#### Министерство науки и высшего образования Российской Федерации Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

Физтех-школа физики и исследований им. Ландау Кафедра физики твёрдого тела ИФТТ РАН Лаборатория спектроскопии дефектных структур (ЛСДС)

Выпускная квалификационная работа бакалавра

#### Изучение переноса заряда и особенности протекания реакции окисления топлива на анодах твёрдооксидных топливных элементов и многокомпонентных катализаторах

**Автор:** Студент 829 группы Катрич Денис Сергеевич

Научный руководитель: д.ф.-м.н., доцент Сергей Иванович Бредихин



Москва 2022

#### Аннотация

Изучение переноса заряда и особенности протекания реакции окисления топлива на анодах твёрдооксидных топливных элементов и многокомпонентных катализаторах *Катрич Денис Сергеевич* 

В данной работе использовалась комбинированная методика, объединяющая стандартные электрохимические измерения и спектроскопию комбинационного рассеяния света. Специальная геометрия образцов и тонкая прозрачная мембрана твёрдого электролита позволяют проводить оптические измерения непосредственно на границе анод | электролит в рабочих условиях топливных элементов. На основе полученных данных была разработана модель восстановления анодной подложки анод-поддерживающих ТОТЭ. Результаты эксперимента хорошо согласуются с литературой и позволяют сделать вывод о возможных путях оптимизации мощностных характеристик ТОТЭ.

## Оглавление

Bı	веде	ние	4		
1	Обзор литературы				
	1.1	Топливные элементы и их классификация	6		
	1.2	Твёрдооксидные топливные элементы	7		
	1.3	Комбинационное рассеяние света	12		
	1.4	Применение спектроскопии КРС для изучения ТОТЭ	14		
	1.5	Цели и задачи работы	17		
2	Методики и образцы				
	2.1	Изготовление модельного образца	18		
	2.2	Измерительная установка	20		
3	Экспериментальные результаты и обсуждение				
	3.1	Построение теоретической модели	23		
	3.2	Экспериментальное подтверждение	29		
4	Зак	слючение	35		

## Введение

На сегодняшний день особое внимание уделяется автономным и экологичным источникам энергии, в частности твердооксидным топливным элементам (ТОТЭ). Твердооксидный топливный элемент - это электрохимическая ячейка, генерирующая электроэнергию напрямую из химической энергии подаваемого топлива [1,2]. Отличительной особенностью ТОТЭ является ряд преимуществ, среди которых: экологичность (продуктами реакции являются вода и углекислый газ), способность работать как на водороде, так и на углеводородных топливах (природный газ, спирты, биогаз, газ от газогенератора и т.д.), высокий КПД (45-60% [3], а при утилизации высокопотенциальной тепловой энергии в гибридных установках КПД достигает значений 90% [4,5]) и большой межсервисный интервал. Вследствие независимости эффективности электрохимической реакции от размеров топливных элементов и их количества, модульные установки на их основе могут быть исполнены в широком диапазоне номинальных мощностей [6] и могут найти применение в различных областях жизни.

ТОТЭ - слоистая керамическая структура, состоящая из катода, твёрдого электролита и анода. На катоде происходит восстановление молекул кислорода до анионов, которые переносятся через анионый проводник — электролит — к аноду. Уже на аноде происходит высвобождение электронов и окисление топлива, подаваемого на анод. Таким образом, подключённый к внешней цепи топливный элемент создаёт полезную нагрузку. В связи с многослойностью ТОТЭ имеется разделение по типу несущего элемента: механическую нагрузку может нести как любой из перечисленных слоёв, так и внешняя поддержка, будь то металл или диэлектрик. У каждого из этих типов существуют свои недостатки, однако самым удачным на данный момент является вариант с аноднойподдержкой. Таким образом, процессы, происходящие на анодных подложках, представляют научный интерес, так как лучшее понимание кинетики и механизмов этих процессов позволит перейти к дальнейшему увеличению эффективности таких элементов и оптимизации их производства.

Больше всего информации о процессах, происходящих в ТОТЭ, дают *in-situ* методы изучения, то есть измерения, проводящиеся в рабочих условиях элемента. Однако, из-за ограничений, накладываемых условиями работы ТОТЭ (высокие рабочие температуры, необходимость разделения газовых объёмов и агрессивность сред), большое количество методов становятся не применимы в силу указанных ограничений. Прекрасным решением в данном случае является спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС), с помощью которой непосредственно в процессе измерений можно установить состав облучаемого лазером материала. В данной работе, используя нетипичную геометрию образцов, мы получаем такую информацию прямо с внутренней границы анод | электролит, тогда как обычно спектроскопия КРС применяется лишь к поверхностным слоям ТОТЭ. Задачей данной работы как раз и является изучение восстановительных процессов на аноде анод-поддерживающих ТОТЭ с приминением комбинированной методики, объединяющей оптические и электрохимические измерения.

# Глава 1 Обзор литературы

#### 1.1 Топливные элементы и их классификация

Топливный элемент (ТЭ) — достаточно сложная система, в основе которого лежат три компонента: электролит, катод и анод. На катоде окислитель восстанавливается до анионов, которые затем транспортируются через электролит к аноду. Уже на аноде происходит реакция окисления топлива с высвобождением электронов, создающих полезную нагрузку во внешней цепи.

Современные топливные элементы можно разделить на две условные группы: низкотемпературные, чьи рабочие температуры лежат ниже 200 °C, и высокотемпературные, в которых рабочие температуры лежат в интервале 600 – 1000 °C. Также различаются ТЭ и по типу используемого электролита. К низкотемпературным относятся щелочные, твердополимерные и фосфорнокислые топливные элементы, а к высокотемпературным – расплавкарбонатные и тврёрдооксидные топливные элементы. Основные характеристики ТЭ приведены в таблице 1.1 для низкотемпературных и в таблице 1.2 для высокотемпературных ТЭ [7, 8]. Низкотемпературные ТЭ обладают хорошими КПД, однако для их работы в качестве топлива необходимо подавать особо чистый водород (99,99 % и чище). Даже небольшое содержание углеводородов или сероводорода в топливоной смеси приводит к отравлению элемента, выводя его из строя. Высокотемпературные ТЭ в среднем имеют чуть более высокие значения КПД, однако главным их преимуществом является разнообразие пригодных топлив. Из-за большой температуры становится возможна конверсия, делающая возможным использования не только водорода, но и сложных углеводородов и спиртов.

Таблица 1.1: Характеристики низкотемпературных ТЭ

Тип	Щелочные	Твёрдоплимерные	Фосфорнокислые
Электролит	раствор NaOH, KOH	полимерная мембрана	$H_3PO_4$
Рабочая температура	$80-200^{\circ}C$	$80 - 100^{\circ}C$	$200^{\circ}C$
Топливо	$H_2$	$H_2$	$H_2$
КПД	50-60%	40 - 45%	40 - 45%

Таблица 1.2: Характеристики высокотемпературных ТЭ

Тип	Расплавкарбонатные	Твёрдооксидные
Электролит	соли $Li_2CO_3/Na_2CO_3/K_2CO_3$	$ZrO_2(Y_2O_3)$ и другие
Рабочая температура	$650^{\circ}C$	$700 - 1000^{\circ}C$
Топливо	$H_2/CO/CH_4$	$H_2/CO/CH_4$
КПД	50-55%	50 - 55%

#### 1.2 Твёрдооксидные топливные элементы

Твёрдооксидный топливный элемент (ТОТЭ) представляет из себя многослойную керамическаю структуру, состоящую из газоплотного твёрдого электролита и пористых анодного и катодного электродов, выполняющих определённые функции. Так транспорт ионов окислителя (кислорода) из окислительной камеры в топливную происходит посредством электролитных слоёв. Ионный транспорт кислорода так же требуется и от анодных и катодных слоёв, но катод большей частей служит катализатором реакции восстановления молекулярного кислорода до анионов для последующего транспорта через электролит. В анодах ТОТЭ создаётся так называемая трёхфазная граница (ТФГ), где встречаются газообразное топливо, анионный проводник кислорода и оксид никеля. Именно на ТФГ происходит окисление топлива и высвобождение электронов во внешнюю цепь. Принципиальная схема такого топливного элемента представлена на рисунке 1.1.

Основными параметрами оптимизации электродных слоев являются: состав (выбор используемых материалов и соотношение фаз в случае композиционных электродов), микроструктура (размер кристаллитов и пор, а также процент пористости), геометрия (толщина) слоя.

Электролит ТОТЭ должен обладать незначительной электронной проводимостью и достаточно высокой ионной проводимостью по кислороду, помимо этого от мембраны требуется газоплотность, химическая и физическая стабильность в большом диапазоне температур и парциальных давлений кислорода. На сегодняшний день электролитические мембраны с такими характеристиками изготавливаются из диоксида циркония  $ZrO_2$ , стабилизированного оксидом иттрия  $Y_2O_3$  (YSZ), иногда добавляются скандий и церий (10Sc1YSZ и 10Sc1CeSZ). Также хорошо показал себя состав  $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-d}$  (LSGM). В данной работе используется электролит 8YSZ (92 мол. %  $ZrO_2$  + 8 мол. %  $Y_2O_3$ ).



Рис. 1.1: Принципиальная схема ТОТЭ [9]

Для современных ТОТЭ типичны двуслойные аноды, где первый слой (функциональный) отвечает за протекание реакции окисления топлив, а второй (токосъёмный) – за отвод электронов из зоны реакции к контактам. Оба слоя изготавливаются из композита оксида никеля и анионного проводника (чаще всего материал элетролитической мембраны), но с разным соотношением фаз и микроструктурой. Реакция окисления топлива происходит на трёхфазной границе (ТФГ) «газ - анионный проводник - NiO», поэтому главной целью является получение развитой поверхности ТФГ. Этого добиваются путём уменьшения размеров кристаллитов (d < 1 мкм) функционального слоя анода и спекания его до максимально возможной плотности. Восстановительная среда в топливной камере запускает процесс восстановления оксида никеля до металлического состояния (объёмный эффект 41 %), что обеспечивает необходимую пористость анода в рабочих условиях. Токосъёмный же слой должен обладать как хорошей электронной проводимостью, так и развитой системой пор для доступа топлива к функциональному слою. Такого результата добиваются выбором более крупных порошков исходных материалов и добавлением порообразователей (например, крахмала). Тщательный подбор состава электродных паст и режимов температурной обработки позволяет добиться требуемых характеристик для обоих слоев за одно спекание.

Катоды в современных ТОТЭ должны выполнять принципиально другие функции. Материалы катодов должны быть каталитическими для реакции восстановления кислорода воздуха до анионов. От них также требуются хорошие электронная и ионная проводимости для осуществления самой реакции восстановления и транспорта полученных ионов до электролита. Поэтому привычными материалами для изготовления катодных слоёв служат манганит лантана-стронция и материал ионного проводника (электролита).

9

#### Классификация ТОТЭ по диапазону рабочих температур

Классификация ТОТЭ по рабочим температурам происходит следующим образом: высокотемпературные работают при температурах  $T > 800 \ ^{\circ}C$ , среднетемпературные — в интервале  $600 \ ^{\circ}C < T < 800 \ ^{\circ}C$  и низкотемпературные с температурами  $T < 600 \ ^{\circ}C$ . Первая группа является хорошо исследованной из-за преимуществ, вытекающих из повышенной температуры. Среди них возможность проведения прямой конверсии углеводородов и ускорение кинетики окислительно-восстановительных реакций и ионного транспорта через электролит. Заметим также, что ускоренные кинетика и транспорт уменьшают вклад в полное сопротивление TЭ. Однако высокие температуры значительно ускоряют химические реакции между материалами слоёв, что негативно отражается на временной стабильности ТОТЭ.

#### Классификация ТОТЭ по несущему элементу

При изготовлении ТОТЭ встаёт очень важный вопрос о выборе элемента (слоя), который будет нести основную механическую нагрузку. На сегодняшний день рассматриваются следующие варианты поддержки ТОТЭ (рисунок 1.2):

- 1. электролит-поддерживающие;
- 2. анод-поддерживающие;
- 3. катод-поддерживающие;
- 4. элементы с внешней поддержкой (в том числе металл).



Рис. 1.2: Схематическое изображение всех видов поддержки ТОТЭ: а) - электролит, б) - анод, в) - катод, г) - металл, д) - непроводящая внешняя поддержка, присутствует металлический подслой для токосъёма.

В электролит-поддерживающих элементах основную нагрузку несёт электролитическая мембрана. Около половины омических потерь такого типа элементов приходится на ионный транспорт через мембрану. Один из путей снижения сопротивления — это уменьшение толщины электролита, однако при толщине около 150 мкм она перестаёт выдерживать механическую нагрузку. Поэтому сейчас большое внимание уделяется элементам с другим типом поддержки, где толщина электролита порядка 10 мкм или меньше. В свою очередь в катод-поддержке основной проблемой является тот факт, что на катодную подложку (LSM или другой манганит) наносится электролит, которые взаимодействуют между собой при температурах выше 1200 °C. Но для спекания нанесённого электролита нужны температуры порядка 1500 °C. В случае внешней поддержки можно использовать как непроводящие подложки, так и подложки на основе нержавеющих сталей. В первом случае главная трудность в токосьёме с электродов ТОТЭ, а в случае металл-поддержки возникают проблемы из-за деградации контакта подложки с электродом и механического откалывания элемента от поддержки. Общей трудностью для всех ТОТЭ без поддерживающего электролита является нанесение тонокого газоплотного слоя ионного проводника. Одним из решений этой проблемы является магнетронное нанесение. По всем перечисленным выше причинам ТОТЭ с анод-поддержкой являются самыми удобными в производстве. В купе с тем, что такие элементы выигрывают у электролитподдержки в мощности, снимаемой с единицы площади, это делает их самыми перспективым типом элементов для масштабного произсодства и, соответственно, дальнейших исследований. В таблице 1.3 указаны характеристики разных типов ТОТЭ планарной геометрии.

Таблица 1.3: Сравнительные характеристики ТОТЭ с разным типом поддержки

Поддержка	Электролит	Катод	Анод	$T(^{\circ}C)$	$P(W/cm^2)$	Ссылка
Электролит	LSGM	$\mathbf{SSC}$	Ni	800	0.44	[10]
Катод	YSZ	LSM	Ni-YSZ	750	0.76	[11]
Анод	YSZ	YSZ-LSM	Ni-YSZ	800	1.2	[12]
Металл	SDC	LSC	Ni-SDC	650	1.14	[13]

#### 1.3 Комбинационное рассеяние света

Комбинационное рассеяние света (КРС) — это один из процессов взаимодействия вещества и излучения. КРС характеризуется смещением длины волны расссеяного излучения относительно возбуждающего пучка. При этом в отличие от люминисценции, где возбуждённые состояния имеют конечные времена жизни, при комбинационном рассеянии света возбуждения в системе играют роль лишь виртуальных состояний [1]. Неупругое рассеяние света в твёрдых телах было открыто в 1928 году советскими учёными Г.С. Ландсбергом и Л.И. Мандельштамом и одновременно с ними комбинационное рассеяние света было обнаружено в жидкостях индийскими учеными Ч.В. Раманом и К.С. Кришнаном.

Электромагнитное излучение, взаимодействуя с изучаемым веществом, вызывает смещение электронных орбиталей молекул, вынуждая электроны колебаться на частоте источника. Такой вид рассеяния называется рэлеевским с частотой  $\nu_0$  (центральная линия на рисунке 1.3). Комбинационное рассеяние света добавляет к этому ещё две линии: в низкочастотной (стоксова) и в высокочастотной (антистоксова) областях относительно  $\nu_0$ . Отдаление этих линий от Рэлеевской одинаково и зависит от состава облучаемого материала, но не от длины волны возбуждающего излучения. Стоксова линия в спектре соответствует ситуации, когда молекула поглощает энергию излучения в размере одного колебательного или вращательного кванта. Антистоксова, напротив, отвечает ситуации, когда молекула уже находится в возбуждённом состоянии и, взаимодействуя с квантом света, отдаёт ему часть энергии. Обычно при комнатных температурах лишь малое число молекул находятся в возбуждённом состоянии, что отражается в заметно пониженной интенсивности антистоксовой линии по отношению к стоксовой. Однако повышение температуры приводит к выравниванию интенсивностей [14].

Благодаря тому, что деформации электронных орбиталей в молекуле сильно подвержены, в основном, внешние электроны, ответственные за образование химических связей, по спектру КРС (частота и форма линий) возможно установление химического состава исследуемого соединения. Наиболее активными с точки зрения комбинационного рассеяния являются колебания молекул, при которых изменяется поляризация, но не дипольный момент молекулы. Таковыми являются симметричные колебания молекул вокруг их центра симметрии, когда молекула растягивается и сжимается.

13



Рис. 1.3: Полосы спектра комбинационного рассеяния и соответствующие им энергетические переходы [15]

#### 1.4 Применение спектроскопии КРС для изучения ТОТЭ

Спектроскопия КРС давно зарекомендовала себя как удобный метод химическго анализа и исследования строения и состава вещества. И ТОТЭ не являются исключением. Этот метод используется для аттестациии материалов ТОТЭ (катодов, анодов и электролитов [16–18]) и герметизующих стёкол [19]. Главными преимуществами спектроскопии КРС являются простота получения данных (не только качественных, но и количественных) без предварительной подготовки образцов, неинвазивность метода и возможность проведения исследований как до и после работы ячейки ТОТЭ (*ex-situ*), так и непосредственно в процессе (*insitu*). Последнее особенно важно, так как большинство измерений *in-situ* (СЭМ, электрохимические измерения и т.д.) затруднены в силу необходимости разделения газовых пространств, наличия агрессивных сред, высоких плотностей токовой нагрузки (2-3  $A/cm^2$ ) и высоких рабочих температур (600 – 900 $C^{\circ}$ ).

Стоит отметить, что видимый свет проникает в материалы на небольшие расстояния, следовательно и спектры КРС получаются лишь от поверхностных слоёв образца. Однако наибольший интерес представляет находящаяся внутри граница раздела электролит-анод, поэтому в данной работе используются образцы специальной геометрии и электролит, пропускающий 70% излучения в интересующей области. На рисунке 1.4 схематично изображены типичный образец для исследований (слева) и образцы, используемые в данной работе (справа). Таким образом, направляя пучок в отверстие в катоде, можно добиться, чтобы свет почти беспрепятственно дошёл до интерфейса анод | электролит. Полученные данные помогут лучше понять кинетику процессов, происходящих на границе, и, как следствие, позволят поднять эффективность установок на ТОТЭ.



Рис. 1.4: Сравнение экспериментальныйх ячеек: (a)-стандартная модель, (b)-модель для проведения оптических исследований интерфейса анод | электролит

В предыдущих работах уже проводились похожие эксперименты с

образцами с несущим электролитом или анодом [20–25], где спектроскопия КРС отлично себя проявила в *in-situ* измерениях. Были проведены эксперименты по изучению механизма протекания заряда в области границы анод | электролит, известному в литературе как "oxygen spillover". Для наблюдения за кинетикой процессов с помощью спектроскопии КРС в образцах присутвовал слой  $Ga_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$  (GDC), который является очень чувствительным к нестехиометрии кислорода. В экспериментах исследовалась зависимость пика колебаний O - Ce - O (460 cm<sub>-1</sub>) в зависимости от токовой нагрузки, составов подаваемого топлива и температуры.

#### 1.5 Цели и задачи работы

Целью данной работы является изучение кинетики процессов окисления и восстановления анодных подложек анод-поддерживающих ТОТЭ.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- 1. Изготовление модельных образцов со специальной геометрией.
- 2. Применение спектроскопии комбинационного рассеяния света для исследования кинетики процессов в ТОТЭ параллельно с использованием традиционных электрохимических методик (изучение вольтамперных и мощностных характеристик, хронопотенциометрия, импедансные исследования).
- 3. Построение модели восстановления композиционнных анодных подложек на основе полученных данных.

# Глава 2 Методики и образцы

#### 2.1 Изготовление модельного образца

Модельный образец анод-поддерживающего ТОТЭ для исследований был изготовлен на основе двуслойной анодной подложки (функциональный и токосъёмный подслои) с нанесённой электролитической мембраной из 8YSZ (92 мол. %  $ZrO_2$  + 8 мол. %  $Y_2O_3$ ) и толщиной 9 мкм [26]. Анодная подложка с тонкопленочным электролитом размером 100х100 мм разрезалась на диски диаметром 21 мм с использованием компактного прецизионного маркера на базе волоконного лазера Мини-Маркер 2-20A4 [27].

На электролитический слой была нанесена катодная паста LSCF-6428-N [28] с составом  $(La_{0,6}Sr_{0,4})_{0,97}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$  и удельной площадью поверхности на уровне 10-15 м<sup>2</sup>/г. Нанесение осуществлялось методом трафаретной печати при помощи станка Ekra E2 [29] с применением сетки № 32 (32 нити на 1 см) с дополнительным отверстием в центре, которое и обеспечивает описанную выше геометрию образцов. После нанесения катодной пасты образец сушился при 80 °C в течение 20 минут, затем прошёл высокотемпературный отжиг по сложному температурному профилю (рисунок 2.1), который обеспечивает оптимальное удаление органических компонентов.



Рис. 2.1: Режим высокотемпературного отжига катодного электрода модельного ТОТЭ.

В результате был получен катодный слой толщиной 11 мкм. Далее с двух сторон образца наносились и вжигались золотые электроды при температуре 900 °C в течение 1 часа. Для проведения электрохимических измерений к электродам с помощью керамического клея Aron Ceranic E (Япония) прикреплялись золотые проволоки диаметром 0,2 мм. На рисунке 2.2 показан образец, установленный в измерительную ячейку.



Рис. 2.2: Модельный образец в измерительной ячейке.

#### 2.2 Измерительная установка

Комбинированная установка по одновременному проведению электрохимических и оптических исследований схематически представлена на рисунке 2.3. В правой части схемы находится электрохимическая часть установки. Высокотемпературная вставка с образцом представляет из себя монокристаллическую сапфировую трубку с герметичным газоподводом и закреплёнными измерительными проводами. Модельный образец ТОТЭ фиксируется с помощью высокотемпературного клея производства компании Kerafol<sup>®</sup> (Германия) и прижимного устройства на торце кварцевой трубки. Для контроля температуры непосредственно вблизи образца установлена Pt/Rh термопара. Вставка затем вдвигается в высокотемпературную печь, способную поддерживать температуру эксперимента вплоть до 1000 °C. Для хронопотенциометрических исследований образец подключался по чертырёхточечной схеме к потенциостатгальваностату Gamry Reference 3000.



Рис. 2.3: Схема установки для проведения одновременных исследований с помощью КР-спектроскопии и электрохимических методик.

Система газоподвода оснащена контроллерами потока (Bronkhorst,

Нидерланды) с пределом контроля 100 мл/мин и подключена к линиям водорода, азота и кислорода. Такое сочетание газов позволяет проводить последновательно несколько циклов окислений-восстановлений.

Оптическая система может быть разделена на две подсистемы: первая отвечает за создание и фокусировку возбуждающего излучения на образце, вторая – за детектирование спектра КРС. Источником возбуждающего возбуждения служит многомодовый полупроводниковый лазер с длиной волны 532 нм и мощностью 20 мВт, для очистки которого используются дифракционная решётка, узкая щель и система зеркал. Для контроля мощности падающего излучения в системе предусмотрен поляризатор. В процессе снятия спектров на высоких температурах необходимо учитывать излучение нагретого тела, поэтому в системе последовательно происходит накопление спектров при открытом и закрытом шаттере. Затем в программе Raman Spectra Work производится их вычетание и получение очищенных спектров непосредственно в процессе съёмки.

Система детектирования спектра КРС состоит из двух пар собирающих линз, скрещенной щели и edge-фильтра. С помощью первой пары собирающих линз (фокусное расстояние 95 мм) формируется изображение исследуемой области в плоскости скрещенной оптической щели. С помощью подвижной призмы изображение исследуемой области образца может быть направлено на оптический микроскоп, оснащённый ССD-камерой (ToupView, Китай), что позволяет провести тонкую настройку области исследования. Вторая пара линз (фокусные расстояния 95 и 190 мм) формирует изображение в плоскости входной щели монохроматора (МДР-12, ЛОМО, Россия). Непосредственно перед монохроматором помещён edge-фильтр с полосой пропускания больше 535 нм для очистки изображения от излучения возбуждающего лазера. С помощью дифракционной решётки монохроматора производится разложение рассеянного излучения с последующим детектирование CCDкамерой Roper Scientific LN/CCD-1340/400-EHRB/1, охлаждаемой жидким азотом (1340×400 пикселей, Нидерланды).

Данная схема также подробно описана в предыдущих работах [20, 22, 25, 30–32].

### Глава 3

# Экспериментальные результаты и обсуждение

В данной работе в рамках выполнения гранта РНФ 17-79-30071 П в 2021 году была построена модель восстановления керметной композиционной *NiO – YSZ* несущей подложки анод-поддерживающего ТОТЭ.

#### 3.1 Построение теоретической модели

#### Кинетика восстановления

Отправной точкой для разработки модели стало предположение, что скорость реакции восстановления оксида никеля в каждой точке образца,  $Q(p_{H_2}, x_{NiO}, T)$ , зависит только от парциального давления водорода  $p_{H_2}$ , доли окисленного никеля  $x_{NiO}$  и температуры T.

Данные из экспериментов [33] по восстановлению тонких слоёв (25 мкм) оксида никеля *NiO* указывают на быструю кинетику восстановления с выраженной активационной зависимостью:

$$k_c = 2,60 \times 10^5 \exp \frac{-E_a}{kT} \left[\frac{cm}{c}\right], \qquad (3.1)$$

где  $k_c$  - топохимическая скорость реакции,  $E_a = 1,00$  эВ - энергия активации.

Влияние парциальных давления водорода и воды на скорость реакции в литературе иучено слабо. Согласно работе [34] эксперименты по восстановлению в смесях водорода и водяного пара при температуре 500 °C показывают линейную зависимость скорости восстановления вплоть до некоторого порога. На этом основании примем, что

$$Q(p_{H_2}, x_{NiO}, T) = \frac{k_c S_V}{RT} (p_{H_2} - \gamma p_{H_2O}) f(x_{NiO}), \qquad (3.2)$$

где  $\gamma = \frac{p_{H_2}^0}{p_{H_2O}^0}$  - порог реакции восстановления,  $S_V$  - удельная площадь поверхности частиц никеля,  $f(x_{NiO})$  - функция, зависящая от морфологии частиц.

При первичном восстановлении при температурах 400-600 °C реакция описывается кинетикой Аврами-Ерофеева [35,36], поэтому функция  $f(x_{NiO})$  имеет следующий вид:

$$f(x_{NiO}) = x_{NiO} (\ln x_{NiO})^{\frac{m-1}{m}},$$
(3.3)

где  $m \approx 0,6$ . Однако в случае повторного восстановления и при высоких температурах можно считать, что реакция обладает кинетикой первого порядка, то есть зависит только от  $x_{NiO}$  в первой степени.

#### Диффузия

В нашей модели диффузионный транспорт рассчитывается по закону Фика:

$$J_{mol} = -\frac{D_{eff}}{RT} \nabla p_{H_2}, \qquad (3.4)$$

где  $D_{eff}$  - эффективный коэффициент диффузии в порах подложки.

Как известно [37], молярный объём металлического Ni на 41 % меньше, чем у его оксида, поэтому в процессе восстановления пористость образца меняется. Таким образом, зная соотношение NiO и YSZ в кермете, а также начальную пористость, можно вычислить пористость в зависимости от доли восстановленного NiO:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + 0.41\varepsilon_{NiO}(1 - x_{NiO}), \qquad (3.5)$$

где  $\varepsilon_0$  - начальная пористость образца,  $\varepsilon_{NiO}$  - объёмная доля никеля в образце.

Эффективный коэффициент диффузии  $\frac{D_{eff}}{D} = \frac{\varepsilon}{\tau^2}$  рассчитывается по трёхмерной модели упаковки кубов [38], согласно которой извилистость  $\tau$  зависит от пористости следующим образом:

$$\tau = \frac{1 + \varepsilon^2}{\varepsilon (1 + \varepsilon)^2 + 4\varepsilon^2 (1 - \varepsilon)}$$
(3.6)

В общем же случае пористость образца не определяет его извилистость и проницаемость, морфология металлической фазы никеля сильно зависит от состава восстановителя и температуры. Однако, в силу недостаточной изученности вопроса в литературе мы вынуждены в качестве первого приближения пользоваться общими эмпирическими соотношениями.

#### Газовый транспорт

В следствие очень быстрой кинетики процесса скорость протекания реакции восстановления зачастую определяется скоростью подвода водорода и отвода воды, причём устройство рабочей камеры играет в этом немаловажную роль. Систему снабжения можно охарактеризовать относительным перепадом давления  $\frac{p_0 - p_s}{p_0}$ , где  $p_0$  - парциальное давление водорода в подаваемой смеси,  $p_s$  - среднее парциальное давление водорода на поверхности образца, зависящее от доли поглощаемого водорода  $\nu_{\mu_2}$ . Эту зависимость с хорошей точностью можно считать линейной:

$$\nu_{H_2} = k_{tr} \frac{p_0 - p_s}{p_0}.$$
(3.7)

Стоит отметить, что область высоких коэффициентов потребления топлива выходит за пределы её применимости (рисунок 3.1).

Была рассчитана модель распределения мольной доли  $H_2$  в рабочей камере в зависимости от расстояния между образцом и газоподводной

трубкой. На рисунке 3.2 можно видеть, что при расстоянии в 4 см (Б) распространение водорода затрудняется встречным потоком водяного пара. Также усугубляет ситуацию использование в качестве восстановителя смеси водорода и азота, что ещё сильнее уменьшает  $k_{tr}$  при отдалении трубки от образца (рисунок 3.3). Возможным объяснением этого является низкий коэффициент взаимной диффузии воды и азота. Помимо этого добавление азота делает распределение водорода по поверхности образца неоднородным: центральные участки омываются газовым потоком с большими концентрациями водорода.



Рис. 3.1: Средняя мольная доля  $H_2$  на поверхности образца в зависимости от доли потребленного при восстановлении  $H_2$ . Водород-азотная смесь с равными парциальными давлениями 100 н.мл/мин  $H_2$  + 100 н.мл/мин  $N_2$ 

Приведённые рассчёты основавывались на уравнениях Навье-Стокса и Стефана-Максвелла. Несмотря на то, что число Рейнольдса для рассматриваемых потоков составляет 100-200, вблизи краёв трубки течение является турбулентным, что может повлиять на реальные значения  $k_{tr}$ . Также при таком рассмотрении не учитывалось наличие конвективных потоков, вызываемых как разностью температур, так и неоднородностью плотностей газов в рабочей камере. Однако, для лучшей интерпретации результатов измерений была проведена калибровочная процедура, позволяющая найти  $k_{tr}$  данной системы. А именно для восстановленного состояния анода варьировался поток топлива при постоянном токе и измерялось напряжение открытой цепи (НОЦ).



Рис. 3.2: Распределение мольной доли водорода и линии потока объемной скорости, трубка в 1 см от образца (А), трубка в 4 см от образца, сжато в 4 раза по вертикали для наглядности (Б). Смесь водорода и азота с равными парциальными давлениями компонентов – 100 н.мл/мин  $H_2$  + 100 н.мл/мин  $N_2$ 

#### Упрощённый расчёт скорости реакции

Считая кинетику процесса линейной, из модельных уравнений получаем следующее выражение для скорости восстановления в начальный



Рис. 3.3: Транспортный коэффициент  $k_{tr}^{-1}$  от расстояния подводящей трубки до образца для случая чистого водорода (100 н.мл/мин) и смеси водорода и азота с равными парциальными давлениями – 100 н.мл/мин  $H_2 + 100$  н.мл/мин  $N_2$ .

момент времени:

$$\mathcal{R} = \frac{(1+\gamma)^{-1}}{(kp_0 l_f S_a \tanh \frac{a}{l_f})^{-1} + (k_{tr} R_0)^{-1}},$$
(3.8)

при этом  $S_a$  - площадь образца, a - его толщина,  $R_0$  - поток водорода, поступающий в рабочую камеру (моль/с),

$$k = \frac{k_c S_V x_{NiO}}{RT} (1+\gamma), \qquad (3.9)$$

а глубина фронта реакции даётся выражением

$$l_f = \sqrt{\frac{D_{eff}}{k_c S_V x_{NiO}}}.$$
(3.10)

Выражение для скорости применимо только на начальном участке реакции, но позволяет отметить характерные зависимости, выполняющиеся и для полной модели.

#### 3.2 Экспериментальное подтверждение

Процесс восстановления может проходить в четырёх режимах (рисунок 3.4), определяемых температурой и количеством подаваемого топлива:

- равномерное восстановление по всему объему образца, скорость реакции ограничена количеством подаваемого водорода;
- II) равномерное восстановление по всему объему образца, скорость реакции ограничена кинетикой реакции восстановления частиц NiO;
- III) восстановление идет фронтом, скорость реакции ограничена кинетикой движения фронта;
- IV) восстановление идет фронтом, скорость реакции ограничена количеством подаваемого водорода.



Рис. 3.4: Режим восстановления от температуры (°C) и потока водорода в рабочую камеру в пересчёте на эквивалентный электрический ток (A/см<sup>2</sup>). Точкой отмечены условия окислительно-восстановительных экспериментов, описанных ниже.

С точки зрения измерения кинетики восстановления наиболее надежным является эксперимент в режиме II, поскольку в этом режиме диффузия через поры и подвод водорода достаточно быстры, чтобы не влиять на скорость реакции. Таким образом мы получим наиболее чистые данные о скорости реакциии, без дополнительных неизвестных, т.к. скорость реакции в этом режиме не зависит от неизвестного коэффициента эффективной диффузии. Однако, для того, чтобы расширить границы области II до температуры 600 °С необходимо рассматривать тонкие образцы (10-20 мкм) с большей пористостью. С другой стороны, при маленьких  $x_{NiO}$  скорость реакции падает достаточно сильно, чтобы попасть в область II.

Заметим, что в типичных для ТОТЭ условиях реакция протекает в режиме IV, извлечь из которого кинетику реакции затруднительно. Чтобы реакция шла в режиме III, можно увеличивать поток водорода, уменьшать площадь образца, его пористость, а также парциальное давление водорода.

Итак, в эксперименте с модельным образцом использовалась комбинированная методика измерений; была проведена серия окислительновосстановительных циклов (рисунок 3.5) с измерением напряжения открытой цепи (НОЦ). В каждом цикле образец полностью восстанавливался в топливной смеси, содержащей 100%  $H_2$ . Окисление же проводилось лишь частично в смеси, содержащей 100%  $O_2$  в течение различных промежутков времени от 0,25 до 14 часов.

Окисление образца в чистом кислороде происходит практически равномерно, в то время как при окислении в воздухе реакция идёт фронтом от поверхности. Это различие вызвано тем фактом, что чистый кислород доставляется в объём образца конвективными потоками, а при наличии балластного газа в ход вступает взаимная диффузия, что приводит к увеличению перепада парциального давления кислорода в образце.

30



Рис. 3.5: Временная зависимость НОЦ для четырёх процессов восстановления с различной начальной степенью окисления образца.

Как было отмечено на рисунке 3.4, измерения проходили в режиме VI, где скорость реакции определяется потоком водорода. Данные из экспермента (рисунок 3.6) подтверждают линейную зависимость времени восстановления от степени окисления с порогом реакции

$$\frac{p_{_{H_2}}}{p_{_{H_2O}}} \approx 1,2,$$
 (3.11)

что соответсвует данным из литературы [34].

На графике кривых НОЦ (рисунок 3.7) можно заметить общую характерную особенность для всех циклов: у них имеется линейный участок, оканчивающийся резким подъёмом, причём высота этих участков одинакова. Учитывая, что наклон этих участков обратно пропорционален времени восстановления, можно сделать вывод о движении фронта с постоянной скоростью при наличии постоянного ионного тока около  $300 \text{ мкA/см}^2$  через YSZ-подсетку образца.



Рис. 3.6: Зависимость времени восстановления образца по результатам измерений от степени окисления в пересчете на теоретическое время его восстановления при 100 % использовании подаваемого водорода.



Рис. 3.7: Временная зависимость НОЦ, нормированная на время восстановления образцов с различной степенью окисления. Кривые смещены по напряжению для наглядности.

Отдельное внимание было уделено первичному восстановлению образца, во время которого были получены спектры КРС (рисунок 3.8). Пик в районе смещения 1100 см<sup>-1</sup> соответсвует моде продольного фонона 2-го порядка в NiO [39], поэтому по изменению его интенсивности можно следить за появлением металлического Ni вблизи интерфейса анод | электролит.



Рис. 3.8: Временная зависимость спектров КРС, снятая во время первичного восстановления.

Согласно нашей модели время исчезновения пика соответствует восстановлению поверхностного слоя частиц оксида никеля толщиной в 25 нм. С другой стороны толщина скин-слоя в *Ni* даётся выражением

$$\delta = \frac{c}{\sqrt{2\pi\mu\sigma\omega}},\tag{3.12}$$

где c - скорость света,  $\mu$  - магнитная проницаемость,  $\sigma$  - удельная про-

водимость никеля при 600 °C [40],  $\omega$  - частота излучения (длина волны лазера 532 нм соответствует частоте 5,6 · 10<sup>14</sup> Гц). Оценка по этой формуле даёт величину около 15-20 нм, что хорошо согласуется с данными, полученными методом спектроскопии КРС.

## Глава 4 Заключение

По результатам проделанной работы можно сделать следующие заключения и выводы:

- Были изготовлены образцы анод-поддерживающих ТОТЭ со специальной геометрией для проведения экспериментов с помощью комбинированной методики.
- Была построена модель восстановления керметной композиционной Ni – YSZ несущей анодной подложки ТОТЭ. Исходя из этой модели, процессы восстановления могут проходить в четырёх режимах в зависимости от температуры и потока подаваемого топлива. При низких температурах и малых потоках топлива востановление происходит равномерно по всему образцу, а кинетика процесса ограничивается количеством водорода. При повышении потоков водорода становятся существенной кинетика реакции восстановления частиц NiO. В области высоких температур уже имеет место восстановительный фронт, движение которого ограничивается либо количеством подаваемого топлива, либо же собственной кинетикой движения.
- Обнаружено, что высокая скорость реакции восстановления *NiO* требует большого потока водорода на единицу площади образца для

проведения кинетических измерений.

- Получено согласие с литературными данными для значения порога реакции восстановления  $\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}}$  в режиме недостатка водорода.
- На основании данных, полученных при помощи спектроскопии КРС, были сделаны расчёты толщины восстановленного слоя *NiO*, которые хорошо согласуются с толщиной скин-слоя *Ni* при облучении используемым лазером.

## Литература

- Мурин, И.В. Ионика твердого тела, том 1 / И.В. Мурин,
   А.К. Иванов-Шиц. СПБ: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2010.
- [2] Мурин, И.В. Ионика твердого тела, том 2 / И.В. Мурин,
   А.К. Иванов-Шиц. СПБ: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2010.
- [3] Shamoushaki, M. Exergy, economic and environmental analysis and multi-objective optimization of a SOFC-GT power plant. / M. Shamoushaki, M. A. Ehyaei, F. Ghanatir // Energy. — 2017. — Vol. 134. — Pp. 515–531.
- [4] Coupling impacts of SOFC operating temperature and fuel utilization on system net efficiency in natural gas hybrid SOFC/GT system / H. Shanglong, Y. Chen, Ch. Hao et al. // Case Stud. in Therm. Eng. – 2022. – Vol. 31.
- [5] Performance assessment of a hybrid SOFC/MGT cogeneration power plant fed by syngas from a biomass down-draft gasifier / A. Perna, M. Minutillo, I. Jannelli, et.al. // Applied Energy. 2018. Vol. 227. Pp. 80–91.
- [6] Seitarides, Th. Modular biomass gasification-based solid oxide fuel cells (SOFC) for sustainable development / Th. Seitarides, C. Athanasiou,
  A. Zabaniotou // Renewable and Sustainable Energy Reviews. - 2008.
  - Vol. 12(5). - Pp. 1251-1276.

- [7] *Мошникова, В. А.* Основы водородной энергетики / В. А. Мошникова, Е. И. Терукова. — СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «Лэти», 2010.
- [8] Zalbowitz, M. Fuel cells green power / M. Zalbowitz, S. Thomas. Los Alamos National Laboratory., 1999.
- [9] Елисеева, Г. М. Влияние токовой нагрузки и состава топливной атмосферы на химический потенциал кислорода в Ni-Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> аноде ТОТЭ / Г. М. Елисеева // Дисс. маг. — 2019.
- [10] Solid oxide fuel cell operable at decreased temperature using LaGaO<sub>3</sub> perovskite oxide electrolyte / T. Ishihara, M. Honda, H. Nishiguchi, Y. Takita // SOFC V. The Electrochemical Society. 1997. Vol. 1. Pp. 301-310.
- [11] Tsai, T. Increased solid-oxide fuel cell power density using interfacial ceria layers. / T. Tsai, Barnett S. A. // Solid State Ionics. 1997. Vol. 98(3-4). Pp. 191–196.
- [12] Processing of high-performance anode-supported planar solid oxide fuel cell / R. N. Basu, A. D. Sharma, A. Dutta, J Mukhopadhyay // *International Journal of Hydrogen Energy.* 2008. Vol. 33(20).
   P. 5748–5754.
- [13] High performance metal-supported solid oxide fuel cells fabricated by thermal spray / T. Klemenso, J. Nielsen, P. Blennow, et al. // Journal of Power Sources. — 2011. — Vol. 196(22). — P. 9459–9466.
- [14] Бёккер, Ю. Спектроскопия. / Ю. Бёккер. Москва: Техносфера., 2009.
- [15] Отто, М. Современные методы аналитической химии, издание 3. /
   М. Отто. Москва: Техносфера, 2008.

- [16] Preparation of dense and uniform La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3+d</sub> (LSCF) films for fundamental studies of SOFC cathodes. / J.-W. Lee, Z. Liu, H. Yang, et al. // Journal of Power Sources. 2009. Vol. 190(2). Pp. 307–310.
- [17] Carbon deposition map for nickel particles onto oxide substrates analyzed by micro-Raman spectroscopy. / M. Yoshinaga, H. Kishimoto, M. E. Brito, et al. // Journal of the Ceramic Society of Japan. - 2011. - Vol. 119(1388). - Pp. 307-309.
- [18] Materials synthesis and characterization of 8YSZ nanomaterials for the fabrication of electrolyte membranes in solid oxide fuel cells. / N. H. Menzler, D. Lavergnat, F. Tietz, et al. // Ceramics International. - 2009. - Vol. 29. - P. 3181-3186.
- [19] Yadav, A. K. A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy. / A. K. Yadav, P. Singh // - RSC Advances. - Vol. 5(83). - P. 67583-67609.
- [20] In-situ Raman spectroscopy analysis of the interfaces between Ni-based SOFC anodes and stabilized zirconia electrolyte. / D. A. Agarkov,
  I. N. Burmistrov, F. M. Tsybrov, et al. // Solid State Ionics. — 2017.
  — Vol. 302. — Pp. 133–137.
- [21] Особенности переноса заряда в композиционном аноде ТОТЭ: электронно-микроскопические и «in-situ» исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. / С.И. Бредихин, Д.А. Агарков, А.С. Аронин et al. // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology. — 2018. — Pp. 70–81.
- [22] Agarkov, D. A. In-situ Raman spectroscopy analysis of the interface between ceria containing SOFC anode and stabilized zirconia

electrolyte. / D. A. Agarkov, et al. // Solid State Ionics. — 2018. — Vol. 319C. — Pp. 125–129.

- [23] Raman Spectra Studies of Inner "Anode | electrolyte" Interface on ESC and ASC SOFCs. / G.M. Eliseeva, I.N. Agarkov, D.A.and Burmistrov, A.A. Gamova et al. // ECS Transactions. — 2019. — Vol. 91(1). — Pp. 457–469.
- [24] in-situ Raman spectroscopy studies of oxygen spillover at solid oxide fuel cell anodes. / G.M. Eliseeva, I.N. Agarkov, D.A.and Burmistrov, A.A. Gamova et al. // *Chemical problems.* — 2020. — Vol. 1(18).
- [25] Korableva, G. M. Application of High-temperature Raman Spectroscopy (RS) for Studies of Electrochemical Processes in Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) and Functional Properties of their Components. / G. M. Korableva, et al. // ECS Trans. — 2021. — Vol. 103(1). — Pp. 1301–1317.
- [26] http://kceracell.com/pdf/2015\_Kceracell.pdf.
- [27] https://www.newlaser.ru/laser/lc/minimarker2-20a4.php.
- [28] http://kceracell.com/cathode.html.
- [29] http://www.amtest-smt.com/en/products/ production-equipment/stencil-\_-screen-printing/ekra/ ekra-e2,190.html.
- [30] Agarkov, D. A. Analysis of Interfacial Processes at the SOFC Electrodes by in-situ Raman Spectroscopy. / D. A. Agarkov, et al. // ECS Trans.
   — 2015. — Vol. 68(1). — Pp. 2093–2103.
- [31] Agarkov, D. A. Kinetics of NiO reduction and morphological changes in composite anodes of solid oxide fuel cells: estimate using Raman

scattering technique. / D. A. Agarkov, et al. // Russ. J. Electrochem.. - 2016. — Vol. 52(7). — Pp. 600–605.

- [32] Агарков, Д. А. Устройство для исследования электрохимических и оптических характеристик ТОТЭ. 165785 / Д. А. Агарков, и др. — 2016.
- [33] Rashed, A. H. Kinetics of reduction of nickel oxide with hydrogen gas in the 230-452°C range. / A. H. Rashed, Y. K. Rao // Chem Eng Comm. - 1996. - Vol. 156(1). - Pp. 1–30.
- [34] Hidayat, T. The kinetics of reduction of dense synthetic nickel oxide in H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O atmospheres. / T. Hidayat, et al. // Met. and Mat. Trans. 2009. Vol. 40B. Pp. 1-16.
- [35] De Bruijn, T.J.W. Kinetic parameters in Avrami—Erofeev type reactions from isothermal and non-isothermal experiments. / T.J.W. De Bruijn, W.A. De Jong, P.J. Van Den Berg // Thermochim. Acta. 1981. Vol. 45:3. Pp. 315–325.
- [36] Ortega, A. The problem of discerning Avrami-Erofeev kinetic models from the new controlled rate thermal analysis with constant acceleration of the transformation. / A. Ortega, L. Perez Maqueda, J.M. Criado // Thermochim. Acta. - 1995. - Vol. 254. - Pp. 147-152.
- [37] Waldbillig, D. Thermal analysis of the cyclic reduction and oxidation behaviour of SOFC anodes. / D. Waldbillig, A. Wood, D.G. Ivey // Solid State Ionics. - 2005. - Vol. 176. - Pp. 847-859.
- [38] Kong, Wei. A simple expression for the tortuosity of gas transport paths in solid oxide fuel cells' porous electrodes. / Wei Kong, et al. // Energies.
   — 2015. — Vol. 8(12). — Pp. 13953–13959.

- [39] Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO. / N. Mironova-Ulmane,
  A. Kuzmin, I. Steins et al. // Journal of Physics: Conference Series. –
  2007. Vol. 93.
- [40] New experimental methodology, setup and LabView program for accurate absolute thermoelectric power and electrical resistivity measurements between 25 and 1600 K: Application to pure copper, platinum, tungsten, and nickel at very high temperatures. / L. Abadlia, F. Gasser, K. Khalouk et al. // Rev. Sci. Instr. - 2014. - Vol. 85, p 095121,.