

Contractor: INC DIE ICPE-CA

Cod fiscal : RO13827850 (anexa la procesul verbal de avizare interna nr.)

De acord,
DIRECTOR GENERAL
Dr.ing. Sergiu Nicolaie

Avizat,
DIRECTOR DE PROGRAM
Dr. Ing. Georgeta Alecu

RAPORT DE ACTIVITATE AL FAZEI

Contractul nr.: PN18240201/ 2018

Proiectul: Sisteme de conversie si stocare eficienta a energiei pentru aplicații in ingineria electrica

Etapă de execuție nr. 3/2018:

Termen: 15.10.2018

1. Obiectivul proiectului:

Obiectivul general al proiectului consta in:

- realizarea si testarea unui model experimental de stocator supraconductor de energie in camp magnetic;
- realizarea și experimentarea unor materiale ceramice speciale pentru componentele pilei de combustie SOFC și realizarea unui model experimental de pilă de combustie elementară de tip SOFC.
- realizarea si testarea modelului functional de acumulator tip redox flow pentru aplicatii stationare de stocare a energiei
- cercetarea parcurilor fotovoltaice (CEF) din Romania in vederea stabilirii cauzelor degradarii premature a modulelor fotovoltaice, a vitezei de degradare a acestora si estimarea curbei de involutie a puterii nominale disponibile in Centrala Electrica Fotovoltaica (CEF).

2. Rezultate preconizate pentru atingerea obiectivului:

- model experimental de stocator supraconductor de energie in camp magnetic;
- model experimental de pila de combustie planara – SOFC;
- model functional de acumulator tip redox flow pentru aplicatii stationare de stocare a energiei;

Obiectivul fazei:

Obiectivul 1 consta in executia stocator de energie in camp magnetic - model experimental
Testarea experimentală a stocatorului de energie in camp magnetic;

Obiectivul 2 Realizarea unui model experimental de pila de combustie planara elementara de tip SOFC

Obiectivul 3 consta in realizarea , testarea si optimizarea modelului de acumulator de tip redox flow pentru aplicatii stationare de stocare a energiei.

3. Rezultate preconizate pentru atingerea obiectivelor fazei:

Obiectiv 1:

Executie stocator supraconductor de energie in camp magnetic:

- Realizare bobina supraconductoare HTS ($D=90\text{mm}$, $I_c \sim 80\text{A}$)
- Realizare comutator de regim persistent ($T \sim 95\text{K}$, $I \sim 0,8\text{A}$)
- Realizarea regimului persistent de functionare a bobinelor supraconductoare HTS
- Realizarea mecanica a sistemului (ansamblul bobine HTS- criostat)

Testarea experimentală a stocatorului supraconductor de energie.

- Teste criogenice (77K)
- Teste regim persistent bobina HTS ($I \sim 80\text{A}$)

Obiectiv 2.

Realizarea componentelor pentru modelul experimental de pila de combustie SOFC:

- realizare materiale ceramice pentru componentele electrolit, electrozi;
- realizare suport electrolit de tip planar;
- realizarea electrolizilor de tip catod si anod

Realizarea modelului experimental de pila de combustie planara de tip SOFC

Obiectivul 3

Realizarea testarea si optimizarea modelului functional de acumulator de tip redox flow pentru aplicatii stationare de stocare a energiei.

4. Rezumatul fazei: (maxim 5 pagini)

Obiectiv1.

I.1. Modelul experimental de stocator de energie in camp magnetic

I.1.1. Ansamblul criostat – bobine supraconductoare, este alcatuit dintr-un criostat pentru azot lichid (capacitate 60l), cu pereti vidati pentru minimizarea pierderilor de azot lichid. Acesta este descris in detaliu in Fig. I.1.

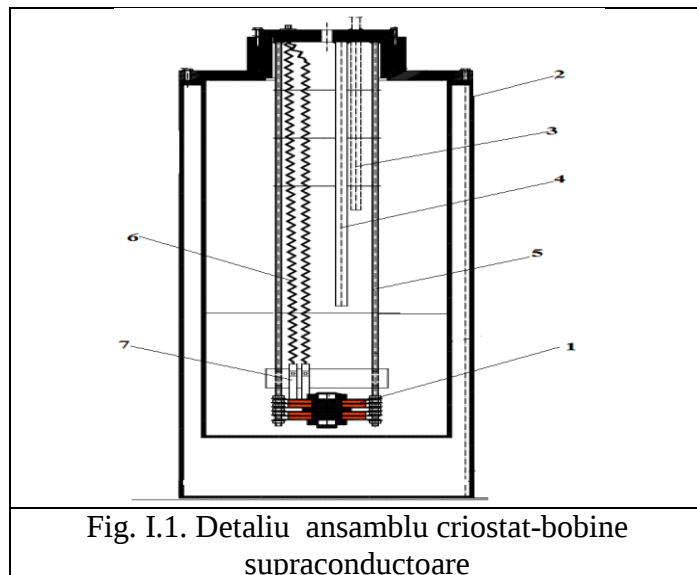


Fig. I.1. Detaliu ansamblu criostat-bobine supraconductoare

Acesta este alcatuit din urmatoarele parti principale: 1. Ansamblu bobine HTS 2. Criostat 3,4. Tevi alimentare azot lichid/evacuare azot gaz. 5. Suporti ansamblu bobine HTS 6. Conductorii cupru pentru alimentarea bobinelor HTS 7. Jonctiuni Cu-Cu.

Ansamblul de bobine supraconductoare poate consta in doua bobine (un galet dublu) sau un multiplu de doi ($n=2m$). In cazul unui ansamblu de m grupe a cate doua bobine (sau m galeti dubli), acestea sunt inseriate in scopul alimentarii unice a sistemului.

Constructia bobinelor supraconductoare se va efectua din material HTS de tip YBCO, sub forma de banda, de 6mm latime si 0,1 mm grosime, produsa de firma Superpower Inc.

I.1.1.1. Criostatul sistemului

- Criostatul este de tip DSS - D 200 / 900, de la firma KGW Isotherm.

Are urmatoarele caracteristici(fig.1.2.):

- Inaltime interioara: 900
- Inaltime exterioara: 1030
- Diametrul interior: 200
- Diametrul exterior:
- Volum interior (capacitate): 28L
- Material: otel inoxidabil



Fig.I.2. Criostatul sistemului



Fig.I.3. Dewar stocare azot lichid

I.1.1.2. Dewar pentru stocarea azotului lichid

Vas de stocare tip Apollo, produs de KGW Isotherm (fig.1.3).

Capacitate: 100L

Dotare: 1. Corp Dewar, 2.Manometru presiune, 3.Furtun izoterm de transfer, 4.Supapa de suprapresiune 5. Robinet transfer.

I.1.1.3.Ansamblul bobinelor supraconductoare HTS

Necesitatea asigurarii conditiilor adecvate de lucru pentru bobinele supraconductoare HTS, impune realizarea unui suport de sustinere al acestora care sa cuprinda urmatoarele (fig.1.4. si 1.5):

- Bobinele supraconductoare HTS (1)
- Suportul bobinelor HTS (2)
- Sistem mecanic de fixare si sustinere a bobinelor HTS (5)

- Sistemul de alimentare electrica a bobinelor supraconductoare(4)
- Sistemul de alimentare cu azot lichid a criostatului(6)
- Conectori electrice pentru semnalele electrice ale bobinelor HTS(3)



Fig. I.4. Ansamblul bobinelor HTS

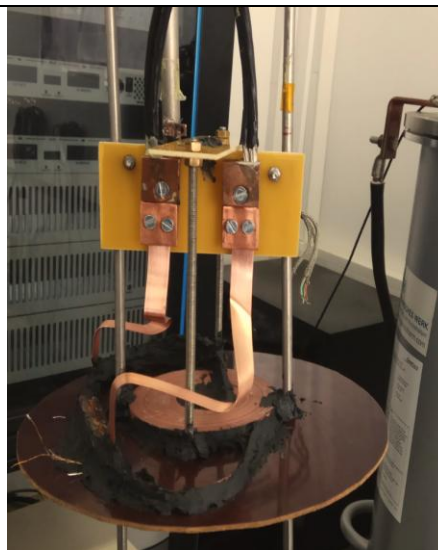


Fig. I.5. Detaliu montaj bobina HTS si PS.

I.1.1.4. Bobina supraconductoare HTS



Fig. I.6. Bobina HTS

- 1- Bobinaj HTS
- 2- Terminale bobina
- 3- Suportul bobinei

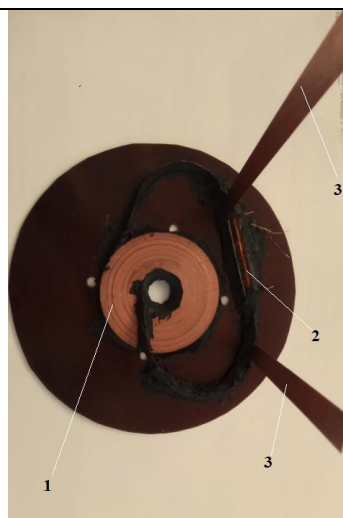


Fig. I.7. Bobina HTS + PS

- 1- Bobina HTS
- 2- Persistent Switch
- 3- Terminale Cu bobina HTS

Bobina supraconductoare realizata are urmatoarele caracteristici geometrice (fig.1.6 si 1.7):

- Diametrul exterior: 90 mm
- Diametrul interior: 30mm
- Grosime galet: 15 mm
- Numar de spire/bobina: 215

I.1.1.5. Ansamblul bobina HTS- comutator de regim persistent

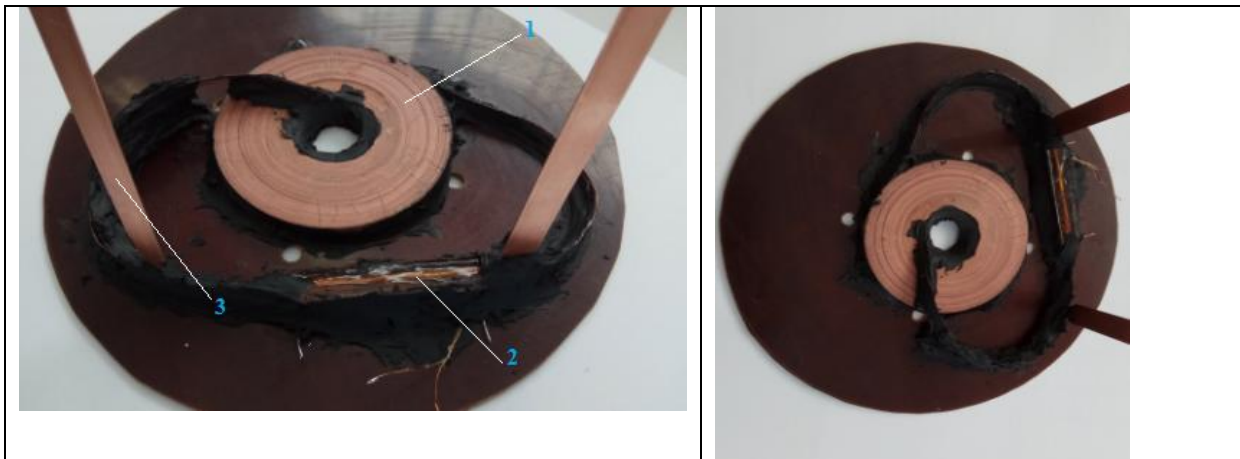


Fig. I.8. Ansamblul bobina HTS – comutator de regim persistent: 1- bobina HTS, 2- Comutator de regim persistent, 3- terminale bobina HTS

Caracteristici comutator de regim persistent (fig.1.8)

- Lungime comutator: 70mm
- Rezistenta incalzitor: 12 Ohm
- Material incalzitor: Ph- bronz.
- Material supraconductor YBCO, 6mm latime.

I.1.2. Sursa programabila de c.c.

- Caracteristici:
- Tensiune iesire: 0-10V cc
- Curent iesire: 0 -150A
- Rampa crestere: 0,1 mA/min – 10A/min
- Precizia de generare a curentului - 0.05%
- Stabilitatea (dupa 20 min de incalzire) - 0.025%

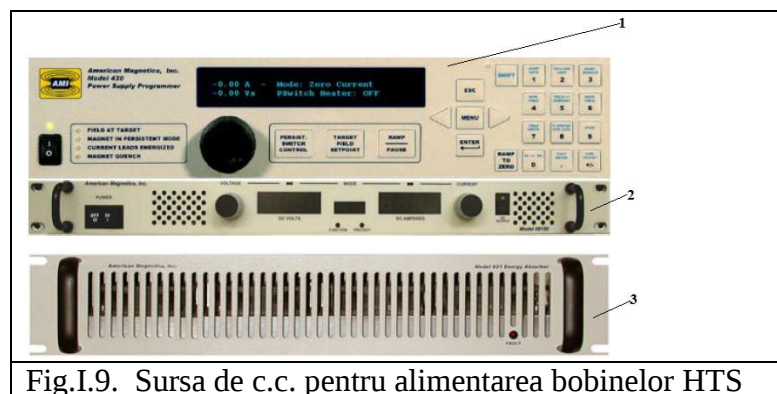


Fig.I.9. Sursa de c.c. pentru alimentarea bobinelor HTS

Structura sursei:

- 1- Programatorul sursei
- 2- Sursa de curent propriuizisa.
- 3- Sistemul de protectie & descarcare a energiei.

Amplificatorul de curent

In cadrul experimentelor a fost folosita sursa de excitatie a bobinei supraconductoare de tip **4Q06125PS-430 INTEGRATED POWER SUPPLY SYSTEM** construita de **American Magnetics**, care poate genera un curent de 150 de amperi la o tensiune de pina la 10V c.c. Acest echipament dispune de o iesire de comanda in curent de 0-125mA in trepte de 1 mA pentru alimentarea unui incalzitor dispus in paralel cu bobina supraconductoare, incalzitor electric folosit pentru realizarea regimului persistent la bobina supraconductoare.

Intrucat a fost necesar un curent mai mare decat curentul maxim furnizat de sursa, si anume de un curent de cca. 800mA pentru alimentarea intrerupatorului de regim persistent, s-a realizat un amplificator de current cu un coefficient de amplificare de aproximativ 7,5 care a permis obtinerea unei plaje de 0- 800mA c.c.(fig. 1.10. si 1.11).



Fig.I.10. Ansamblul sursa c.c. (1) si amplificator (2).

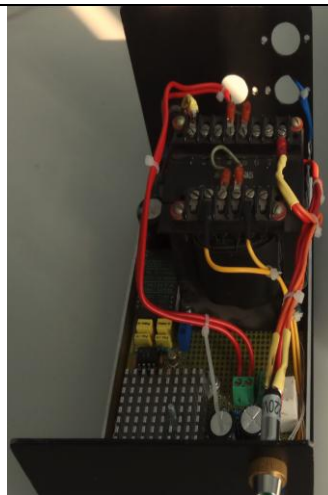


Fig. I.11. Detaliu constructiv amplificator de curent.

I.2. Testarea experimentală a modelului experimental

I.2.1. Descrierea montajului experimental

Sistemul de stocare al energiei in camp magnetic, model experimental (fig.1.12 si 1.13) alcatuit din:

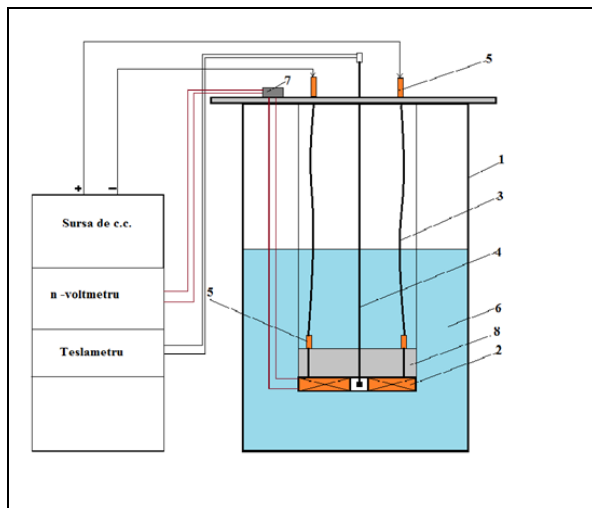


Fig.I.12. Ansamblul experimental pentru testarea SSME

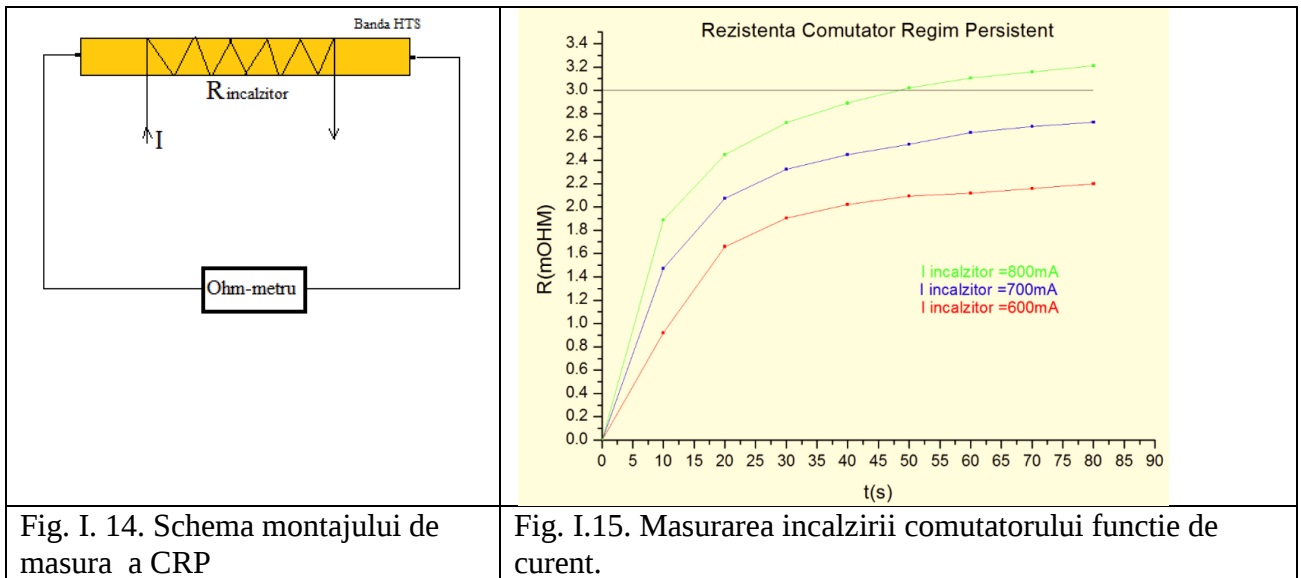


Fig. I.13. Ansamblul montajului experimental

1.Criostat; 2. Ansamblul bobinelor supraconductoare; 3. Conductorii electrici alimentare bobine HTS; 4. Sonda Hall criogenica; 5. Terminale electrice; 6. Azot lichid; 7. Conector multisemnal; 8. Suport bobine HTS; Sursa de alimentare in c.c.; Nanovoltmetru de c.c.; Teslametru.

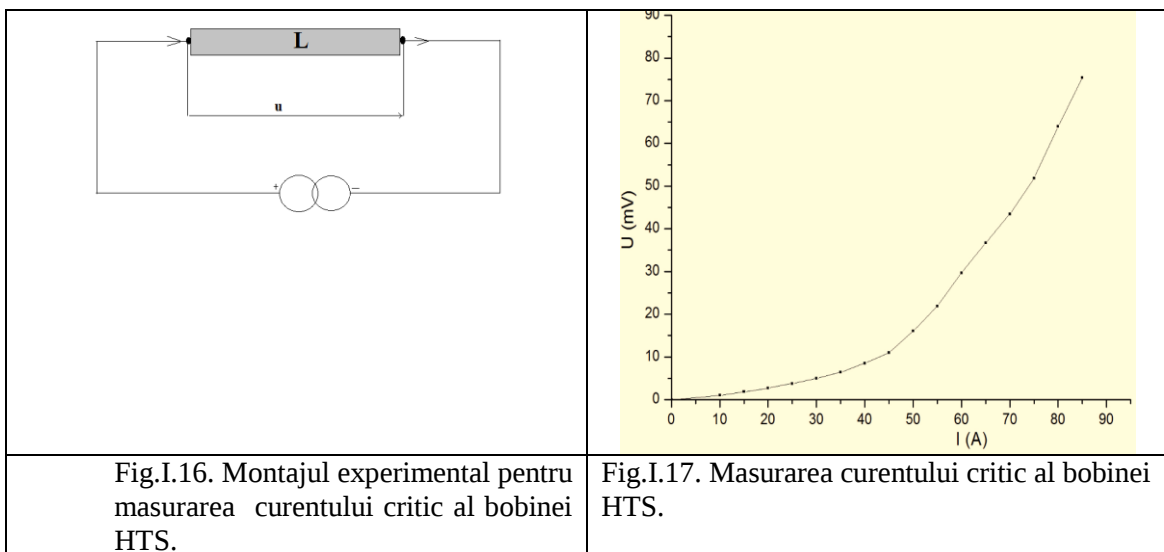
I.2.2. Testele experimentale

I.2.2.1. Testarea comutatorului de regim persistent



Comutatorul de regim persistent, a fost testat cu schema de masura din fig. I.14., iar rezultatele incalzirii comutatorului de regim persistent aflat imersat in azot lichid (77K) sunt prezentate in fig. 1.15. S-a obtinut ca un curent de 700mA este suficient pentru a activa comutatorul.

I.2.2.2. Testarea bobinei HTS



Montajul bobinei HTS pentru masurarea curentului critic al acesteia, consta in principiu intr-un montaj de alimentare a bobinei HTS de la o sursa de c.c. de curent constant, si un nanoVoltmetru

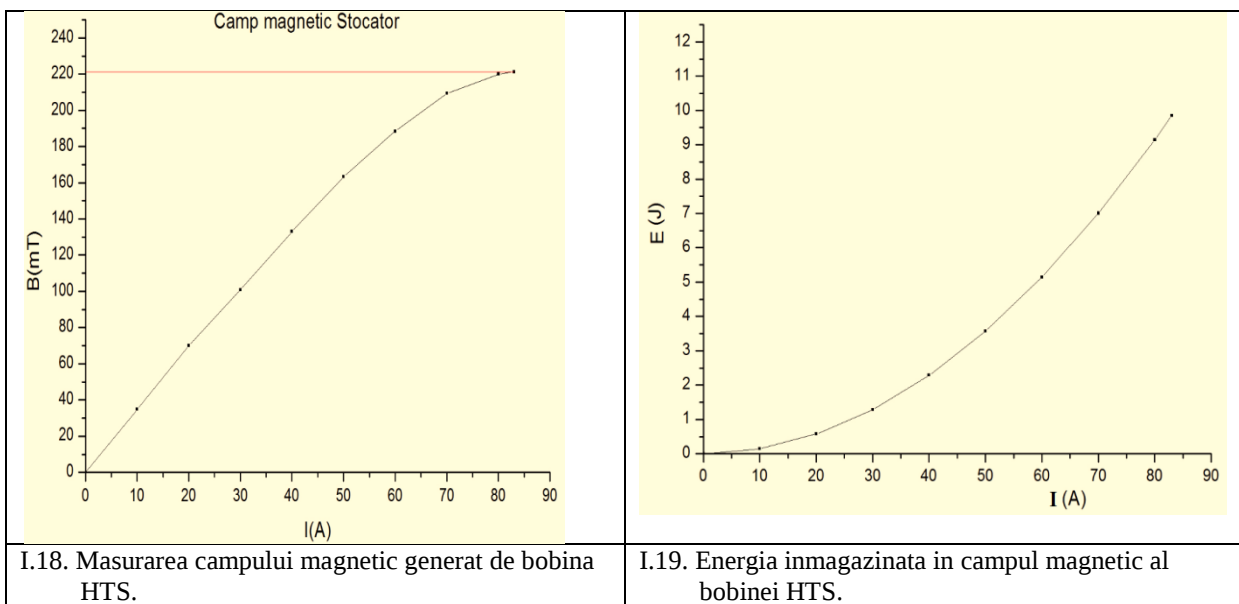
pentru masurarea caderii de tensiune la bornele acesteia. Sursa de c.c. este o sursa AMI cu programator si protectie la quench, geneatoare de maxim 150A c.c..(fig.I.9).

Rezultatul masurarii curentului critic este prezentat in fig. I.17. Astfel, s-a obtinut o valoare de 85 A ca valoare a curentului critic al bobinei HTS prin aplicarea principiului conventional de 1 $\mu\text{A}/\text{cm}$.

De mentionat ca acest curent critic creste odata cu scaderea temperaturii supraconductorului. Astfel, scazand temperatura de lucru pana la valori de $\sim 10\text{K}$, acest curent critic poate creste de cca. 3-5 ori!. Astfel, utilizarea bobinelor HTS de tip YBCO, la temperaturi de cca. 10K, poate creste curentul critic al bobinelor la valori de 300-400A.

I.2.2.3. Testarea stocatorului supraconductor a energiei in camp magnetic.

Stocatorul supraconductor de energie in camp magnetic, constand intr-un ansamblu de bobine supraconductoare HTS, imersate in azot lichid (77K), intr-un criostat, a fost testat la valori diferite ale curentului de alimentare din domeniul 10 - 85A, si masurarea campului magnetic generat de aceasta in centrul sau, cu ajutorul unui lant de masura alcatuit dintr-un senzor Hall criogenic si un teslametru de tip Lakeshore. Scala de masura a magnetometrului a fost de 0-300 mT. Rezultatele acestor masuratori sunt prezentate in fig. I.18. Aceste masuratori au fost realizate prin intrarea bobinei HTS in regim persistent.



In fig. I.19., sunt prezentate rezultatele calculelor de energie inmagazinata de bobina HTS pentru diferite valori ale curentului electric de alimentare. Astfel, pentru o valoare de max. 85A, energia inmagazinata a fost de cca. 10J.

I.3. Concluzii la Obiectivul 1

In cadrul etapei prezente, au fost realizate urmatoarele:

1. Un model experimental de stocator supraconductor de energie in camp magnetic cu urmatoarea structura:
 - Un ansamblu bobine supraconductoare HTS- criostat. Bobinele HTS sunt prevazute cu un comutator de regim persistent (CRP) care contribuie la incarcarea/descarcarea sistemului de bobine HTS.

- Un sistem criogenic de racire a bobinelor supraconductoare HTS la o temperatura de 77K, alcatuit din vas Dewar de stocare a azotului lichid (100L) si furtun izoterm de transfer lichid criogenic.
- O sursa de alimentare in c.c. a sistemului de bobine HTS prevazuta cu protectie la quench si detectia quench-ului.
- 2. Testarea experimentală a modelului de laborator de stocator supraconductor de energie in camp magnetic. Testele experimentale au vizat:
 - Dimensionarea si stabilirea parametrilor functionali ai CRP;
 - Stabilirea parametrilor functionali ai bobinei HTS (curent critic, viteze de incarcare suportate);
 - Stabilirea algoritmului de lucru si a parametrilor de lucru pentru intrarea in regim persistent respectiv iesirea din regim persistent al bobinei supraconductoare HTS;
 - Aducerea in regim persistent la bobinei HTS si punerea in evidenta a acestuia prin masurarea campului magnetic generat;
- 3. Diseminarea rezultatelor cercetarilor realizate prin sustinerea a doua lucrari stiintifice la Conferinte Nationale si Internationale de specialitate. Astfel, s-a sustinut lucrarea. ”*Design and Modeling of a Persistent Switch for HTS Superconducting Coils destined to Work in an Magnetic Energy Storage System*” la Conferinta Balcanica de Fizica IBWAP – Constanta, Romania 2018 si o lucrare la Conferinta ISFEE/nov.2018 cu titlul „*Design and Modelling of a Persistent Switch of HTS Coils for an Magnetic Energy Storage System*” din Bucuresti, Noiembrie 2018. A fost depusa o cerere de brevet de inventie la OSIM, cu nr.A00783./08.10.2018, cu titlul „ Stocator de energie in camp magnetic generat de un sistem de bobine supracondutoare”

Lucrarea se poate continua cu realizarea unui prototip cu destinatie si caracteristici specifice, ca de exemplu pentru alimentarea unui lansator electromagnetic care necesita energii mari intr-un interval de timp foarte scurt si in mod repetitiv.

Obiectiv 2.

II.1. Realizarea componentelor pentru modelul experimental de pila de combustie de tip SOFC

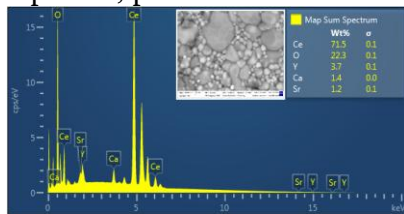
S-au realizat componente pentru modelul experimental de pila de combustie SOFC si anume: pentru electrolit o compozitie din sistemul cuaternar $\text{CaO-SrO-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ cu 85% masice CeO_2 si respectiv 5% masice SrO , Y_2O_3 si CaO , notata *CaYSC* si o compozitie din sistemul binar $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$, cu 0,9% Ce_2O_3 , 0,1% Gd_2O_3 notata *GDC*. Pentru electrozi s-au realizat, catodi de tip cobaltit de lantan dopat cu strontiu si fier (LSCF) si anodi pe baza de NiO si Gd_2O_3 dopat cu ceriu (NiO-GDC). Au fost prezentate procedeele tehnice de obtinere a acestor componente si a modelului experimental de pila de combustie. Deasemenea, componentele obtinute au fost caracterizate din punct de vedere termic, structural, microstructural si electric.

II.2. Rezultate si discutii caracterizari electrolit

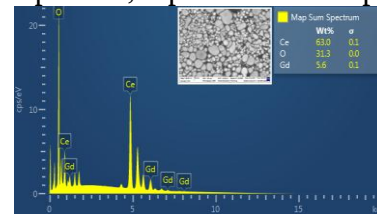
Probele de electrolit au fost obtinute prin omogenizare umeda si unele materii prime folosite au suferit modificari fizico-chimice evidentiata prin analize termice s-a constatat ca, prin tratament termic, in intervalul de temperatura studiat ($1350\text{-}1425^\circ\text{C}$) electrolitii au densitatea relativa cuprinsa intre 79 si 88%. *Rezultatele RDX* au aratat ca, principala faza care se formeaza in compozitia ternara a *CaSYC* este o solutie solida cu structura CeO_2 de tip fluorina, compusul *CaSYC* (PDF 01-080-4015) si linii specifice compusilor binari $\text{Ce}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}$ (PDF 00-051-0231) si Y_2O_3 (PDF 00-0043-1036). o reprezinta solutia solida cu structura de tipul fluorina, proprie CeO_2 . Spectrele de difractie de raze X pentru proba de *electrolit GDC* tratata termic la 1400°C prezinta majoritar linii specifice compozitiei *GDC* care sunt conform fisei PDF 00-050-0201, cu structura cubica de tip fluorina. Nu s-au

evidentiat linii specifice oxidului de gadolinium, deci ionul dopant s-a substituit complet in rețeaua dioxidului de ceriu (CeO_2) [II.5].

In Fig. II.1 a., este prezentata *imaginea de microscopie electronica a probei CaYSC* tratata termica la 1375°C se observa o structura compacta, alcătuită din granule echiaxiale, de dimensiuni mai reduse, de 100 - 400 nm, care coexistă cu granule mai mari de 4,5 - 7,5 μm , de formă poliedrală ușor alungită, cu evidentă tendință de fațetare. In fig.II.b. se observa imaginea SEM a probei GDC tratata termic la 1400°C , care prezinta o structura omogena, cu pori intergranulari de dimensiuni mici si granule rotunjite, cu dimensiuni de ordinul nm. Analiza EDX pentru ambele compozitii evidentiaza faptul ca, probele nu contin alte impuritati, fapt confirmat si prin analize DRX.



a) CaYSC, T= 1375°C



b) GDC, T= 1400°C

Fig.II.1. Imagini SEM si EDX pentru CaYSC si GDC tratată termic la diferite temperaturi

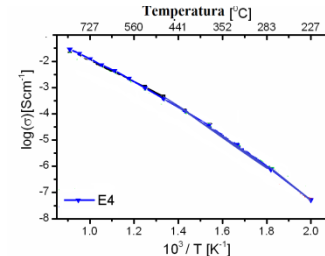


Fig.II.2. Variatia conductivitatii electrice a probei CaSYC cu temperatura

Variatia conductivitatii pentru proba CaSYC este reprezentata grafic sub forma curbei Arrhenius in fig. II. 2. Rezultatele masuratorile de impedanta electrica au pus în evidenta faptul ca, mecanismul principal al conductiei probei este cel al conductiei ionice. Valoare conductivitatii electrice pentru CaSYC este 0,197 S/cm.

Probele de catod au fost obtinute prin activare mecanica timp de 10 ore asemanator electrolitilor, unde materiile prime folosite au suferit modificari fizico-chimice evidentiata prin analizele termice diferentiale. S-a constatat ca, LSCF la 1250°C prezinta o densitatea aparenta de 78% din densitatea teoretica. Prin dubla ardere la 1250°C , creste densificare catodului si densitatea aparenta reprezinta 94% din cea teoretica. In cazul probei de anod desificarea creste odata cu cresterea temperaturii, la 1250°C densitatea aparenta este 4,50 g/cm^3 si reprezinta numai 56% din densitatea teoretica. Rezultatele analizelor de microscopie electronica, au evidentiat pentru catod (LSCF) o microstructura specifica structurii de tip perovskit (Fig.II.3.) iar pentru anod (NiO-GDC) o structura specifica unui material compozit (Fig.II.4.).

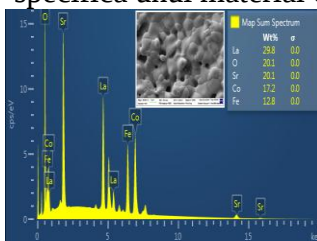


Fig. II.3. Imagini SEM si EDX pentru proba LSCF la 1250°C

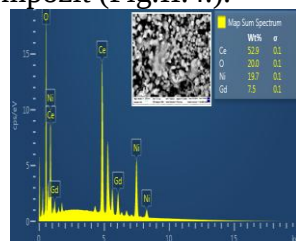


Fig. II.4. Imagini SEM si EDX pentru proba NiO-GDC la 1250°C

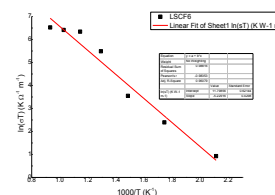


Fig.II.5. Variatia conductivitatii electrice a probei LSCF cu temperatura

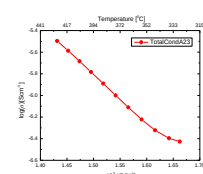


Fig.II.6. Variatia conductivitatii electrice a probei NIO-GDC cu temperatura

Conductivitatea electrica (σ) a catodului LSCF creste o data cu temperatura de testare, astfel la temperatura de 800°C valoarea conductivitatii este de 0,6 S/cm. In fig. II.6 este prezentata variatia conductivitatii electrice pentru anodul NiO-GDC, conductivitatea electrica (σ) este linera si creste o data cu cresterea temperaturii, la 1000°C σ este in jur de de 2,23 S/cm [II.5].

II.3. Realizarea modelului experimental de pila de combustie planara de tip SOFC

II.3.1. Rezultate si discutii caracterizari electrozi

Pentru realizarea unui *model experimental de pila de combustie* am ales configuratia de tip planar, in forma de disc, cu suport de tip electrolit. Pentru componenta electrolit am utilizat compozitia din sistemul $\text{CaO-SrO-Y}_2\text{O}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3$ (CaSYC) si compozitia $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,95}$ (GDC). Pentru componenta catod s-a folosit un compozitia $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ (LSCF) iar pentru componenta anod, compozitia 60% mol NiO - 40% mol $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ (NiO-GDC). Pulberile ceramice au fost obtinute prin reactii in stare solida.

Etapele realizării modelului experimental de pila de combustie

Cerneala utilizata pentru depunerea electrozilor (anod și catod) s-a realizat prin amestecarea a 55,40 % grav. pulbere ceramica de catod sau anod cu 16,60 % grav. liant, 4,90 % grav plastifiant si 23,10 % grav. dispersant. Cerneala utilizata pentru depunere a fost preparata prin omogenizarea pulberii ceramice in apa, in raportul material:bile de 1:1. Omogenizarea s-a facut impreuna cu un liant, plastifiant si un dispersant. Dupa omogenizarea completa, cerneala a fost utilizata pentru realizarea straturilor de electrozi (catod și anod) [II.32, II.42]. Mai intai pe una din fetele suportului electrolit ($h= 1,3-1,5$ mm) prin pulverizare s-a depus catodul (Fig. II.7.). Iar apoi pe fata opusa a suportului electrolit anodul (NiO-GDC). Fiecare strat pulverizat s-a lasat la uscat timp de 15 min, apoi s-a depus urmatorul strat, in total s-au depus 10 straturi de catod si 5 straturi de anod. La final, depunerile realizate au fost uscate în etuva la 220°C , timp de 6 ore. Dupa uscare, depunerile au fost cosinterizate in aer intr-un cuptor cu o viteza de incalzire de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ la 1070°C cu palier de 2 ore [II.32]. Au fost realizate mai multe modele de pila de combustie si anume:

Tabelul II.1 Realizare model experimental de pila de combustie

Suport electrolit	Depunere Cerneala	Temperatura sinterizare ($^\circ\text{C}$)	Aspect depunere
CaYSC	Catod /LSCF	1070	Aderenta buna, suport poros
	Anod /NiO	1050	Aderenta slaba, se exfoliaza
GDC	Catod /LSCF	1075	Aderenta buna
	Anod/ NiO	1070	Aderenta buna
	Catod/Anod	Cosinterizare	
CaYSC	LSCF/NiO-GDC	1070	Aderenta buna, suport poros
GDC	LSCF/NiO-GDC	1070	Aderenta buna

In afara de aspectul vizual prezentat in Tabelul II.1. un alt alt aspect important in realizarea unui model experimental de pila de combustie este *compatibilitatea componentelor pilei de combustie*. Electrolitul solid trebuie sa aiba un coeficient de dilatare termica apropiat de cel al catodului si respectiv al anodului, deoarece, in caz contrar, pot aparea tensiuni mecanice, care pot induce fisuri in structura pilei de combustie si a depunerilor de catod si anod. Daca, coeficientul de dilatare termica, este prea mare se creeaza tensiuni de compresiune care pot determina exfolierea lor. In cazurile in care sunt diferite mari intre coeficientii de dilatare termica se poate ajunge la ruperea stratului de electrolit. La interfata dintre electrolit si respectiv catod si anod este necesar sa se produca o usoara difuzie care sa determine formarea unor legaturi chimice si in acelasi timp sa asigure rezistenta mecanica a intregului ansamblu.

Prin microscopie electronica de baleiaj (SEM), s-a studiat interfata electrolit/catod, interfata electrolit/anod nu a fost vizualizata din cauza lipsei de aderenta a depunerii care in timpul prelucrari suprafetei s-a exfoliat. In Fig. II.7. sunt prezentate micrografiile electronice a suportului electrolit in sectiune transversala si micografia depunerii de catod pe suprafata electrolitului.

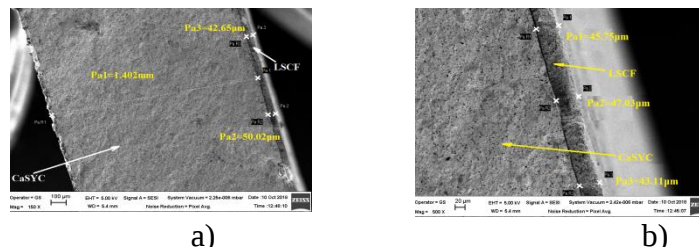


Fig. II. 7. Micrografiile interfetei electrolit/catod

Din analiza Fig. II. 7.a, se observa ca, electrolitul GDC are o grosime de 1,44 mm, cu o textura denasa si omogena, caracteristici cerute unui electrolit pentru a fi utilizat ca suport intr-o celula SOFC. In Fig.7.b este prezentata microstructura omogena a catodului LSCF, cu o grosime de strat de aproximativ 45 μm [II.4, II.5].

II.4. Concluzii la Obiectivul2

Rezultatele obtinute in aceasta faza sunt:

- realizare materiale ceramice pentru componentele electrolit, electrozi;
- realizare suport electrolit de tip planar;
- realizarea electrolizilor de tip catod si anod depusi pe suportul electrolit in straturi succesive; straturile subtiri se vor realiza prin metode de depunere fizica (pulverizare, etc);
- realizarea unui model experimental de pila de combustie planara – SOFC

Obiectivul fazei a fost indeplinit in conformitate cu planul de realizare al proiectului.

In *concluzie* s-au realizat:

- elemente componente pentru pila de combustie, electrolit si electrozii;
- s-a realizat un *model experimental de pila de combustie*, in care electrolitul este pe baza de oxid de ceriu cu diversi dopanti (Sr_2O_3 , Y_2O_3 , CaO) (CaSYC), catodul de tip cobaltit de lantan dopat cu strontiu si fier (LSCF) si anodul pe baza de nichel si oxid de gadoliniu dopat cu ceriu (GDC);
- s-a caracterizat fiecare componenta ce intra in realizarea modelului experimental de pila de combustie si anume: probele de electrolit si electrozi au fost analize din punct de vedere al comportarii la tratament termic prin analize termice diferentiale, determinarea densitatii si porozitatii, determinarea coeficientului de dilatare termica, analize microstructurale si comportarea electrica prin masuratori de conductivitate electrica;
- in intervalul de temperatura studiat (1350-1425 $^{\circ}\text{C}$) electrolitii au densitatea relativa cuprinsa intre 79 si 88%;
- rezultatele difractiei de raze X pe probele de electrolit au aratat ca, principala faza care se formeaza in compozitia ternara o reprezinta solutia solida cu structura de tipul fluorina, proprie CeO_2 ;
- prin tratament termic de dubla ardere la 1250 $^{\circ}\text{C}$ creste densificarea probei LSCF si densitatea aparenta reprezinta 94% din cea teoretica. In cazul probei de anod la 1250 $^{\circ}\text{C}$ densitatea aparenta este 4,50 g/cm^3 si reprezinta numai 56% din densitatea teoretica;
- rezultatele analizelor de microscopie electronica, au evidentiat pentru catod (LSCF) o microstructura specifica structurii de tip perovskit iar pentru anod (NiO-GDC) o structura specifica unui material compozit;
- masuratorile electrice au evidentiat valori ale conductivitatii electrice pentru electrolitul CaSYC de 0,197 S/cm, pentru catodul LSCF la 800 $^{\circ}\text{C}$ valoarea conductivitatii este de 0,6 S/cm, iar pentru anodul NiO-GDC conductivitatea electrica este 2,23 S/cm. Rezultatele obtinute au permis utilizarea acestor componente in realizarea unui *model experimental de pila de combustie*.

Lucrarea poate continua cu caracterizarea specifica a modelului experimental de pila de combustie.

BIBLIOGRAFIE (selectiv)

- [II.1] *Market Researcher Report*, Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Market Analysis By Application (Stationary, Transportation, Portable), By Region (North America, Europe, Asia Pacific, MEA, CSA), And Segment Forecasts, 2018 – 2025, <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/solid-oxide-fuel-cells-market>
- [II.2] KYOCERA, “Develops Industry’s First 3-Kilowatt Solid-Oxide Fuel Cell for Institutional Cogeneration”, <https://global.kyocera.com/news/2017/>
- [II.3] *Maria Preda, Alina Melinescu*, Pile de Combustie de tipul SOFC, ed. Politehnica Press, 2007, pp. 12-24
- [II.4] *Alina Melinescu, Georgeta Velciu, Virgil Marinescu, Maria Preda*, ”Main constituent elementes for cells SOFC-IT, în Romanian Journal of Materials”, vol. 41, no. 3, 2011, pp.262-268
- [II.5] *Georgeta Velciu*, Teza doctorat, „Sinteza și caracterizarea unor materiale ceramice componente ale pilelor de combustie SOFC”

Obiectiv 3. Realizarea , testarea si optimizarea modelului functional de acumulator tip redox flow.

In concordanta cu obiectivele etapei de executie s-a urmarit realizarea unui model functional de acumulator redox flow (RF), cu o putere nominala de minim 10W, care sa furnizeze o cantitate de energie electrica de 100Wh, cu o tensiune nominala in sarcina de minim 5V, avand urmatoarele caracteristici:

- puterea nominala minima, $P = 10W$;
- capacitatea energetica, $CE = 100Wh$;
- **densitatea de curent, $j = 20 \text{ mA/cm}^2$;**
- **densitatea de energie a electrolitului, $U = 53Wh/L$;**
- **compozitia electrolitului: 2,5M $VOSO_4$; 3M H_2SO_4 ; 3M HCl ;**
- **tensiunea celulei in sarcina, $V = 1V$;**
- temperatura de operare, $Top = 10^\circ C - 40^\circ C$;

III.1. Solutia tehnica propusa

S-a ales urmatoarea solutie tehnologica:

- Stackul cuprinde un numar de 5 de celule elementare, plasate in configuratie serie; suprafata totala a membranei schimbatoare de protoni, si implicit suprafata electrozilor este de 100cm^2 .
- Materialul din care este confectionata membrana este NAFION, cu dimensiunea zonei active de $12 \times 12\text{cm}$ si grosimea de 0,015cm;
- Strip-urile de electrozi sunt confectionate din pasla de carbon cu dimensiunea de $11,6 \times 0,8\text{cm}$ si grosimea de 0.5cm.

La modelul experimental pe care au fost efectuate teste in etapa IV a proiectului PN II 222/2014 EV-BAT, s-au constatat urmatoarele deficiente:

- hidrofobicitatea pronuntata a electrozilor de pasla carbonica;
- aparitia irigarii preferentiale pe linia de curgere dintre orificiul de intrare a electrolitului si cel de iesire, care conduce la scaderea pronuntata a capacitatii celulelor elementare la scurta vreme dupa punerea in functiune;

Tinand seama de aceste considerente, **s-au efectuat urmatoarele modificari in conceptia proiectului:**

- realizarea stack-ului din celule elementare independente, astfel incat in cazul defectarii unei celule, aceasta sa poata fi inlocuita fara a interveni asupra celor care functioneaza normal;

- modul de curgere a electrolitului la interfata cu membrana schimbatoare de protoni a fost mult imbunatatit prin strip-area electrozilor de pasla carbonica si functionalizarea acestora prin tratament chimic;
- circulatia electrolitului prin celulele elementare este de tip “paralel”, astfel incat, la un moment dat, concentratia electrolitului in specia redox activa este aceeaasi in toate celulele elementare;

O celula elementara este prezentata in Figura III.1.

Celula elementara redox flow asamblata

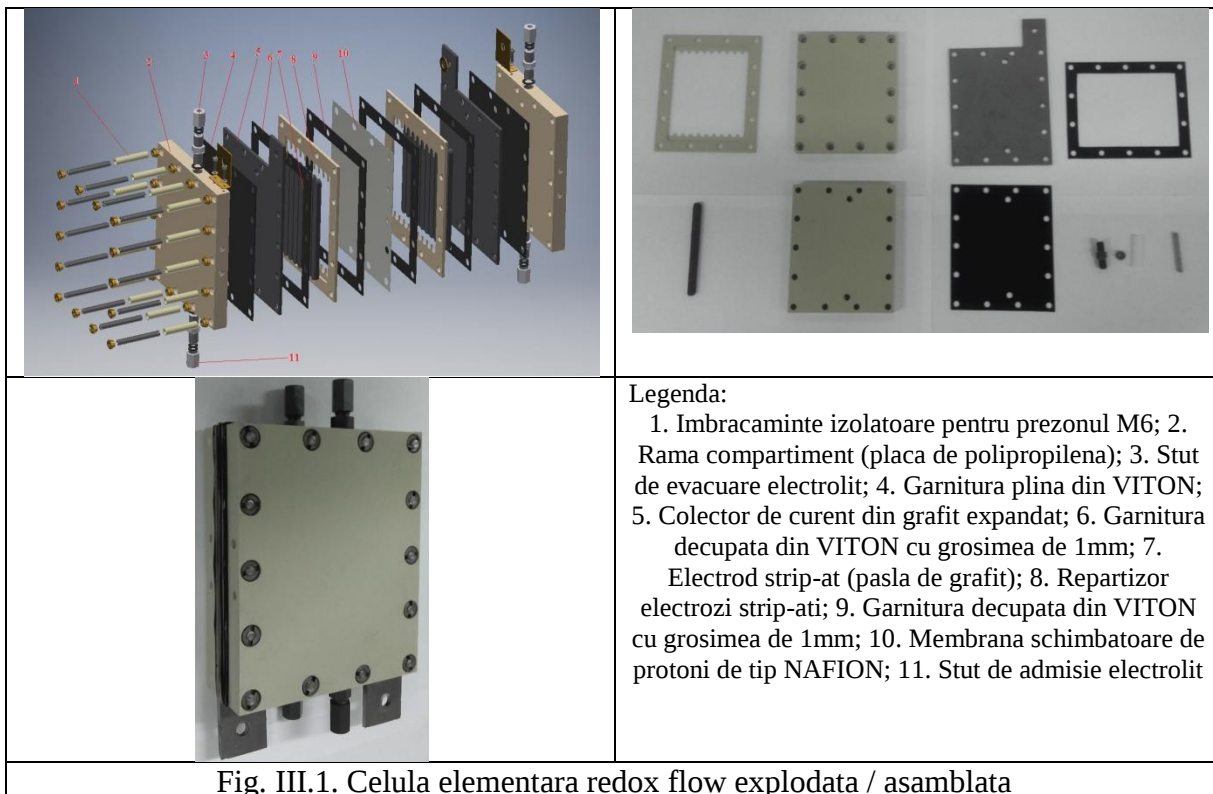


Fig. III.1. Celula elementara redox flow explodata / asamblata

III.2. Modul de functionare a celulei redox elementare

Electrolitul care contine specia redox activa (V^{5+}) patrunde in compartimentul pozitiv prin intermediul stutului de admisie al compartimentului pozitiv si este distribuit pe toata suprafata electrodului pozitiv cu ajutorul spatiilor goale aflate intre strip-urile fixate pe repartizorul din compartimentului pozitiv; in mod similar, electrolitul care contine specia redox activa V^{2+} patrunde in compartimentul negativ. Reactia chimica redox are loc prin intermediul membranei schimbatoare de protoni. Etansarea compartimentelor in care patrunde electrolitul este asigurata de garniturile din VITON.

Aceasta solutie tehnica permite inlocuirea usoara a oricarui element care nu mai functioneaza normal. Distributia electrolitului si evacuarea din compartimentele celulelor elementare se realizeaza prin intermediul unor distribuitoare hidraulice. Circulatia lichidului este asigurata de catre doua pompe peristaltice, care au capacitatea maxima de 4l/minut, corespunzatoare puterii maxime a stack-ului.

III.3. Modul de fuctionare a stack-ului de 5 celule elementare

Legarea in serie intre celulele elementare este realizata prin intermediul unor juguri care sunt atasate de colectorii de curent cu ajutorul unor elemente filetate, astfel incat contactul electric este optim, iar montarea si demontarea unei celule elementare este foarte simpla (Figura 2.1).



Figura III.2. Stack de 5 celule elementare legate in serie cu ajutorul jugurilor de curent

III.4. Concluzii la Obiectivul 3.

Obiectivul fazei a fost indeplinit, s-a realizat modelul functional de acumulator redox cu electrolit pe baza de vanadiu de 100Wh, compus din 5 celule grupate intr-un stack. Pentru a creste performantele acumulatorului RF, s-a ales o configuratie diferita de cea prezentata in Proiectul PN II 222/2014 EV-BAT, dupa cum urmeaza:

- realizarea stack-ului din celule elementare independente, astfel incat in cazul defectarii unei celule, aceasta sa poata fi inlocuita fara a interveni asupra celor care functioneaza normal;
- modul de curgere a electrolitului la interfata cu membrana schimbatoare de protoni a fost mult imbunatatit prin practicarea unor canale paralele in electrodul de pasla carbonica (strip-area electrodului);
- circulatia electrolitului prin celulele elementare este de tip “paralel”, astfel incat, la un moment dat, concentratia electrolitului in specia redox activa este aceeaasi in toate celulele elementare.

Tinand seama de experienta capatata in cadrul prezentului proiect, consideram posibilitatea continuarii cercetarilor viitoare in urmatoarele directii:

- inlocuirea materialului din care este confectionat colectorul de curent (grafit expandat) cu alt material carbonic mai rezistent la coroziune (de exemplu grafit de inalta densitate);
- in vederea reducerii costurilor de implementare a acestei solutii de stocare a energiei electrice, recomandam abordarea altor cupluri ionice care sunt studiate in acest moment, bazate pe ioni de fier, mangan, cupluri redox organice.

Responsabil proiect,
Dr.ing. Ion Dobrin