

УДК 544.47;544.65

ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С НЕРАЗДЕЛЕННЫМИ ЭЛЕКТРОДНЫМИ ПРОСТРАНСТВАМИ И АНОДАМИ НА ОСНОВЕ Ni И СПЛАВА Ni–Cu В МЕТАН-ВОЗДУШНОЙ СМЕСИ

© 2022 г. М. В. Юсенко^а, В. Д. Беляев^{а, с}, А. К. Демин^б, Д. И. Бронин^б, А. Н. Саланов^а, В. А. Собянин^{а, с}, П. В. Снытников^{а, *}, Д. И. Потемкин^а

^аФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

^бФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 22/ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620066 Россия

^сФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 Россия

*e-mail: pvsnyt@catalysis.ru

Поступила в редакцию 28.09.2021 г.

После доработки 04.10.2021 г.

Принята к публикации 04.10.2021 г.

Исследованы электрохимические характеристики твердооксидных топливных элементов с неразделенными электродными пространствами Ni|YSZ|LSM и Ni–Cu|YSZ|LSM, питаемых смесью метана и воздуха (мольное отношение $[CH_4]/[O_2] = 2$), в интервале температур 550–700°C. Показано, что эти устройства генерируют электрическую энергию. Добавление меди к никелю улучшает электрохимические характеристики анода. Максимальное значение удельной мощности составляет величину 17 мВт/см² при температуре 700°C и скорости потока метан-воздушной смеси 240 см³/мин.

Ключевые слова: окисление метана, твердооксидный топливный элемент, неразделенные электродные пространства, анод на основе Ni и сплава Ni–Cu

DOI: 10.31857/S0453881122010117

ВВЕДЕНИЕ

Четвертый энергопереход, который отождествляется с потреблением возобновляемых источников энергии, электрификацией, повышением энергоэффективности, комплексным применением “зеленых” технологий и декарбонизацией промышленности, подразумевает кроме всего прочего

Сокращения и обозначения: ТОТЭ – твердооксидный топливный элемент; ТОТЭ с НЭП – твердооксидный топливный элемент с неразделенным электродным пространством; LSM – керамика на основе $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$; SSC – керамика на основе $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$; YSZ – керамика на основе раствора ZrO_2 , допированного 8–10 мол. % Y_2O_3 ; GDC – керамика на основе CeO_2 , в котором церий частично заменен гадолинием $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$; LSCF – керамика на основе $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$; SYC – керамика на основе $SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$; SDC – керамика на основе $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$; BSCF – керамика на основе $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$; LAMOX – керамика на основе $La_2Mo_2O_9$; CFA – керамика на основе $Ca_2FeAl_{0.95}Mg_{0.05}O_5$; SSTF75 – керамика на основе $SrSc_{0.075}Ta_{0.025}Fe_{0.9}O_{3-\delta}$; LDM – керамика на основе $La_{1.8}Dy_{0.2}Mo_2O_9$; CGO – керамика на основе $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$; LSGM – керамика на основе $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_3$.

разработку новых подходов на стыке катализа и электрохимии, связанных с использованием водорода или синтез-газа (водородсодержащего газа). На первый план выходят технологии топливных элементов и, в частности, твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) с рабочей температурой 800–1000°C. Их привлекательность обусловлена тем, что они могут потреблять в качестве топлива непосредственно метан, при электрохимическом окислении которого когенерируется электроэнергия и тепло и образуются такие ценные продукты, как синтез-газ и углеводороды C_2 [1].

Для кардинального упрощения конструкции ТОТЭ были предложены твердооксидные топливные элементы с неразделенными электродными пространствами (ТОТЭ с НЭП) [2–7]. Конструктивно ТОТЭ с НЭП также состоит из двух электродов (катода и анода) и электролита. Отличие от традиционных ТОТЭ заключается в том, что в анодное и катодное пространства ТОТЭ с НЭП подается одинаковая по составу смесь топлива и окислителя (обычно кислород воздуха).

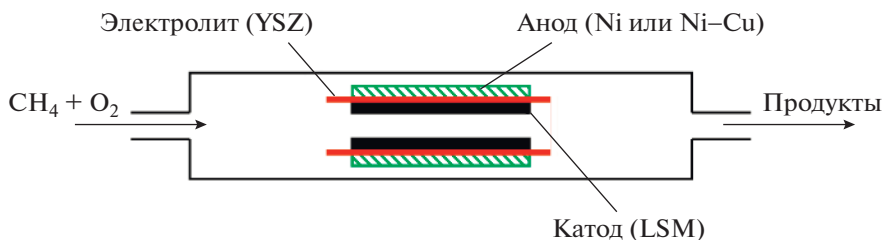


Рис. 1. Схема топливного элемента с неразделенными электродными пространствами.

Такое упрощение предъявляет специфические требования к катоду и аноду. С одной стороны, анод и катод не должны проявлять высокую каталитическую активность в отношении реакции глубокого окисления топлива, а с другой – быть высокоактивными в отношении электрохимического окисления топлива в присутствии окислителя и электрохимического восстановления окислителя в присутствии топлива [7].

Основные усилия исследователей в области ТОТЭ с НЭП были направлены на поиск новых материалов для электролита, обладающих лучшей ионной проводимостью, а также более активных электродов. Обобщенная информация представлена в обзорных работах [8, 9]. В топливном элементе на электродах образуются или потребляются газообразные реагенты и протекают процессы окисления или восстановления. Благодаря их развитой каталитически активной поверхности, контактирующей с ионопроводящим электролитом, максимально увеличивается зона электрохимической реакции, и интенсифицируются процессы массопереноса реагентов и продуктов реакции.

Электроды на основе благородных металлов (Pt, Pd) достаточно активны в отношении реакции окисления метана, но для практического применения целесообразны поиски электродов, не содержащих дорогостоящих металлов.

К настоящему времени в качестве анодных материалов для ТОТЭ с НЭП предложены композиции на основе Ni, а именно, керметы Ni–YSZ, Ni–GDC, Ni–SDC (табл. 1). Добавка материала электролита (YSZ, GDC, SDC) к электроду дает, по крайней мере, следующие положительные эффекты: увеличивается адгезия электрода с электролитом; происходит выравнивание коэффициентов линейного термического расширения электродного материала и электролита; формируется стабильная во времени пористая структура электрода; расширяется трехфазная граница “электролит–электрод–газовая фаза”. В качестве катода (табл. 1) используют различные оксидные композиции, в том числе на основе перовскитов типа манганита лантана–стронция $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ (LSM).

В настоящей работе приведены результаты исследований электрохимических характеристик ТОТЭ с НЭП с Ni- и Ni–Cu-анодами, YSZ-электролитом и LSM-катодом в метан-воздушной смеси.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были изучены две электрохимические ячейки с неразделенными электродными пространствами (ТОТЭ с НЭП). Каждый ТОТЭ с НЭП представлял собой трубку из твердого газоплотного кислородпроводящего электролита YSZ (состава $0.9ZrO_2 + 0.1Y_2O_3$). На внутреннюю поверхность трубки наносили катод из LSM. Катод готовили из пасты, содержащей смесь мелкодисперсных порошков $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (50 вес. %) и YSZ (50 вес. %). К электролиту пасту припекали на воздухе при температуре 1200°C. На внешнюю поверхность трубки наносили Ni-керамический или Ni–Cu-керамический анод. Аноды готовили из пасты, в состав которой входила смесь мелкодисперсных порошков NiO и YSZ (20–50 вес. %) или $0.5NiO-0.5CuO$ и YSZ (20–50 вес. %), припеканием при температурах 1350 и 1150°C соответственно. Восстановление анодов до Ni и сплава Ni–Cu проводили в смеси 10 об. % $H_2 + 90$ об. % He. Далее эти электроды обозначены как Ni и Ni–Cu. Схематически устройство ТОТЭ с НЭП представлено на рис. 1.

Геометрические параметры изготовленных ТОТЭ с НЭП приведены в табл. 2.

В качестве токовыводов с электродов использовали платиновую проволоку. ТОТЭ с НЭП помещали в нагреваемый электрической печкой кварцевый реактор, через который пропускали метан-воздушную смесь ($[CH_4]/[O_2] = 2$) со скоростью 120–240 см³/мин. Эксперименты проводили в проточной кинетической установке при атмосферном давлении в интервале температур 550–700°C. Состав газа на входе в реактор и на выходе из него анализировали при помощи газового хроматографа “Цвет-500” (Россия). Измерение электрических характеристик ТОТЭ с НЭП осуществляли с помощью потенциостата-гальваностата “ПИ-50-1” (Россия). За выходом систе-

Таблица 1. Характеристики топливных элементов с неразделенными электродными пространствами в смеси топливо-окислитель (кислород воздуха)

Анод	Электролит	Толщина электролита, мм	Катод	T , °C	Топливо	U_0 , мВ	J_{\max} , мА/см ²	P_{\max} , мВт/см ²	Ссылка		
Ni-YSZ	YSZ	н.д.***	Au	600 950	CH ₄	600 350	н.д.	2.36	[10]		
Ni-SDC	SDC	0.15	SSC	450 500	CH ₄ C ₂ H ₆ C ₃ H ₈ C ₂ H ₆	~150 ~900 ~900 ~900	н.д.	~0 280 230 403	[11]		
Ni-SDC	LSGM	3	SSC	700	CH ₄	920	н.д.	355	[12]		
	YSZ	0.5				920		150			
	SDC	3		<733	120						
	LSGM	3		550	C ₂ H ₆	1000		163			
	YSZ	0.5			C ₃ H ₈	972		125			
	SDC	3			C ₂ H ₅ OH	710		42			
Ni-SDC**	SDC	0.01–0.02	SSC-SDC	525	C ₃ H ₈	750	450	185	[13]		
Ni-SDC	LSGM*	1	SSC	600	C ₂ H ₆	820	350	70	[14]		
	YSZ*					920	230	50			
	SDC*					970	80	20			
Ni-SDC-Pd	SDC	0.15	SSC	550	CH ₄	>800	н.д.	644	[15]		
Ni-YSZ	YSZ	0.1	LSCF	600	C ₃ H ₈	800	>70	н.д.	[16]		
Ni-SDC				650			120				
Ni-GDC				600			>70				
Ni	YSZ	0.3	LSM	950	CH ₄	500	н.д.	н.д.	[17]		
Ni-GDC			LSM-MnO ₂			900					
Ni-GDC			LSM-MnO ₂			830				1000	204
Ni			LSM			795				н.д.	121
Ni-GDC	LSM-MnO ₂	830	161								
Ni-GDC	YSZ	1	LSM		CH ₄	830	500	102			
Ni-GDC	GDC	0.3	SSC	600	CH ₄	<800	2250	468	[18]		
NiO + GDC + LDM	LAMOX	н.д.	BSCF	675	CH ₄	800	1500	300	[19]		
Ni/CGO	CGO	н.д.	CFA + FeOx	670	CH ₄	760	40	5.5	[20]		
Ni-YSZ**	YSZ	0.010	LSM	700	CH ₄	900	590	75	[21]		
Ni-YSZ**	YSZ	0.008	LSM	700	CH ₄	1050	1700	490	[22]		
Ni-YSZ**	YSZ	0.010	LSM	700	CH ₄	1030	1340	390	[23]		
Ni-YSZ**	SDC	0.005	SSTF75	650	CH ₄	900	5400	1430	[24]		
CeO ₂ -Ni, допированный Dy и Tb	YSZ	н.д.	LSM	650	CH ₄	316	0.94	н.д.	[25]		

Примечания. T – рабочая температура; U_0 – потенциал разомкнутой цепи; J_{\max} – максимальная плотность тока; P_{\max} – максимальная удельная электрическая мощность. * Электроды на одной стороне электролита. ** Ячейка с несущим анодом. *** н.д. – нет данных.

Таблица 2. Геометрические параметры топливных элементов с неразделенными электродными пространствами

ТОТЭ с НЭП	Длина, мм	Диаметр, мм	Толщина электролита, мм	Площадь электрода, см ²
Ni YSZ LSM	70	9	0.3	4.5
Ni-Cu YSZ LSM	55	11	0.3	5.2

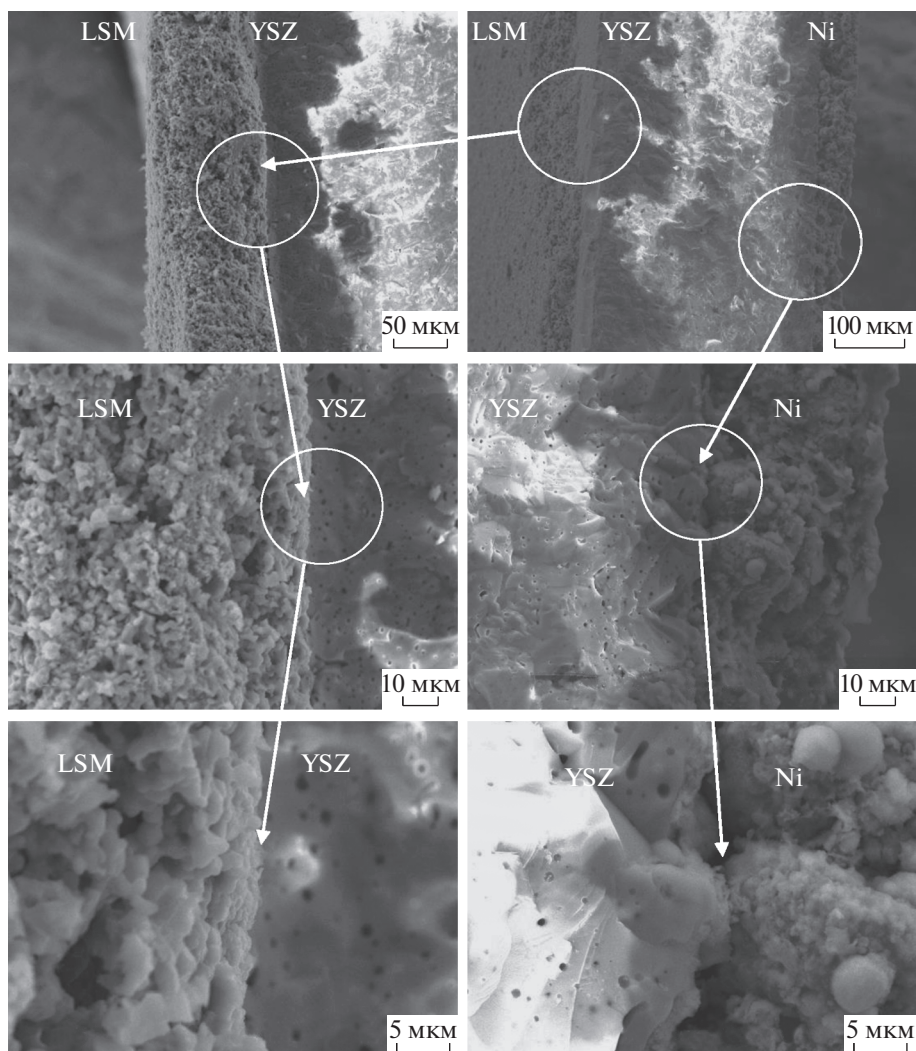


Рис. 2. Микрофотографии границ раздела электролит YSZ – LSM-катод (слева) и электролит YSZ – Ni-анод (справа).

мы на стационарное состояние следили по установлению постоянных концентраций газов на выходе из реактора и по достижению постоянных значений тока и напряжения. Обратим внимание, что во всех экспериментах конверсия метана не превышала 20%. Продуктами превращений были H_2O , CO_2 , H_2 и CO .

Исследование микрорельефа границ раздела электрод–электролит и электродов проводили после завершения экспериментов при помощи автоэмиссионного высоковакуумного растрового электронного микроскопа BS-350 (“Tesla”, Чехословакия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

TOTЭ с НЭП Ni|YSZ|LSM

На рис. 2 представлены микрофотографии границ раздела электролит YSZ – LSM-катод и электролит YSZ – Ni-анод.

Видно, что границы раздела электроды–электролит четко различимы. Пористые электроды имеют хороший контакт с электролитом. Толщина анода и катода была 40 и 110 мкм соответственно. Размер частиц, из которых состояли LSM-катод и Ni-анод, не превышал 5 мкм. Размер пор электродов был сопоставим с размером частиц.

На рис. 3 приведены зависимости напряжения и удельной электрической мощности TOTЭ-НЭП Ni|YSZ|LSM от плотности тока в метан-воздушной смеси.

Видно, что напряжение (U) линейно уменьшается с возрастанием плотности тока (J). Такой характер зависимости U от J указывает на то, что основной вклад в падение напряжения вносит омическое сопротивление электролита, которое по оценкам составляет 4.4 Ом. Удельная мощность (P) с увеличением плотности тока носит типичный характер и проходит через максимум ($J = 15 \text{ mA/cm}^2$, $P = 7.4 \text{ мВт/cm}^2$).

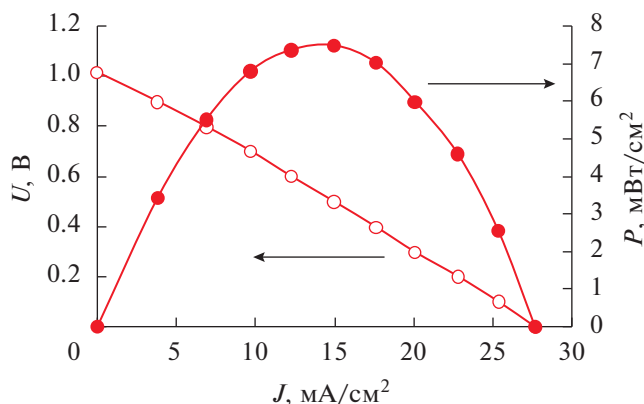


Рис. 3. Зависимости напряжения и удельной мощности ТОТЭ с НЭП Ni|YSZ|LSM от плотности тока. Скорость потока метан-воздушной смеси – 120 см³/мин; T = 600°C.

На рис. 4 показано влияние температуры на максимальную удельную мощность и концентрации O₂, H₂ и CO на выходе из реактора при работе ТОТЭ с НЭП Ni|YSZ|LSM в метан-воздушной смеси.

Видно, что с повышением температуры удельная мощность растет и достигает значения 7.4 мВт/см² при 600°C. Это связано с уменьшением поляризации электродов и образованием водорода и CO за счет протекания каталитической реакции селективного окисления метана. Действительно, из рис. 4 следует, что концентрации водорода и CO увеличиваются, а концентрация кислорода, как и ожидалось, снижается.

ТОТЭ с НЭП Ni–Cu|YSZ|LSM

Медь является хорошим электронным проводником и не зауглероживается в атмосфере метана, поскольку неактивна в отношении реакции CH₄ → C + 2H₂. Следовательно, были все основания считать, что наличие меди в составе анода на основе Ni позволило бы повысить электронную проводимость топливного электрода и свести к минимуму возможную вероятность протекания процессов зауглероживания при работе топливного элемента. Для проверки этого предположения была изучена ячейка Ni–Cu|YSZ|LSM.

На рис. 5 представлены микрофотографии Ni–Cu-анода и границ раздела электролит YSZ – LSM-катод и электролит YSZ – Ni–Cu-анод. Видно, что, как и для ТОТЭ с НЭП Ni|YSZ|LSM (рис. 2), границы раздела электроды–электролит четко различимы, а пористые электроды имеют хороший контакт с электролитом. Толщина анода составляет 50 мкм. Размер пор

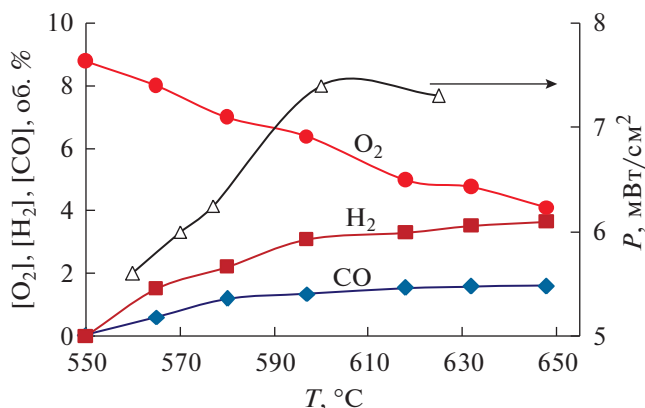


Рис. 4. Температурные зависимости максимальной удельной мощности и концентраций O₂, H₂ и CO на выходе из реактора для ТОТЭ с НЭП Ni|YSZ|LSM. Скорость потока метан-воздушной смеси – 120 см³/мин.

анода был сопоставим с размером частиц (<5 мкм). Следует отметить, Ni–Cu- и Ni-аноды имеют близкую микроструктуру.

На рис. 6 приведены зависимости напряжения и удельной электрической мощности ТОТЭ–НЭП Ni–Cu|YSZ|LSM от плотности тока в метан-воздушной смеси при двух температурах. Видно, что вольтамперные характеристики, как и в случае Ni-анода, носят линейный характер. Значения удельной мощности с увеличением плотности тока также проходят через максимум. При 620°C наибольшее значение удельной мощности равняется 13 мВт/см² при плотности тока 30 mA/cm². При повышении температуры до 700°C максимальная удельная мощность возрастает до 17 мВт/см² при плотности тока 35 mA/cm². Отметим, что эти значения удельной мощности превышали таковые для ТОТЭ с НЭП с никелевым анодом.

Наблюдаемое в присутствии меди увеличение электрохимической активности анода, очевидно, связано с расширением зоны протекания электрохимических процессов на границе электрод–электролит. Сравнивая работу ячеек Ni–Cu|YSZ|LSM и Ni|YSZ|LSM, можно сделать вывод о том, что добавка меди к никелевому аноду улучшает электрохимические характеристики ячейки.

Обратим внимание на то, что электрохимические характеристики ТОТЭ с НЭП, полученные в настоящей работе, были ниже известных из литературы (табл. 1). Такое положение дел вполне понятно и связано с большими омическими потерями и использованием неактивированных электродов.

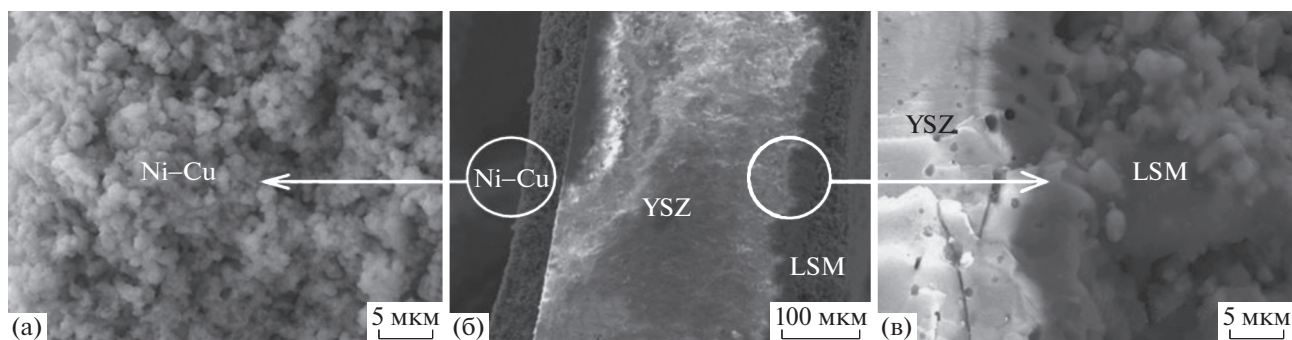


Рис. 5. Микрофотографии Ni–Cu-анода (а) и границ раздела электролит YSZ – Ni–Cu-анод (б) и электролит YSZ – LSM-катод (в).

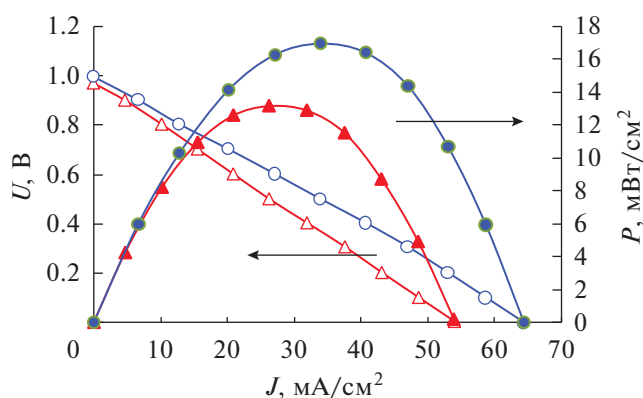


Рис. 6. Зависимости напряжения и удельной мощности ТОТЭ с НЭП Ni–Cu|YSZ|LSM от плотности тока при T = 620 (треугольники) и 700°C (круги). Скорость потока реакционной смеси – 240 см³/мин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано функционирование твердооксидных топливных элементов с неразделенными электродными пространствами с Ni- и Ni–Cu-анодами, LSM-катодом и YSZ-электролитом в метан-воздушной смеси. Показано, что эти ТОТЭ с НЭП генерируют электрическую энергию в области температур 600–700°C и мольном отношении $[CH_4]/[O_2] = 2$. Обнаружено, что Ni–Cu-анод обладает более высокой электрохимической активностью, чем Ni-анод. Оказалось, что при работе ТОТЭ с НЭП степень использования метана была низкой (<20%), поэтому оставшийся метан целесообразно вовлекать в дальнейшую переработку, например, путем сжигания с целью получения тепла или конверсии в синтез-газ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа частично поддержана из средств гранта Российского научного фонда № 21-79-30051.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Собянин В.А. // Рос. Хим. Журн. 2003. Т. 47. № 6. С. 62
2. Dyer C.K. // Nature. 1990. V. 343. P. 547.
3. Moseley P., Willians D. // Nature. 1990. V. 346. P. 23.
4. Gottesfeld S. // Nature. 1990. V. 345. P. 673.
5. Asano K., Hibino T., Iwahara H. // Denki Kagaku. 1996. V. 64. P. 649.
6. Demin A.K., Gulbis F.Ya. // Solid State Ionics. 2000. V. 135. P. 451.
7. Riess I. Van der Put P.S., Schonman J. // Solid State Ionics. 1995. V. 82. P. 1.
8. Yano M., Tomita A., Sano M., Hibino T. // Solid State Ionics. 2007. V. 177. P. 3351.
9. Kuhn M., Napporn T.W. // Energies. 2010. V. 3. P. 57.
10. Hibino T., Iwahara H. // Chem. Lett. 1993. P. 1131.
11. Hibino T., Hashimoto A., Inoue T., Tokuno J.-I., Yoshida S.-I., Sano M. // Science. 2000. V. 288. P. 2031.
12. Hibino T., Hashimoto A., Inoue T., Tokuno J.-I., Yoshida S.-I., Sano M. // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. № 8. P. 2888.
13. Shao Z., Kwak Ch., Haile S.M. // Solid State Ionics. 2004. V. 175. P. 39.
14. Hibino T., Hashimoto A., Suzuki M., Yano M., Yoshida S.-I., Sano M. // J. Electrochem. Soc. 2002. V. 149. № 2. P. A195.
15. Hibino T., Hashimoto A., Yano M., Suzuki M., Yoshida S.-I., Sano M. // J. Electrochem. Soc. 2002. V. 149. № 2. P. A133.
16. Jasinski P., Suzuki T., Dogan F., Anderson H.U. // Solid state Ionics. 2004. V. 175. P. 35.
17. Hibino T., Wang S., Kakimoto S., Sano M. // Solid State Ionics. 2000. V. 127. P. 89.
18. Buergler B.E., Siegrist M.E., Gauckler L.J. // Solid State Ionics. 2005. V. 176. P. 1717.
19. Le M.-V., Tsai D.-Sh., Nguyen T.-A. // Ceramics International. 2018. V. 44. P. 1726.

20. Bedon A., Viricelle J. P., Rieu M., Mascotto S., Glisenti A. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. P. 14735.
21. Tian Y., Lu Zh., Wang Zh., Wei B., Guo X., Wu P. // *J. Solid State Electrochem.* 2019. V. 23. P. 1651.
22. Tian Y., Lu Zh., Wang Zh., Wei B., Nie Zh., Zhai A. // *Ionics*. 2019. V. 25. P. 1281.
23. Tian Y., Wu P., Zhang X., Guo X., Ding L. // *Ionics*. 2020. V. 26. P. 6217.
24. Zhang Y. // *ACS Appl. Energy Mater.* 2018. V. 1. P. 1337.
25. Catalano M., Taurino A., Zhu J., Crozier P.A., Dalzilio S., Amati M., Gregoratti L., Bozzini B., Mele C. // *J. Solid State Electrochem.* 2018. V. 22. P. 3761.

Performance of Single-Chamber Solid Oxide Fuel Cells with Anodes Based on Ni and Ni–Cu Alloy, Fed by Methane–Air Mixture

M. V. Yusenko¹, V. D. Belyaev^{1, 3}, A. K. Demin², D. I. Bronin², A. N. Salanov¹, V. A. Sobyenin^{1, 3}, P. V. Snytnikov^{1, *}, and D. I. Potemkin¹

¹*Borekov Institute of Catalysis, Siberian Branch of Russian Academy of Science, pr. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

²*Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch of Russian Academy of Science, st. S. Kovalevskoy, 22/st. Akademicheskaya, 20, Ekaterinburg, 620066 Russia*

³*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, st. Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630128 Russia*

*e-mail: pvsnyt@catalysis.ru

The electrochemical characteristics of Ni|YSZ|LSM and Ni–Cu|YSZ|LSM single-chamber solid oxide fuel cells fed by a mixture of methane and air (molar ratio $[\text{CH}_4]/[\text{O}_2] = 2$) were studied in the temperature range 550–700°C. In experiments, the fuel cells generated electric power. The addition of copper to nickel improved the electrochemical characteristics of anode. The maximum value of the specific power was 17 mW/cm² at a temperature of 700°C and a flow rate of the methane-air mixture of 240 cm³/min.

Keywords: methane oxidation, solid oxide fuel cells, single chamber, Ni and Ni–Cu alloy based anodes