A_{FC} – площадь активной поверхности ТЭ, см²

Логика выбора данного показателя для описания эффективности энергетической системы на базе ТЭ

следующая. Если КПД=1, то электрическая мощность, которую мы снимаем с единицы поверхности ТЭ, полностью равна энтальпии топлива. При этом данный показатель также учитывает расход материала на ТЭ (в отличие от непосредственного выражения для КПД).

Для развития понимания сравним две гипотетические ТЭ системы. Первая имеет $\eta_{el}^{real}=0,5$ и $p_1=0,2$ Вт/см², вторая $\eta_{el}^{real}=1$ и $p_1=0,1$ Вт/см². Тогда для обеих систем $EPD_{energy1}=EPD_{energy2}=0,1$ Вт/см², что означает эквивалентность энергетической эффективности данных систем. Действительно, с одной стороны первая установка имеет в два раза больший КПД, однако для получения аналогичной мощности ей требуется в два раза больший расход материала. Таким образом, две ТЭ системы эквивалентны.

Расчет теплообмена в ТОА производится согласно уравнениям теплового баланса, (23):

$$t_{out1} \sum_{i=1}^N C_p^i(t_{out1}) \dot{m}_1^i - t_{in1} \sum_{i=1}^N C_p^i(t_{in1}) \dot{m}_1^i = t_{in2} \sum_{j=1}^N C_p^j(t_{in2}) \dot{m}_2^j - t_{out2} \sum_{j=1}^N C_p^j(t_{out2}) \dot{m}_2^j, \quad (23)$$

где t_{out1} , t_{in1} – температуры нагреваемого потока на выходе и входе теплообменного аппарата, °C; t_{out2} , t_{in2} – температуры греющего потока на выходе и входе теплообменного аппарата, °C; \dot{m} – массовые расходы газов, кг/с; C_p^j – массовые теплоемкости веществ.

Требуемая температура на выходе ТЭ находится из условия обеспечения температуры топливной смеси на входе в ТЭ решением уравнений теплового баланса в смесительном ТОА. Следует отметить, что превышение разности температур на входе и выходе ТЭ величины 150 °C не рекомендуется в связи с высокими значениями температурных деформаций [8, 21].

Результаты моделирования системы при работе на максимальной нагрузке представлены в табл. 2.

Моделирование PCEC на пониженной нагрузке PCFC/PCEC системы

Основным достоинством разработанной энергетической схемы генерации электроэнергии является ее высокоэффективная адаптация к работе в условиях провалов подключенной нагрузки. На рис. 3 показана предлагаемая схема работы PCFC/PCEC электрогенерирующей системы в условиях потребляемой мощности ниже номинальной, в табл. 3 приведены исходные параметры моделирования. В случае нагрузки ниже номинальной часть ячеек PCFC системы будет переходить в режим высокотемпературного электролиза (PCEC) – назовем их электролизерами. При этом на катод PCEC будут подаваться выхлопные газы с PCFC, содержащие большое количество водяного пара. Водород, произведенный в PCEC ячейках, может быть направлен в топливный смеситель или же в бак-накопитель водорода для дальнейшего использования. Важно отметить, что оставшиеся в режиме генерации батареи – назовем их энергетическими –

будут поддерживать заданное напряжение при обу- словленном нагрузкой снижении мощности.

Таблица 2. Основные результаты моделирования PCFC в режиме максимальной нагрузки PCFC/PCEC системы

Table 2. Main results of PCFC simulation at full power load of the PCFC/PCEC system

| Параметр/Parameter | Значение/Value | |
|--|--|------|
| Рабочее напряжение ячейки PCFC для $t_{aver}=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ V_{cell} , В [1] Operating voltage of the single PCFC for $t_{aver}=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ V_{cell} , V | 0,70 | |
| Дополнительные концентрационные падения напряжения ΔV_{con} , В Additional concentration losses ΔV_{con} , V | 0,05 | |
| Плотность тока i , А/см ² /Current density i , А/см ² | 0,394 | |
| Удельная мощность p , Вт/см ² /Power density p , Вт/см ² | 0,276 | |
| Электрический КПД η_e , %/Electrical efficiency η_e , % | 47 | |
| Действительный КПД η_e^{real} , %/Real efficiency η_e^{real} , % | 42 | |
| Эффективная удельная мощность EPD, Вт/см ² /Effective power density EPD, W/cm ² | 0,116 | |
| Требуемая температура на входе ТЭ, $^{\circ}\text{C}$ /Required FC inlet temperature, $^{\circ}\text{C}$ | 600 | |
| Требуемая температура на выходе ТЭ*, $^{\circ}\text{C}$ Required FC outlet temperature, $^{\circ}\text{C}$ | $t_{CH_4}^0 = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{air}^0 = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 734 |
| | $t_{CH_4}^0 = -15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{air}^0 = -40\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 735 |
| | $t_{CH_4}^0 = +20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{air}^0 = +35\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 728 |
| Разность температур газовых потоков на входе и выходе ТЭ, $^{\circ}\text{C}$ Temperature difference between the gas flow at the inlet and outlet of FC, $^{\circ}\text{C}$ | $t_{CH_4}^0 = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{air}^0 = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 133 |
| | $t_{CH_4}^0 = -15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{air}^0 = -40\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 135 |
| | $t_{CH_4}^0 = +20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{air}^0 = +35\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 128 |
| Температура газов на тепловые нужды, $^{\circ}\text{C}$ Gas temperature for heating demands, $^{\circ}\text{C}$ | $t_{CH_4}^0 = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{air}^0 = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 220 |
| | $t_{CH_4}^0 = -15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{air}^0 = -40\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 192 |
| | $t_{CH_4}^0 = +20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{air}^0 = +35\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 255 |
| Степень утилизации водорода U_{H_2} , %/Hydrogen utilization U_{H_2} , % | 90 | |
| Процентные молярные доли содержания газов на анод Percentage mole fractions of anode gases | Метан [CH ₄], %/Methane [CH ₄], % | 13,2 |
| | Вода [H ₂ O], % /Water H ₂ O], % | 12,0 |
| | Кислород [O ₂], %/Oxygen [O ₂], % | 7,2 |
| | Азот [N ₂], %/Nitrogen [N ₂], % | 67,6 |
| Процентные молярные доли содержания газов с катода Percentage mole fractions of cathode gases | Вода H ₂ O], %/Water H ₂ O], % | 22,4 |
| | Кислород [O ₂], %/Oxygen [O ₂], % | 7,5 |
| | Азот [N ₂], %/Nitrogen [N ₂], % | 70,2 |
| Процентные молярные доли содержания газов с анода Percentage mole fractions of anode off-gases | Вода H ₂ O], %/Water H ₂ O], % | 4,5 |
| | Углекислый газ [CO ₂], % Carbon dioxide [CO ₂], % | 15,6 |
| | Азот [N ₂], %/Nitrogen [N ₂], % | 79,9 |

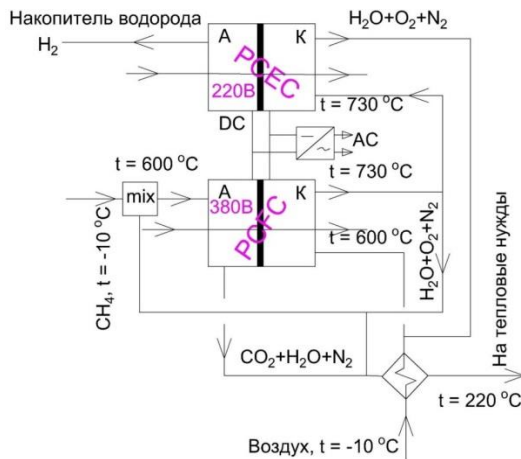


Рис. 3. Работа PCFC/PCEC системы в условиях пониженной нагрузки

Fig. 3. PCFC/PCEC system operation at partial power load

Выбор в качестве анода BCZYUь для низковольтного PCFC/PCEC связан с высокими показателями эффективности данного материала при эксплуатации PCEC в режиме электролиза. При этом BCZYUь де-

монстрирует незначительно меньшую эффективность в режиме PCFC по сравнению с анодом типа BZY20 [22].

Таблица 3. Дополнительные исходные данные моделирования PCFC/PCEC системы при пониженной нагрузке

Table 3. Additional model parameters of the PCFC/PCEC system at partial power load

| Параметр Parameter | Значение Value |
|---|-------------------|
| Процент водорода, поступающего в бак накопитель, от общего производимого количества водорода, % Percentage of hydrogen entering the storage tank of the total amount of produced hydrogen, % | 100 |
| Напряжение высоковольтного PCFC/PCEC, В Voltage of high voltage PCFC/PCEC, V | 380 |
| Напряжение низковольтного PCFC/PCEC, В Voltage of low voltage PCFC/PCEC, V | 220 |
| Тип анода для низковольтного PCFC/PCEC [22] Type of anode for low voltage PCFC/PCEC | BCZYUь |
| Степень утилизации воды U_{H_2O} , % Water utilization U_{H_2O} , % | 75 |

В связи с тем, что реакция электролиза водяного пара является эндотермической, повышенные температуры подаваемых газов положительно скажутся на эффективности системы, снижая требуемые напряжения электролиза [23]. Кроме того, высокотемпературные электролизеры обладают одним из самых высоких значений КПД (до 87–99 %) среди всех типов электролизеров [11, 22].

Преимуществом протонообменных электролизеров перед кислородообменными является более высокое парциальное давление генерируемого водорода в связи с отсутствием разбавления другими газами [10, 11, 22].

Для электролиза требуется повышенное напряжение, поэтому чтобы переводить часть ячеек на режим электролиза без вывода их из работы, необходимо иметь батареи с различными значениями напряжений, например, в 380 и 220 В. Тогда энергетические батареи ТЭ в 380 В будут обеспечивать подачу напряжения на электролизеры в 220 В.

Напряжение на единичной ячейке электролизера на 220 В определится из выражения (24):

$$V_{cell.el} = \frac{380}{N_{cell.in.sir}^{220}} = \frac{380}{220} V_{cell}, \quad (24)$$

где $N_{cell.in.sir}^{220}$ – количество последовательно соединенных элементарных ТЭ ячеек на батарее в 220 В, шт.

$$I_{stack}^{220.el} = \frac{P_{electrolyzer}}{V_{stack}} \chi, \quad (25)$$

где $I_{stack}^{220.el}$ – ток для ТЭ на 220 В в режиме электролиза, А, (25); χ – доля снижения потребления мощности.

Тепловая мощность РСЕС может быть вычислена по формуле (26):

$$Q = \Delta h_{H_2O=H_2+0,5O_2}^{0,t_{aver}} \dot{n}_{H_2}^{real} - P_{electrolyzer}. \quad (26)$$

Производительность РСЕС по водороду может быть найдена по формуле (27):

$$\dot{n}_{H_2}^{real} = \frac{I_{stack}^{220.el} N_{cell.in.sir}^{220}}{2F} FE, \quad (27)$$

где $FE = \frac{\dot{n}_{H_2}^{real}}{\dot{n}_{H_2}^{theor}}$ – выход по току (Фарадеевский КПД) [23].

FE примем 95 % для 20–5 % содержания H_2O при напряжении в 1,21 В. Принятое значение КПД соответствует РСЕС для выбранного типа анода – ВСЗУУб, напряжения и содержания водяного пара [22]. FE по своей сути является энергетическим КПД электролизера по электрической энергии.

Тогда с учетом предположения, что снижение выхода по току в РСЕС полностью связано с омическими потерями, получим выражение (28):

$$\begin{aligned} Q &= \Delta h_{H_2O=H_2+0,5O_2}^{0,t_{aver}} I_{stack}^{220.el} \times \\ &\times N_{cell.in.sir}^{220} (2F)^{-1} FE - P_{electrolyzer} = \\ &= (V_{th} FE - V_{cell.el}) I_{stack}^{220.el} N_{cell.in.sir}^{220}, \end{aligned} \quad (28)$$

где V_{th} – термонапряжение электролизера, В [24].

Общая эффективность электролизера ECE определяется по формуле (29):

$$ECE = \frac{\Delta h_{H_2O=H_2+0,5O_2}^{0,t_{aver}} \dot{n}_{H_2}^{real}}{P_{electrolyzer}}. \quad (29)$$

При рециркуляции газов с катода РСФС на РСЕС тепло, используемое для высокотемпературного электролиза, фактически является вторичной энергией, которая в процессе электролиза утилизируется. При дополнительном учете этой величины значение ECE может составить более 100 % (табл. 4).

Эффективная удельная мощность в случае РСЕС будет представлена в виде формулы (30):

$$\begin{aligned} EPD_{energy} &= p\eta = \frac{\Delta h_{H_2O=H_2+0,5O_2}^{0,t_{aver}} EFE}{A_{FC}} = \\ &= \frac{\Delta h_{H_2O=H_2+0,5O_2}^{0,t_{aver}} \dot{n}_{H_2}^{real}}{A_{FC}} \frac{\Delta h_{H_2O=H_2+0,5O_2}^{0,t_{aver}} \dot{n}_{H_2}^{real}}{P_{electrolyzer}}. \end{aligned} \quad (30)$$

Результаты моделирования РСФС/РСЕС системы на пониженной нагрузке приведены в табл. 4.

Таблица 4. Основные результаты моделирования РСЕС на пониженной нагрузке РСФС/РСЕС системы

Table 4. Main results of PCEC simulation at partial power load of the PCFC/PCEC system

| Параметр Parameter | Значение Value | |
|--|--|------|
| Температура газов на катод РСЕС, °C Gas temperature at cathode of PCEC, °C | $t_{CH_4}^0 = -10$ °C, $t_{air}^0 = -10$ °C | 734 |
| | $t_{CH_4}^0 = -15$ °C, $t_{air}^0 = -40$ °C | 735 |
| | $t_{CH_4}^0 = +20$ °C, $t_{air}^0 = +35$ °C | 728 |
| Температура газов на выходе с катода РСЕС, °C Gas temperature from cathode of PCEC, °C | $t_{CH_4}^0 = -10$ °C, $t_{air}^0 = -10$ °C | 683 |
| | $t_{CH_4}^0 = -15$ °C, $t_{air}^0 = -40$ °C | 684 |
| | $t_{CH_4}^0 = +20$ °C, $t_{air}^0 = +35$ °C | 677 |
| Напряжение на ячейке РСЕС, В PCEC cell voltage, V | 1,21 | |
| Плотность тока, А/см ² /Current density A/cm ² | 0,94 | |
| Выход по току (Фарадеевский КПД) FE, % Faradaic efficiency FE, % | 95 | |
| Процентные молярные доли содержания газов на катод РСЕС Percentage mole fractions of PCEC cathode gases | Вода [H ₂ O], % Water [H ₂ O], % | 22,4 |
| | Азот [N ₂], % Nitrogen [N ₂], % | 70,2 |
| | Кислород [O ₂], % Oxygen [O ₂], % | 7,4 |
| Процентные молярные доли содержания газов из катода РСЕС Percentage mole fractions of PCEC cathode off-gases | Вода [H ₂ O], % Water [H ₂ O], % | 6,1 |
| | Азот [N ₂], % Nitrogen [N ₂], % | 76,6 |
| | Кислород [O ₂], % Oxygen [O ₂], % | 17,3 |
| Процентная молярная доля водорода [H ₂] из анода РСЕС, % Percentage mole fractions of hydrogen [H ₂] from PCEC anode, % | 100 | |
| Общая эффективность электролизера ECE, % Total electrolyser efficiency ECE, % | 104 | |

| | |
|--|------|
| Эффективная удельная мощность PCEC EPD_{energy} , Вт/см ² Effective power density of PCEC EPD_{energy} , W/cm ² | 1,23 |
|--|------|

Энергетическая схема PCFC/PCEC по сравнению с другими схемами на топливных элементах, в частности SOFC и MCFC (топливный элемент с расплавленным карбонатным электролитом), является потенциально более выгодной по следующим причинам.

Стоимость производства батареи PCFC ожидается на 27–37 % ниже стоимости батареи SOFC аналогичной мощности и на 41 % ниже стоимости батареи MCFC [3].

При проектировании энергетических систем на базе топливных элементов стоимость вспомогательного оборудования может составлять до 75 % от стоимости всей энергетической системы [25]. В частности, стоимость оборудования для обработки топлива составляет 4–5 % от стоимости всей системы [26]. Предложенная нами схема позволяет исключить данное оборудование благодаря использованию внутреннего риформера и катод-анодной рециркуляции газов.

Таким образом, при принятии за базовый вариант SOFC/SOEC энергетическую систему со стоимостью батареи в 30 % от стоимости системы [26] экономическая выгода от применения PCFC/PCEC по предварительным оценкам может достигнуть 13–16 %.

Выводы

1. Режим работы PCFC/PCEC системы с использованием рециркуляции катод-анод значительно упрощает и удешевляет систему по сравнению с классическими схемами генерации электрической и тепловой энергии в твердоэлектролитных ТЭ [8, 27–29] в связи с отсутствием необходимости в водоподготовке и генерации пара, так как водяной пар, образующийся в процессе электрохимической реакции, возвращается на анод для проведения реакции риформинга, отсутствием углекислого газа – потенциально зауглероживающего агента в риформирующем потоке в отличие от известных схем рециклинга в SOFC системах. Кроме того (рис. 1), при риформинге с катод-анодной рециркуляцией в PCFC можно использовать 40%-ю по содержанию метана относительно химически активных веществ топливную смесь при средней температуре работы в 600 °С, не заходя за термодинамические границы образования углерода. При этом достигается высокая степень утилизации водорода 90 % и более полное протекание реакции риформинга нежели в SOFC, в связи с отводом продуктов реакции в виде водорода через электролит. Присутствие кислорода в риформирующем потоке позволит уменьшить температурный градиент в ТЭ в связи с экзотермической

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Highly durable, coking and sulfur tolerant, fuel-flexible protonic ceramic fuel cells / C. Duan, R.J. Kee, H. Zhu, C. Karakaya, Y. Chen, S. Ricote, A. Jarry, E.J. Crumlin, D. Hook, R. Braun, N.P. Sullivan // Nature. – 2018. – V. 557. – № 7704. – P. 217–222.

природой реакции парциального окисления метана. Возможность работы PCFC системы на более низких температурах в 600–700 °С, по сравнению с SOFC 750–950 °С, позволит снизить стоимость используемых для производства ТЭ-батарей материалов, в особенности интерконнектов и герметиков [3, 30]. Тепловой энергии, генерирующейся в PCFC, достаточно для покрытия всех нужд на подогрев газов, однако для поддержания требуемой температуры ТЭ необходимо предусмотреть дополнительное охлаждение. Недостатком данного типа риформинга и системы PCFC/PCEC на метане в целом является невозможность окисления СО и прогорание части топлива на аноде PCFC вследствие наличия кислорода, что приводит к пониженным значениям КПД системы $\eta_e^{real}=42\%$ при удельной мощности в 0,276 Вт/см². Также азот, содержащийся в топливной смеси, является балластным газом, приводящим к снижению парциального давления активных компонентов топливной смеси и соответственно масс-транспортным (концентрационным) потерям.

2. Высокотемпературные электролизеры на базе протообменной керамики представляют собой одни из наиболее перспективных устройств получения водорода в связи с высоким значением общей эффективности $ECE=104\%$, абсолютной чистотой водорода, в связи с отсутствием водяного пара на аноде, и высоким парциальным давлением водорода по сравнению с кислородообменной керамикой (SOEC). При достаточной степени автоматизации PCFC/PCEC система может осуществлять саморегулирование по генерации электрической энергии, не выходя при этом из рабочего температурного режима. Кроме того, водород, генерирующийся в такой системе, является крайне ценным ресурсом и в условиях городской инфраструктуры может быть использован для заправки автомобилей на низкотемпературных топливных элементах. В случае недостаточной эффективности парокислородного риформинга в PCFC водород может быть использован как дополнительный риформирующий агент, снижающий опасность зауглероживания и уменьшающий температурный градиент по ТЭ вследствие экзотермической природы реакции окисления.
3. Использование показателя «эффективная удельная мощность» EPD для оценки абсолютной эффективности энергетических систем на базе ТЭ, а также для определения положения рабочей точки на ВАХ является удобным инструментом, учитывающим как энергетические аспекты, так и затраты на материалы.
2. Zhu H., Braun R.J., Kee R.J. Thermodynamic analysis of energy efficiency and fuel utilization in protonic-ceramic fuel cells with planar Co-flow configurations // Journal of The Electrochemical Society. – 2018. – V. 165. – № 11. – P. F942–F950.
3. Dubois A., Ricote S., Braun R.J. Benchmarking the expected stack manufacturing cost of next generation, intermediate-temperature

- protonic ceramic fuel cells with solid oxide fuel cell technology // Journal of Power Sources. – 2017. – V. 369. – P. 65–77.
4. High-performance protonic ceramic fuel cells with thin-film yttrium-doped barium cerate-zirconate electrolytes on compositionally gradient anodes / K. Bae, S. Lee, D.Y. Jang, H.J. Kim, H. Lee, D. Shin, J.W. Son, J.H. Shim // ACS applied materials & interfaces. – 2016. – V. 8. – № 14. – P. 9097–9103.
 5. Влияние дефектности подрешетки скандия на ионный и дырочный перенос в протонпроводящих оксидах на основе LaScO_3 / А.Ю. Стрובה, В.П. Горелова, А.В. Кузьмин, В.Б. Выходец, Т.Е. Куренных // Электрохимия. – 2011. – Т. 47. – № 3. – С. 283–294.
 6. Белова К.Г. Физико-химические свойства протон-проводящих двойных перовскитов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{-xPxO}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5\text{xFx}}$: структура, ионный транспорт, химическая стабильность: дис. ... канд. техн. наук. – Екатеринбург, 2017. – 147 с.
 7. Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures / C. Duan, J. Tong, M. Shang, S. Nikodemski, M. Sanders, S. Ricote, A. Almansoori, R. O'Hayre // Science. – 2015. – V. 349. – № 6254. – P. 1321–1326.
 8. Dicks A., Rand D.A.J. Fuel cell systems explained. – New York: Wiley Publ., 2018. – 406 p.
 9. Стационарные энергетические установки с топливными элементами: материалы, технологии, рынки / С.И. Бредихин, А.Э. Голоднички, О.А. Дрожжин, С.Я. Истомин, В.П. Ковалевский, С.П. Филиппов. – М.: НТФ «Энергопрогресс» Корпорация «ЕЭЭК», 2017. – 392 с.
 10. Gd- and Pr-based double perovskite cobaltites as oxygen electrodes for proton ceramic fuel cells and electrolyser cells / R. Strandbakke, V.A. Cherepanov, A.Y. Zuev, D.S. Tsvetkov, C. Argirusis, G. Sourkouni, S. Prunte, T. Norby // Solid State Ionics. – 2015. – V. 278. – P. 120–132.
 11. Choi S., Davenport T.C., Haile S.M. Protonic ceramic electrochemical cells for hydrogen production and electricity generation: exceptional reversibility, stability, and demonstrated faradaic efficiency // Energy & Environmental Science. – 2019. – V. 12. – № 1. – P. 206–215.
 12. Advanced methods of solid oxide fuel cell modeling / J. Milewski, K. Swirski, M. Santarelli, P. Leone. – Berlin: Springer Science & Business Media Publ., 2011. – 218 p.
 13. Особенности электропереноса и изотопные эффекты H/D в протонпроводящем оксиде $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3 - \delta$ / Е.П. Антонова, И.Ю. Ярославцев, Д.И. Бронин, В.Б. Балакирева, В.П. Горелов, В.И. Цидильковский // Электрохимия. – 2010. – Т. 46. – № 7. – С. 792–799.
 14. Electrochemical analysis of high-performance protonic ceramic fuel cells based on a columnar-structured thin electrolyte / S.M. Choi, H. An, K.J. Yoon, B.K. Kim, H.W. Lee, J.W. Son, H. Kim, D. Shin, H.I. Ji, J.H. Lee // Applied Energy. – 2019. – V. 12. – P. 29–36.
 15. Zhang H., Lin G., Chen J. The performance analysis and multi-objective optimization of a typical alkaline fuel cell // Energy. – 2011. – V. 36. – № 7. – P. 4327–4332.
 16. Fuel cell fundamentals / R. O'Hayre, S.W. Cha, F.B. Prinz, W. Colella. – New York: John Wiley & Sons Publ., 2016. – 608 p.
 17. O'Hayre R.P. Fuel cells for electrochemical energy conversion // 5th course of the MRS-EMRS «Materials for Energy and Sustainability» and 3rd course of the «EPS-SIF International School on Energy»: European Physical Journal Web of Conferences. – 2017. – V. 148. – № 13. – P. 1–16.
 18. Basu S. Fuel cell science and technology. – New York: Springer Publ., 2007. – 375 p.
 19. Исследование характеристик энергетической установки 5 кВт на твердооксидных топливных элементах с паровым риформингом природного газа / В.А. Мунц, Ю.В. Волкова, Н.С. Плотников, А.М. Дубинин, В.Г. Тупоногов, В.А. Чернышев // Теплоэнергетика. – 2015. – № 11. – С. 15.
 20. Effect of contact area and depth between cell cathode and interconnect on stack performance for planar solid oxide fuel cells / L. Jin, W. Guan, J. Niu, X. Ma, W.G. Wang // Journal of Power Sources. – 2013. – V. 240. – P. 796–805.
 21. Modeling, design, construction, and operation of power generators with solid oxide fuel cells: from single cell to complete power system / ed. by J. Kupecki. – New York: Springer Publ., 2018. – 261 p.
 22. Highly efficient reversible protonic ceramic electrochemical cells for power generation and fuel production / C. Duan, R. Kee, H. Zhu, N. Sullivan, L. Zhu, L. Bian, D. Jennings, R. O'Hayre // Nature Energy. – 2019. – V. 4. – № 3. – P. 230–240.
 23. Achieving high-efficiency hydrogen production using planar solid-oxide electrolysis stacks / Q. Li, Y. Zheng, W. Guan, L. Jin, C. Xu, W.G. Wang // International journal of hydrogen energy. – 2014. – V. 39. – № 21. – P. 10833–10842.
 24. O'Brien J.E. Thermodynamic considerations for thermal water splitting processes and high temperature electrolysis // ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition. Proc. of the International conference. – Boston, 2008. URL: <https://www.osti.gov/biblio/944215> (дата обращения: 09.04.2019).
 25. Волкова Ю.В. Разработка адаптированной к инженерной практике методики расчета энергетических характеристик установок с твердооксидными топливными элементами: дис. ... канд. техн. наук. – Екатеринбург, 2016. – 142 с.
 26. Manufacturing cost analysis of 100 and 250 kW fuel cell systems for primary power and combined heat and power applications: report. – Columbus.: Battelle Memorial Institute, 2016. – 289 p. URL: https://www.energy.gov/sites/prod/files/2016/07/f33/icto_battelle_mfg_cost_analysis_pp_chp_fc_systems.pdf (дата обращения: 02.05.2019).
 27. Kang S., Ahn K.Y. Dynamic modeling of solid oxide fuel cell and engine hybrid system for distributed power generation // Applied Energy. – 2017. – V. 195. – P. 1086–1099.
 28. Modeling and control of a SOFC-GT-based autonomous power system / R. Kandepu, L. Imsland, B.A. Foss, C. Stiller, B. Thorud, O. Bolland // Energy. – 2007. – V. 32. – № 4. – P. 406–417.
 29. Macroscopic modeling of solid oxide fuel cell (SOFC) and model-based control of SOFC and gas turbine hybrid system / C. Bao, Y. Wang, D. Feng, Z. Jiang, X. Zhang // Progress in Energy and Combustion Science. – 2018. – V. 32. – P. 83–140.
 30. Среднетемпературные твердооксидные топливные элементы с тонкопленочным $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ электролитом / А.А. Соловьев, Н.С. Сочугов, А.В. Шипилова, К.Б. Ефимова, А.Е. Тумашевская // Электрохимия. – 2011. – Т. 47. – № 4. – С. 524–533.

Поступила 04.10.2019 г.

Информация об авторах

Ерилин И.С., магистрант кафедры промышленной теплоэнергетики Факультета трубопроводного транспорта Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Смородова О.В., кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной теплоэнергетики Факультета трубопроводного транспорта Уфимского государственного нефтяного технического университета.

UDC 621.311.29

EFFICIENCY OF METHANE-FUELED PROTONIC CERAMIC FUEL CELLS AND ENERGY SYSTEMS ON THEIR BASES

Ivan S. Erilin¹,
ivanerilin@yandex.ru

Olga V. Smorodova¹,
olga_smorodova@mail.ru

¹ Ufa State Petroleum Technological University,
1, Kosmonavtov street, Ufa, 450062, Russia.

The relevance of the research is caused by the necessity to develop new materials for fuel cells, in particular, protonic ceramic fuel cells, as well as methods for assembling fuel cell stacks. Prospects for using this type of fuel cell at the level of energy systems are studied to a small extent. Fuel cells are highly efficient generators of electrical energy, which, unlike traditional heat engines, directly convert chemical energy of fuel into electrical energy through an electrochemical reaction, without intermediate stage of fuel combustion.

The main aim of the research is to develop the concept of organizing highly efficient, sustainable at uneven power load energy systems based on methane-fueled protonic ceramic fuel cells, to calculate the technical parameters of the proposed systems based on the current-voltage characteristics of the elementary cells of fuel cells.

Objects: protonic ceramic fuel cells with BZY20 and BCZYB types of anodes; methane-fueled power, heat and hydrogen generating systems based on proton conducting ceramics.

Methods: development of quasi-equilibrium models based on the current-voltage characteristics of elementary protonic ceramic fuel cells in the fuel cell and electrolyzer modes; analysis and description of the properties of promising developments in the field of proton conducting ceramics, a theoretical study of the behavior of this type of fuel cells when combined into energy complexes.

Results. The authors have developed a quasi-equilibrium model of the energy system based on methane-fueled protonic ceramic fuel cells with cathode-anode recirculation and a partial transition to high-temperature electrolysis mode at partial power load. The main energy parameters of the system and the evaluation of efficiency are provided. The authors carried out the analysis of the phase diagram of the evolution of the fuel mixture composition at the anode in the vapor-oxygen reforming of methane by cathode-anode recirculation of gases. To determine the optimal operating point of the current-voltage characteristics, as well as to express the absolute efficiency of energy systems based on fuel cells, the «Effective power density» value was introduced.

Key words:

Proton conducting ceramic, fuel cell, methane reforming, electrolysis, solid oxide fuel cell.

REFERENCES

- Duan C., Kee R.J., Zhu H., Karakaya C., Chen Y., Ricote S., Jarry A., Crumlin E.J., Hook D., Braun R., Sullivan N.P. Highly durable, coking and sulfur tolerant, fuel-flexible protonic ceramic fuel cells. *Nature*, 2018, vol. 557, no. 7704, pp. 217–222.
- Zhu H., Braun R.J., Kee R.J. Thermodynamic Analysis of Energy Efficiency and Fuel Utilization in Protonic-Ceramic Fuel Cells with Planar Co-Flow Configurations. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, vol. 165, no. 11, pp. F942–F950.
- Dubois A., Ricote S., Braun R.J. Benchmarking the expected stack manufacturing cost of next generation, intermediate-temperature protonic ceramic fuel cells with solid oxide fuel cell technology. *Journal of Power Sources*, 2017, vol. 369, pp. 65–77.
- Bae K., Lee S., Jang D.Y., Kim H.J., Lee H., Shin D., Son J.W., Shim J.H. High-performance protonic ceramic fuel cells with thin-film yttrium-doped barium cerate-zirconate electrolytes on compositionally gradient anodes. *ACS applied materials & interfaces*, 2016, vol. 8, no. 14, pp. 9097–9103.
- Stroeva A.Y., Gorelov V.P., Kuzmin A.V., Vykhodets V.B., Kurennykh T.E. Effect of scandium sublattice defectiveness on ion and hole transfer in LaScO₃-based proton-conducting oxides. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2011. vol. 47, no. 3, pp. 264–274. In Rus.
- Belova K.G. *Fiziko-khimicheskie svoystva proton-provodyashchikh dvoynykh perovskitov Ba₄Ca₂Nb_{2-x}PxO₁₁ u Ba₄Ca₂Nb_{2O11-0.5} xFx: struktura, ionnyy transport, khimicheskaya stabil'nost'*. Dis. Kand. nauk [Physical and chemical properties of proton-conducting double perovskites Ba₄Ca₂Nb_{2-x}PxO₁₁ and Ba₄Ca₂Nb_{2O11-0.5} xFx: structure, ion transport, chemical stability. Cand. Diss.]. Yekaterinburg, 2017. 147 p.
- Duan C., Tong J., Shang M., Nikodemski S., Sanders M., Ricote S., Almansoori A., O'Hayre R. Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures. *Science*, 2015, vol. 349, no. 6254, pp. 1321–1326.
- Dicks A., Rand D.A.J. *Fuel cell systems explained*. New York, Wiley Publ., 2018. 406 p.
- Bredikhin S.I., Golodnitskiy A.E., Drozhzhin O.A., Istomin S.Ya., Kovalevskiy V.P., Filippov S.P. *Statsionarnye energeticheskie ustanovki s toplivnymi elementami: materialy, tekhnologii, rynki* [Stationary power plants with fuel cells: materials, technologies, markets]. Moscow, NTF «Energoprogress2 EEK Corporation Publ., 2017. 392 p.
- Strandbakke R., Cherepanov V.A., Zuev A.Y., Tsvetkov D.S., Argirusis C., Sourkouni G., Prunte S., Norby T. Gd-and Pr-based double perovskite cobaltites as oxygen electrodes for proton ceramic fuel cells and electrolyser cells. *Solid State Ionics*, 2015, vol. 278, pp. 120–132.
- Choi S., Davenport T.C., Haile S.M. Protonic ceramic electrochemical cells for hydrogen production and electricity generation: exceptional reversibility, stability, and demonstrated faradaic efficiency. *Energy & Environmental Science*, 2019, vol. 12, no. 1, pp. 206–215.
- Milewski J., Świrski K., Santarelli M., Leone P. *Advanced methods of solid oxide fuel cell modeling*. Berlin, Springer Science & Business Media Publ., 2011. 218 p.
- Antonova E.P., Yaroslavtsev I.Yu., Bronin D.I., Balakireva V.B., Gorelov V.P., Tsidil'kovskii V.I. Peculiarities of electrical transfer and isotopic effects H/D in the proton-conducting oxide BaZr_{0.9}Y_{0.1}O₃ – δ. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2010, vol. 46, no. 7, pp. 741–748. In Rus.
- Choi S.M., An H., Yoon K.J., Kim B.K., Lee H.W., Son J.W., Kim H., Shin D., Ji H.I., Lee J.H. Electrochemical analysis of high-performance protonic ceramic fuel cells based on a columnar-structured thin electrolyte. *Applied Energy*, 2019, vol. 12, pp. 29–36.

15. Zhang H., Lin G., Chen J. The performance analysis and multi-objective optimization of a typical alkaline fuel cell. *Energy*, 2011, vol. 36, no. 7, pp. 4327–4332.
16. O'Hayre R., Cha S.W., Prinz F.B., Colella W. *Fuel cell fundamentals*. New York, John Wiley & Sons Publ., 2016. 608 p.
17. O'Hayre R.P. Fuel cells for electrochemical energy conversion. 5th course of the MRS-EMRS «Materials for Energy and Sustainability» and 3rd course of the «EPS-SIF International School on Energy». European Physical Journal Web of Conferences. Erice, EDP Sciences Publ., 2017. Vol. 148, no. 13, pp. 1–16.
18. Basu S. *Fuel cell science and technology*. New York, Springer Publ., 2007. 375 p.
19. Munts V.A., Volkova Y.V., Dubinin A.M., Tuponogov V.G., Chernishev V.A., Plotnikov N.S. Studying the characteristics of a 5 kW power installation on solid-oxide fuel cells with steam reforming of natural gas. *Thermal Engineering*, 2015. vol. 62, no. 11, pp. 779–784. In Rus.
20. Jin L., Guan W., Niu J., Ma X., Wang W.G. Effect of contact area and depth between cell cathode and interconnect on stack performance for planar solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2013, vol. 240, pp. 796–805.
21. *Modeling, Design, Construction, and Operation of Power Generators with Solid Oxide Fuel Cells: From Single Cell to Complete Power System*. Ed. by J. Kupecki. New York, Springer Publ., 2018. 261 p.
22. Duan C., Kee R., Zhu H., Sullivan N., Zhu L., Bian L., Jennings D., O'Hayre R. Highly efficient reversible protonic ceramic electrochemical cells for power generation and fuel production. *Nature Energy*, 2019, vol. 4, no. 3, pp. 230–240.
23. Li Q., Zheng Y., Guan W., Jin L., Xu C., Wang W.G. Achieving high-efficiency hydrogen production using planar solid-oxide electrolysis stacks. *International journal of hydrogen energy*, 2014, vol. 39, no. 21, pp. 10833–10842.
24. O'Brien J.E. Thermodynamic considerations for thermal water splitting processes and high temperature electrolysis. *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*. Proc. of the International conference. Boston, 2008. Available at: <https://www.osti.gov/biblio/944215> (accessed 9 April 2019).
25. Volkova Yu.V. *Razrabotka adaptirovannoy k inzhenernoy praktike metodiki rascheta energeticheskikh kharakteristik ustanovok s tverdotsidnymi toplivnymi elementami*. Dis. Kand. nauk [Development of an adapted to engineering practice methodology for calculating the energy characteristics of plants with solid oxide fuel cells. Cand. Diss.]. Yekaterinburg, 2016. 142 p.
26. *Manufacturing cost analysis of 100 and 250 kW fuel cell systems for primary power and combined heat and power applications: report*. Columbus, Battelle Memorial Institute, 2016. 289 p. Available at: https://www.energy.gov/sites/prod/files/2016/07/f33/fcto_battelle_mfg_cost_analysis_pp_chp_fc_systems.pdf (accessed 2 May 2019).
27. Kang S., Ahn K.Y. Dynamic modeling of solid oxide fuel cell and engine hybrid system for distributed power generation. *Applied energy*, 2017, vol. 195, pp. 1086–1099.
28. Kandepu R., Imsland L., Foss B.A., Stiller C., Thorud B., Bolland O. Modeling and control of a SOFC-GT-based autonomous power system. *Energy*, 2007, vol. 32, no. 4, pp. 406–417.
29. Bao C., Wang Y., Feng D., Jiang Z., Zhang X. Macroscopic modeling of solid oxide fuel cell (SOFC) and model-based control of SOFC and gas turbine hybrid system. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2018, vol. 32, pp. 83–140.
30. Solovev A.A., Sochugov N.S., Shipilova A.V., Efimova K.B., Tumashevskaya A.E. Mid-temperature solid oxide fuel cells with thin film ZrO₂: Y₂O₃ electrolyte. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2011. vol. 47, no. 4, pp. 494–502. In Rus.

Received: 4 October 2019.

Information about the authors

Ivan S. Erilin, master student, Ufa State Petroleum Technological University.

Olga V. Smorodova, Cand. Sc., associate professor, Ufa State Petroleum Technological University.