

Аннотация

Кинетика электрохимических реакций в твердооксидных топливных элементах при низкой утилизации реагентов

Данная работа посвящена изготовлению и исследованию электрохимических характеристик твердооксидных топливных элементов, работающих в условиях низкой утилизации реагентов. Были проведены испытания в различных режимах, а также проведены ресурсные испытания в условиях избыточной подачи топлива и окислителя. Сравнительный анализ импедансных спектров и вольт амперных характеристик позволил оценить влияние режима работы на электрохимические характеристики ТОТЭ

Оглавление

Аннотация.....	1
Оглавление	1
Введение.....	2
Глава 1 Обзор литературы.....	4
1.1 Топливные элементы и их классификация	4
1.2 Твердооксидные топливные элементы.	5
1.3 Принцип работы ТОТЭ.	6
1.4 Открытый/замкнутый цикл работы ТОТЭ	8
1.5 Постановка задачи	11
Глава 2 Образец и установка.....	12
2.1 Изготовление образца.....	12
2.2 Измерительная установка.	14
Глава 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА	16
3.1 Первичное исследование образца.....	16
3.2 Проверка герметичности экспериментальной сборки	17
3.3 Электрохимические характеристики в режиме открытого цикла работы ТОТЭ.....	19
3.4 Влияние на электрохимические характеристики перехода к ВНЭУ режиму работы ТОТЭ	21
3.5 Стабильность электрохимических характеристик ТОТЭ во ВНЭУ режиме	25
Список использованных источников.....	31

Введение

Сегодня для источников питания важна автономность и эффективность, таким требованиям соответствуют твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). ТОТЭ — это электрохимическая ячейка, генерирующая электроэнергию с помощью электрохимической реакции между подаваемым топливом и окислителем. Особенность ТОТЭ: эффективность, вариативность топлива (водород, углеводороды, спирты и т.д.), экологичность (продукты электрохимической реакции - углекислый газ и вода) и широкий диапазон рабочих мощностей.

ТОТЭ могут работать без дополнительных систем подготовки топлива, что дает широкие возможности их использования. Однако использование ТОТЭ ограничено средой, в которой происходит эксплуатация, оно полностью зависит от воздуха. Для использования вне воздушной окислитель нельзя взять извне, поэтому использование воздуха как окислителя становится нецелесообразно из-за низкого содержания кислорода в воздухе. Одним из очевидных замен воздуха является чистый кислород. Использование чистого кислорода может увеличить выходную мощность и КПД, но главная проблема использования чистого O_2 - его агрессивность как окислителя, это может сильно ускорить деградацию ТОТЭ и уменьшить его срок службы. В рамках данной работы исследуется возможность и целесообразность режима работы на чистом кислороде с замкнутым топливным контуром.

Глава 1

Обзор литературы

1.1 Топливные элементы и их классификация

Топливный элемент (ТЭ) - устройство, использующее электрохимическую реакцию для получения электрического тока. Первые ТЭ, созданные Уильямом Гровом в 1838-1839 г. [10, 12] и Фридрихом Шёнбайнем в 1839г. [11] работали на растворенных в воде водороде и кислороде. Вильгельм Освальд внес основной вклад в построение электрохимии как теоретической науки [13].

Их можно разделить по типам электрохимических реакций, а именно по используемым реагентам. Как топливо можно использовать водород, метанол, метан, угарный газ и другие органические вещества, а также некоторые неорганические вещества такие как сероводород или гидразин. В качестве окислителя можно использовать чистый кислород, воздух, перекись водорода или хлор. [1, с. 2423; 9].

Так же топливные элементы можно классифицировать по рабочей температуре:

1. Низкотемпературные (до 150°C) – это топливные элементы в основном с протон-проводящей (H^+) мембраной или пористой матрицей пропитанной водным раствором щелочи (OH^-), например, большинство щелочных ТЭ.
2. Среднетемпературные (150°C – 250°C) – это ТЭ, использующие электролит на основе соединений фосфорной кислоты (H^+), а также щелочные ТЭ типа Васон.
3. Высокотемпературные (более 600°C) - расплавкарбонатные (CO_3^{2-}) ТЭ, которые работают в диапазоне 600-700°C, а также твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), на основе анион-проводящих (O^{2-}) мембран. [2, с. 13; 9]

В последние годы также появляются ТЭ, успешно работающие в диапазоне 250-600°C, так что это разделение по величине рабочей температуры не окончательное.

1.2 Твердооксидные топливные элементы.

ТОТЭ состоят множества слоев, но их можно разделить на 3 основных группы. На примере ТОТЭ можно выделить следующие группы:

- 1) Катодные слои, на которых происходит разложение кислорода на ионы.
- 2) Электролитные слои – транспортные слои. Обеспечивают перемещение ионов кислорода из кислородной камеры в топливную.
- 3) Анодные слои, на которых происходит электрохимическая реакция окисления топлива ионами кислорода.

На современных ТОТЭ каждый вид слоев насчитывает минимум по 2 слоя. Так, катодный слой состоит из трех: функционального, токосъемного и контактного.

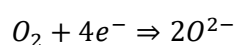
- Функциональный слой должен уменьшать сопротивление реакции восстановления кислорода до ионов O^{2-} , поэтому он должен обладать развитой поверхностью.
- Токосъемный слой должен не только уменьшать сопротивление электрода, но и обеспечивать подвод газа к функциональному слою. Поэтому этот слой изготавливают из более крупного порошка для большей пористости.
- Контактный слой нужен для разделения электролита и катода, для улучшенного электрического контакта.

Анод состоит из функционального и токосъемного. Они обычно состоят из композита никеля и анионного проводника. Реакция на аноде происходит на трехфазной границе «NiO - анионный проводник - газ», поэтому

стараяются уменьшить размер кристаллов ($d < 1\mu\text{m}$) в функциональном слое анода. [4, с. 5]

1.3 Принцип работы ТОТЭ.

На рисунке 1 приводится схематическое изображение поперечного сечения топливного элемента, иллюстрирующее принцип работы ТОТЭ. Молекулы газообразного кислорода на катоде ТОТЭ восстанавливаются до ионов O^{2-} . Имеет место реакция



Электролит, катодные и анодные слои проницаемы для ионов кислорода.

Под действием градиента химического потенциала кислорода, создаваемого подаваемыми на анод и катод топливом и окислителем, происходит миграция ионов O^{2-} . На анодном электроде ТОТЭ происходит реакция окисления топлива кислородом с высвобождением электронов.

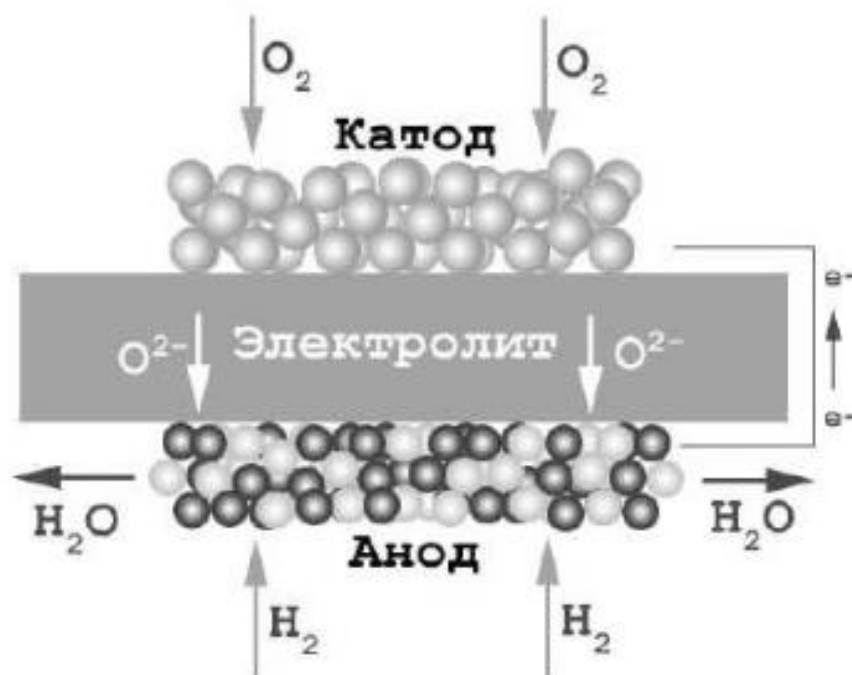
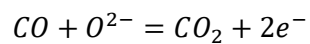
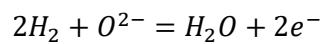


Рис. 1 Принцип работы ТОТЭ.

Основные компоненты большинства топливных смесей для ТОТЭ – это водород и углекислота. Их окисление на аноде ТОТЭ протекает по следующим реакциям:



[1, 2424]

1.4 Открытый/замкнутый цикл работы ТОТЭ

ТОТЭ – электрохимических генератор, использующий химическую энергию окисления топлива для выработки электроэнергии. Подавляющее большинство разрабатываемых энергоустановок на ТОТЭ работает в открытом цикле с однократным проходом топливной и окислительной газовых смесей через зону реактора. На рисунке 2 представлена схема работы энергетической установки на ТОТЭ, реализующая открытый цикл работы.

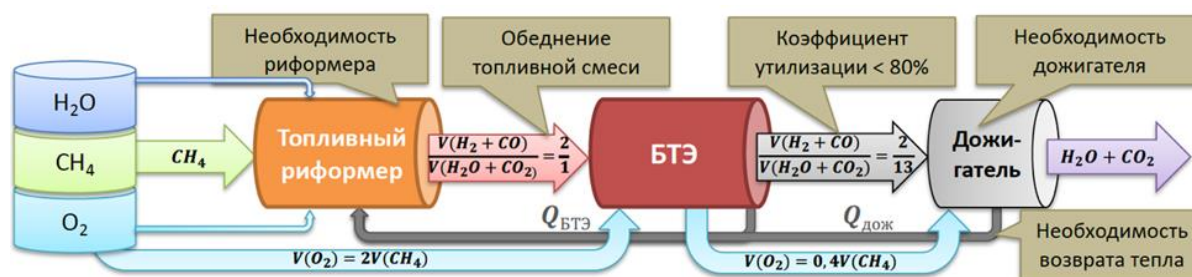


Рис. 2 Схема энергетической установки на ТОТЭ, работающей по открытому циклу.

Стоит отметить, что открытый цикл работы ТОТЭ требует использования дополнительных модулей и систем, обеспечивающих работу энергоустановки и усложняющих ее конструкцию. При работе на топливах, отличных от смеси водорода и СО, твердооксидные топливные элементы требуют предварительной их подготовки, заключающейся в полной или частичной конверсии в смесь H_2 и СО. В результате риформинга топливная смесь обедняется за счет разбавления такими газами, как H_2O , CO_2 , N_2 .

Кроме того, при однократном проходе топлива через зону реактора невозможно обеспечить его полное использование. В рабочих установках на ТОТЭ коэффициент утилизации топлива не превышает 0,8. Для дожига

топливной смеси в состав энергоустановки на ТОТЭ входит также дожигатель.

С целью повышения полного КПД энергоустановки на ТОТЭ, работающей по открытому циклу, тепло, образующееся в процессе работы батареи и дожигателя, используется для донагрева блока риформинга и входящих потоков реагентов. Для этой цели ЭУ на ТОТЭ оснащается сложной автоматизированной системой менеджмента тепла.

Таким образом, для ТОТЭ, работающих с открытым циклом, характерны потери КПД, в основном обусловленные тремя факторами:

- 1) Обеднение топливной смеси в результате конверсии метана (частичное окисление метана, паровой, углекислотный или автотермический риформинг);
- 2) Неполная утилизация топлива (не выше 80%);
- 3) Потери тепловой энергии при нагреве окислительной и топливной смесей.

По этой причине, максимальный электрический КПД с открытым циклом не может превышать 55%. [6, с. 2]

С помощью создания замкнутого цикла с регенерацией топливной смеси можно уменьшить влияние этих 3 основных факторов на КПД энергоустановки на ТОТЭ. На рисунке 3 представлена схема работы энергетической установки на ТОТЭ, реализующая замкнутый цикл работы.

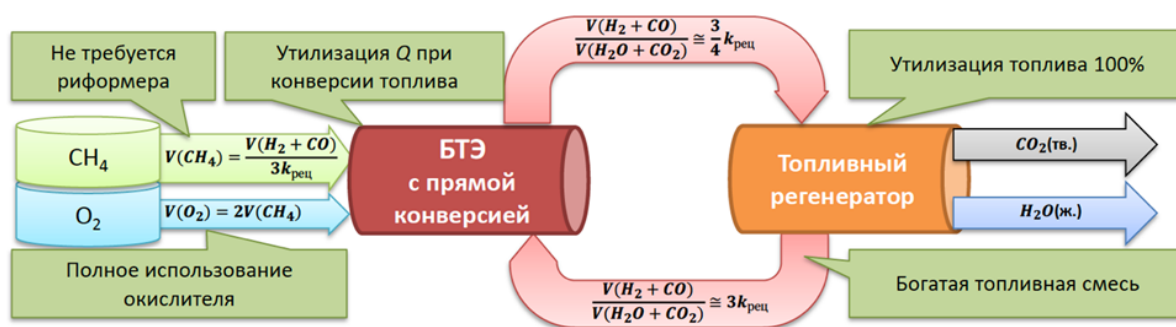


Рис. 3 Схема энергетической установки на ТОТЭ, работающей по замкнутому циклу.

В ТОТЭ, работающем по замкнутому циклу, полная утилизация топлива достигает 100%, поскольку за пределы топливного цикла выводятся только продукты окисления топлива. Таким образом, в блоке дожигания топлива необходимости нет. [7]

Поскольку топливная смесь на каждом цикле обновляется не более чем на 20%, конструкция ЭУ на ТОТЭ замкнутого цикла не требует блока риформинга топлива. При этом, реакция конверсии углеводородов протекает непосредственно в блоке ТОТЭ (прямая конверсия), утилизируя образующиеся в процессе работы ТОТЭ воду и избыточное тепло.

По причине отсутствия разделения блоков выделения (БТЭ, дожигатель) и поглощения тепла (риформер), при работе ЭУ в замкнутом цикле система менеджмента тепла упрощается и сводится исключительно к нагреву входящего потока реагентов исходящим.

Как показано на рисунка 4, электрический КПД ТОТЭ, работающего в замкнутом цикле, монотонно растет с увеличением коэффициентом рецикла ($k_{\text{реци}}$ — величина обратная коэффициенту утилизации топлива) до величин выше 85%. Ограничивающим фактором для роста КПД являются потери тепла, возвращаемого в блок БТЭ.

Сиреневыми полями разной интенсивности показаны области ограничения

работы ВНЭУ с замкнутым топливным циклом в зависимости от тепловых потерь в системе.

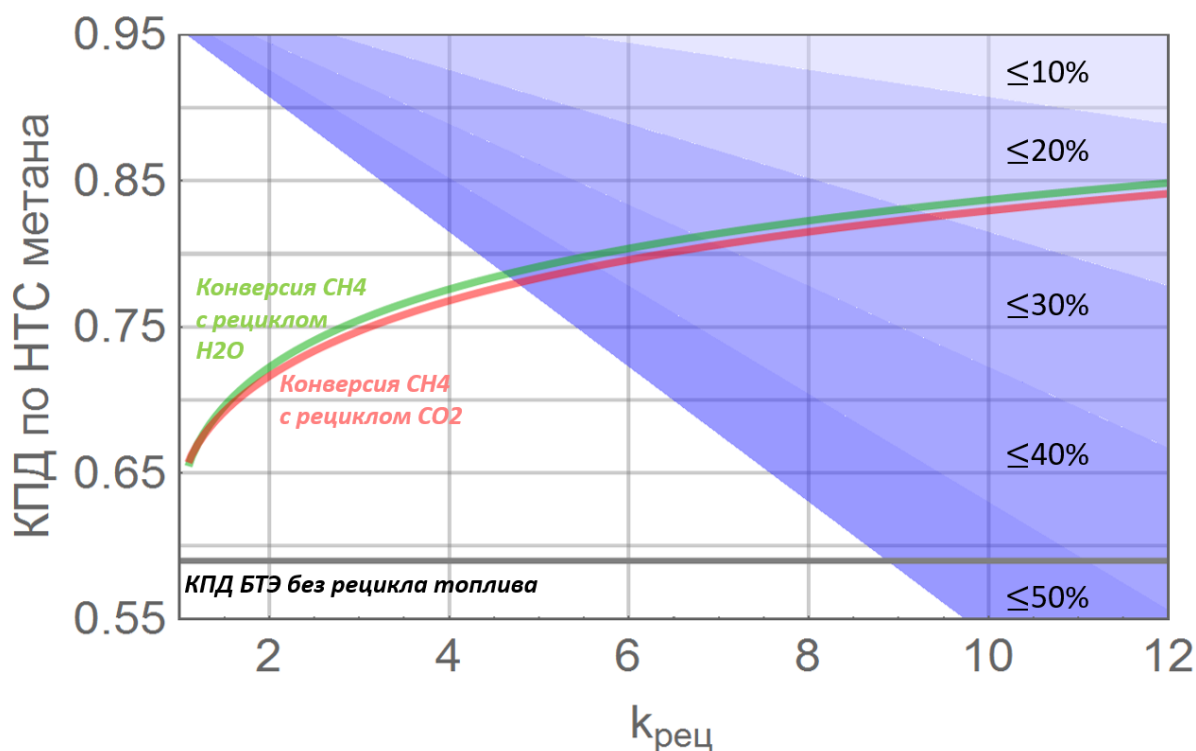


Рис. 4 Эффективность работы энергоустановки на ТОТЭ, реализующей замкнутый цикл по топливу (метан)

1.5 Постановка задачи

Целью данной работы было подробно исследовать электрохимические характеристики ТОТЭ электролит-поддерживаемой конструкции, работающего в режиме воздушно-независимой энергоустановки.

Для достижения данной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Изготовить серию образцов ТОТЭ электролит-поддерживаемой конструкции размером 50x50 мм и экспериментальную сборку на их основе.

2. Провести подробное исследование электрохимических характеристик изготовленных ТОТЭ в режиме характерном для энергоустановок, работающих в открытом цикле (воздух в качестве окислителя, высокая утилизация топлива).
3. Исследовать влияние на электрохимические характеристики перехода к работе в режимах характерных для ТОТЭ с замкнутым топливным циклом (кислород в качестве окислителя, низкая утилизация топлива).
4. Исследовать стабильность электрохимических характеристик при работе в режимах характерных для ТОТЭ с замкнутым топливным циклом (кислород в качестве окислителя, низкая утилизация топлива)

Глава 2

Образец и установка

2.1 Изготовление образца.

В качестве основы для ТОТЭ электролит-поддерживаемой конструкции была использована подложка несущего электролита размерами 100x100 мм и толщиной 150 мкм, изготовленная из керамики на основе оксида циркония.

Электролитовая трехслойная подложка, состоящая из 2 слоев 6SYZ и слоя 10 Sc1YSZ между ними, размером 100x100 мм была разрезана на лазере на 4 части по 50x50 мм с закругленными углами (радиус скругления 5 мм). На подготовленные подложки методом трафаретной печати нанесли анодные и катодные электроды.

Само нанесение происходило в условиях чистого помещения на аппарате EKRA Screen Printing E2.

Принцип метода трафаретной печати и основные элементы представлены на рисунке 5:

- 1) Трафаретная сетка;
- 2) Электродная паста;
- 3) Ракель;
- 4) Закрытая фотоэмульсией область трафарета;
- 5) Открытая область трафарета
- 6) Напечатанный электродный слой;
- 7) Несущая подложка;
- 8) Вакуумный стол.

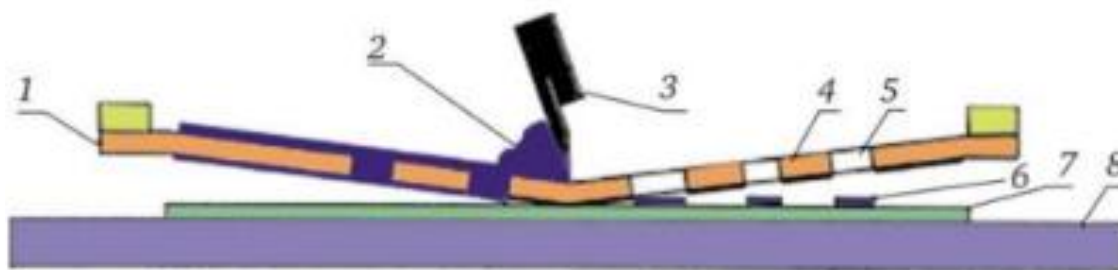


Рис. 5 Схематическое изображение нанесения методом трафаретной печати

Электродные слои наносились методом трафаретной печати с последующей сушкой (5 минут (комнатная температура), в сушильном шкафу 10 минут ($t=100^{\circ}\text{C}$)) в следующей последовательности.

На обе стороны несущей подложки нанесли пасту GDC с последующей сушкой (при комнате 5 минут и в сушильном шкафу 10 минут ($t=100^{\circ}\text{C}$)).

На анодную сторону нанесли 1 слой пасты состава NiO/GDC , взятые в соотношении 50/50 % массы с добавлением 3% $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$, затем 1 слой пасты $\text{NiO}/10\text{Sc}1\text{CeSZ}$ (60/40 + 3% $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$), последним был нанесен слой NiO .

На катодную сторону нанесли 2 слоя пасты GDC/LSM (60/40), затем 2 слоя пасты LSM.

Первые нанесенные слои из GDC нужны для разделения анода/электролита/катода и для улучшения адгезии электродных слоев к несущей подложке.

Следующие по близости к электролиту слои – функциональные (NiO/GDC и LSM/GDC), они отвечают за протекание реакций образования ионов кислорода и окисления топлива на катоде и аноде, соответственно. На поверхность функциональных слоев наносятся токосъемные слои (NiO/10SC1CeSZ и LSM на анод и катод, соответственно), они обладают высокой пористостью и высокой электронной проводимостью. В их задачу входит обеспечение зоны реакции газообразными реагентами и подвод к ней электронного тока. Крайний анодный слой, состоящий из чистого оксида никеля, выполняет роль контактного, обеспечивая надежный электрический контакт анода ТОТЭ с токосъемным металлическим элементом экспериментальной сборки.

2.2 Измерительная установка.

В данной работе был использован газо-температурный стенд, позволяющий проводить испытания малоразмерных (до 20 штук) сборок топливных элементов размером 50x50 мм. Отличительной особенностью использованного стенда является возможность испытания экспериментальных сборок ТОТЭ с высокой герметичностью газовых пространств, что особенно важно при проведении исследований образцов, работающих в режимах, приближенных к работе ВНЭУ на ТОТЭ.

На рисунке 6 представлена фотография экспериментальной установки.

В состав стенда входит три основные части: горячая зона, газораспределительный стенд и измерительная часть.

Горячая зона необходима для контроля рабочей температуры и состоит из управляемой печи, внутрь которой помещается сборка с исследуемым образцом.

Газораспределительный стенд – система из труб и газовых кранов с возможностью контролируемо менять потоки реагентов с помощью регуляторов расхода газа в диапазоне от 20нмл/мин до 1000нмл/мин для H_2 и N_2 и от 10нмл/мин до 500нмл/мин для O_2 .

Для исследования электрохимических характеристик использовалось следующее оборудование:

- Гальваностат/потенциостат с модулем измерения импеданса SmartStat P250 (Россия)
- Мультиканальный мультиметр Keithly MD6500



Рис. 6 – Фотография исследовательского стенда, включающего горячую зону и системы газораспределения и исследования электрохимических характеристик.

Глава 3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

3.1 Первичное исследование образца

Исследование характеристик топливного элемента во ВНЭУ режиме по причине низких коэффициентов утилизации топлива и высокого парциального давления кислорода требует особого внимания к герметичности газовых пространств экспериментальной сборки. На рисунке 7 представлено семейство вольтамперных характеристик, полученных для аналогичного исследуемому в данной работе образца на экспериментальном стенде с компрессионной герметизацией газовых пространств. В качестве окислителя была использована смесь $O_2/N_2=50/50$, подаваемая со скоростью 25 нмл/мин/см², а в качестве топлива – чистый водород. Как можно видеть из рисунка, не смотря на то, что состав топлива и окислителя не меняется, существенную зависимость от скорости подачи водорода показывают не только наклон вольт-амперных кривых, характеризующий внутреннее сопротивление образца, но и значение напряжения разомкнутой цепи (НРЦ), которое определяется из уравнения Нернста

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_a(H_2) \sqrt{P_k(O_2)}}{P_a(H_2O)} \right)$$

где E_0 — стандартный электродный потенциал (В), F — постоянная Фарадея, $P_a(H_2)$ — давление водорода в анодной камере (Па), $P_k(O_2)$ — давление кислорода в катодной камере, $P_a(H_2O)$ — давление паров воды в анодной камере.

Таким образом, можно видеть, что при изменении скорости подачи водорода с 6.25 до 100 нмл/мин величина НРЦ меняется более чем на

50 мВ, что свидетельствует о недостаточной герметизации катодного и анодного пространств с помощью компрессионных прокладок.

Проведенные измерения свидетельствуют о наличии межкамерной течи объемом около 0,5 нмл/мин/см².

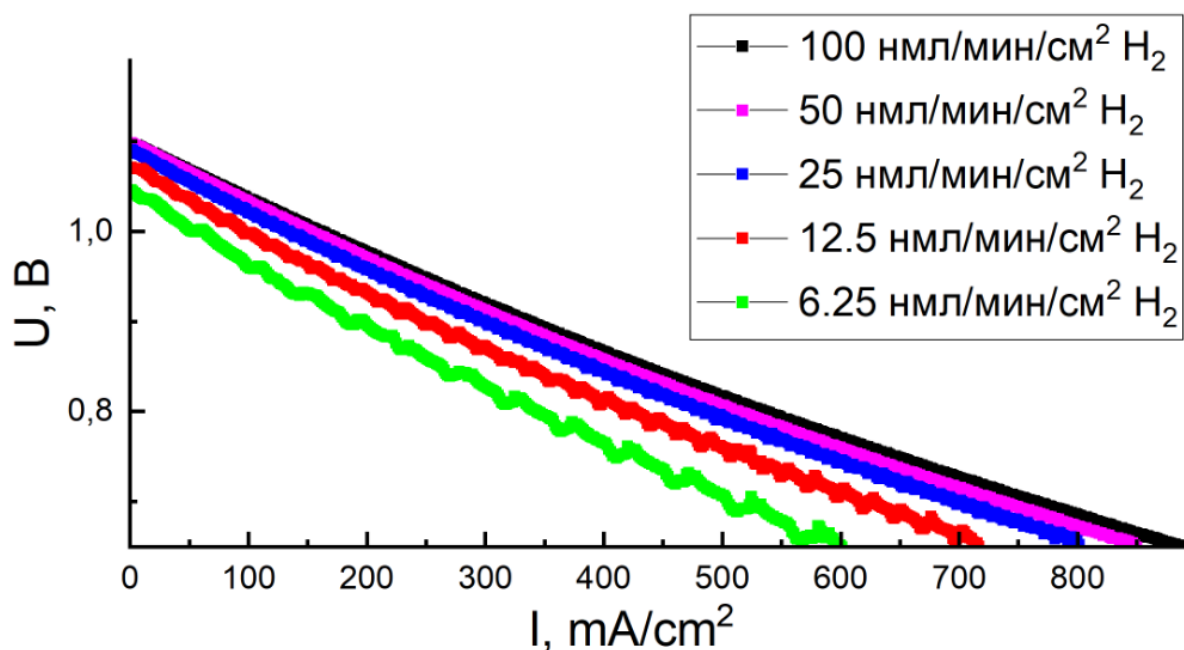


Рис. 7 – Вольтамперных характеристик, полученных при различной скорости подачи водорода на экспериментальном стенде с компрессионной герметизацией газовых пространств.

С целью снижения влияния негерметичности электродных пространств измерения электрохимических характеристик образца проводились с использованием экспериментальной ячейке, герметизируемой прокладками на основе герметизирующего стекла.

3.2 Проверка герметичности экспериментальной сборки

Изготовленная сборка была проверена на герметичность в серии измерений напряжения разомкнутой цепи в зависимости от скорости подачи водорода в анодную камеру сборки (1000-20 нмл/мин), при этом, в

катодную камеру подавался чистый кислород с постоянной скоростью 500 нмл/мин.

В случае, когда объем течи небольшой и она слабо зависит от перепада абсолютного давления в электродных камерах, натекание кислорода в анодную камеру ТОТЭ можно считать постоянным. В таком случае для влажности топливной смеси κ можно записать:

$$\kappa = \frac{V(H_2O)}{V(H_2) + V(H_2O)} = \frac{V(H_2O)_0 + 2V(O_2)}{V(H_2)_0 + V(H_2O)_0} \cong \kappa_0 + \frac{2V(O_2)}{V(H_2)_0}$$

, где $\kappa_0 = \frac{V(H_2O)}{V(H_2) + V(H_2O)}$ влажность входящей топливной смеси, а $V(O_2)$ – скорость натекания кислорода в анодную камеру.

На рисунке 8 приводятся зависимости измеренных значений напряжения разомкнутой цепи (красные точки) и рассчитанных с помощью уравнения Нернста значений влажности (черные символы) топливной смеси в зависимости от обратной скорости подачи водорода.

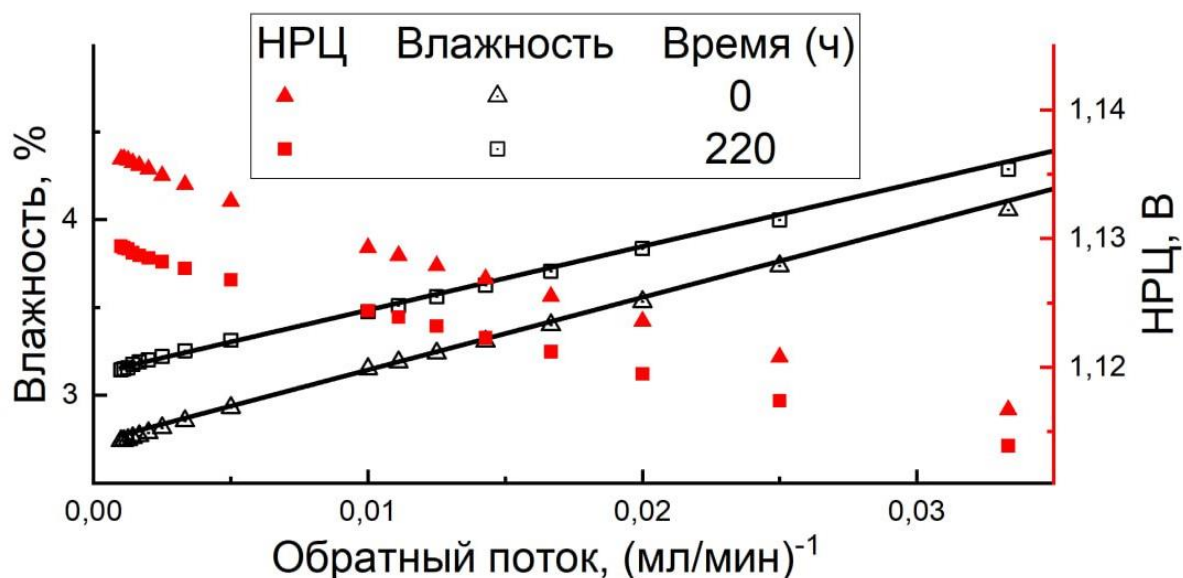


Рис. 8 – Напряжение разомкнутой цепи (красные точки) и влажность (черные символы) топливной смеси в зависимости от обратной скорости подачи водорода.

Как легко видеть, зависимость влажности топливной смеси от обратной скорости подачи водорода имеет характер близкий к линейному, что подтверждает гипотезу о малости течи и позволяет определить, как влажность входящей топливной смеси, так и скорость утечки кислорода. Таким образом, влажность входящей топливной смеси лежит в области 3%, что отвечает давлению насыщенного пара воды при комнатной температуре. Скорость натекания кислорода в анодную камеру составила 0,47 нмл/мин на весь образец или в пересчете на квадратный сантиметр активной площади электродов – менее $6 \cdot 10^{-3}$ нмл/мин/см².

Стоит также отметить, что проверка герметичности экспериментальной сборки периодически проводилась в течение всей серии экспериментов (на рисунке 8 перед началом измерений – треугольники, через 220 часов после начала измерений – квадраты). Вариации входящей влажности топливной смеси отвечают изменению величины комнатной температуре в диапазоне 23-27 °С, в то время как наклон зависимости влажности от обратного потока водорода, определяющий степень негерметичности сборки, остается, в рамках экспериментальной погрешности, постоянным во время всего эксперимента.

3.3 Электрохимические характеристики в режиме открытого цикла работы ТОТЭ

Как отмечалось выше, работа ТОТЭ в режиме открытого цикла подразумевает использование воздуха в качестве окислителя и высокий процент утилизации топливной смеси.

На рисунке 9 представлены вольтамперная и мощностная характеристики изготовленного ТОТЭ, полученные при 850 °С с использованием искусственного воздуха в качестве окислителя и увлажненного (3%) водорода в качестве топлива. Скорость подачи водорода составляла 6,25 нмл/мин/см².

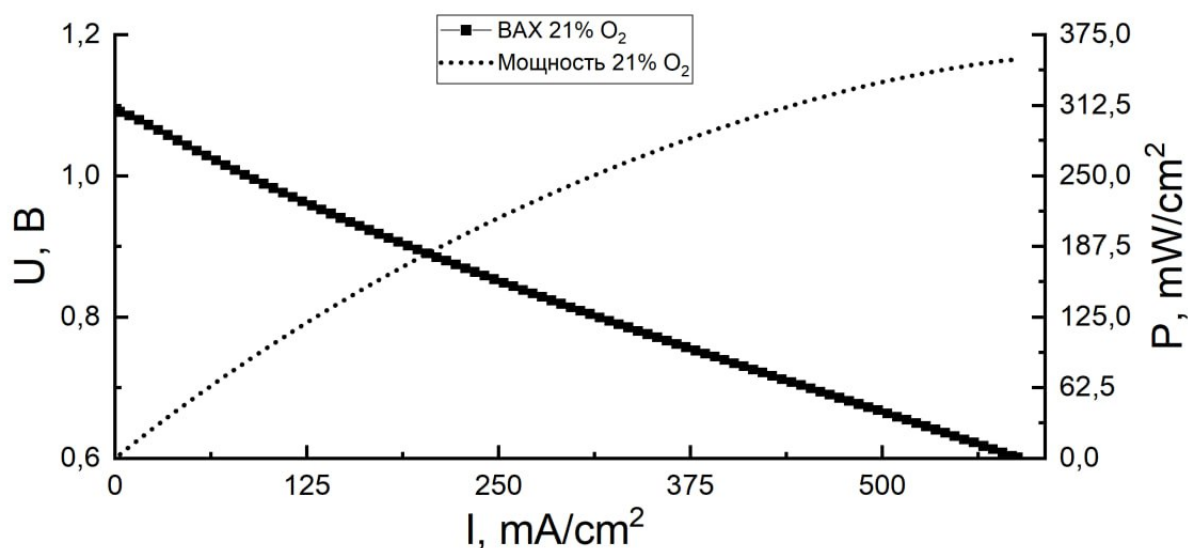


Рис. 9 – Вольтамперная и мощностная характеристики изготовленного ТОТЭ, полученные при 850 °С, окислитель – искусственный воздух, топливо – увлажненный (3%) водород.

Вольтамперная характеристика демонстрирует некоторое отклонение от линейного хода, особенно в области малых токов, что свидетельствует о наличии активационных процессов в структуре внутреннего сопротивления образца. Максимальная снимаемая мощность достигает 350 мВт/см² при 0,6 В, что свидетельствует о высоком качестве изготовленного образца. Максимальная плотность тока составила 580 мА/см², что отвечает 65% утилизированного топлива.

Исследование импедансного спектра образца (рисунок 10) показывает, что омические потери составляют около 15 мОм и не зависят от величины приложенного тока нагрузки, что свидетельствует о высоком качестве внутренних интерфейсов изготовленной керамической структуры.

Как отмечалось выше, при приложении тока нагрузки наблюдается активация электродов исследуемого ТОТЭ, что выражается в уменьшении

как среднечастотной (100 Гц – 10 кГц – вклад электродных процессов), так и низкочастотной (<10 Гц – вклад диффузионных процессов) областей поляризационной части импедансного спектра.

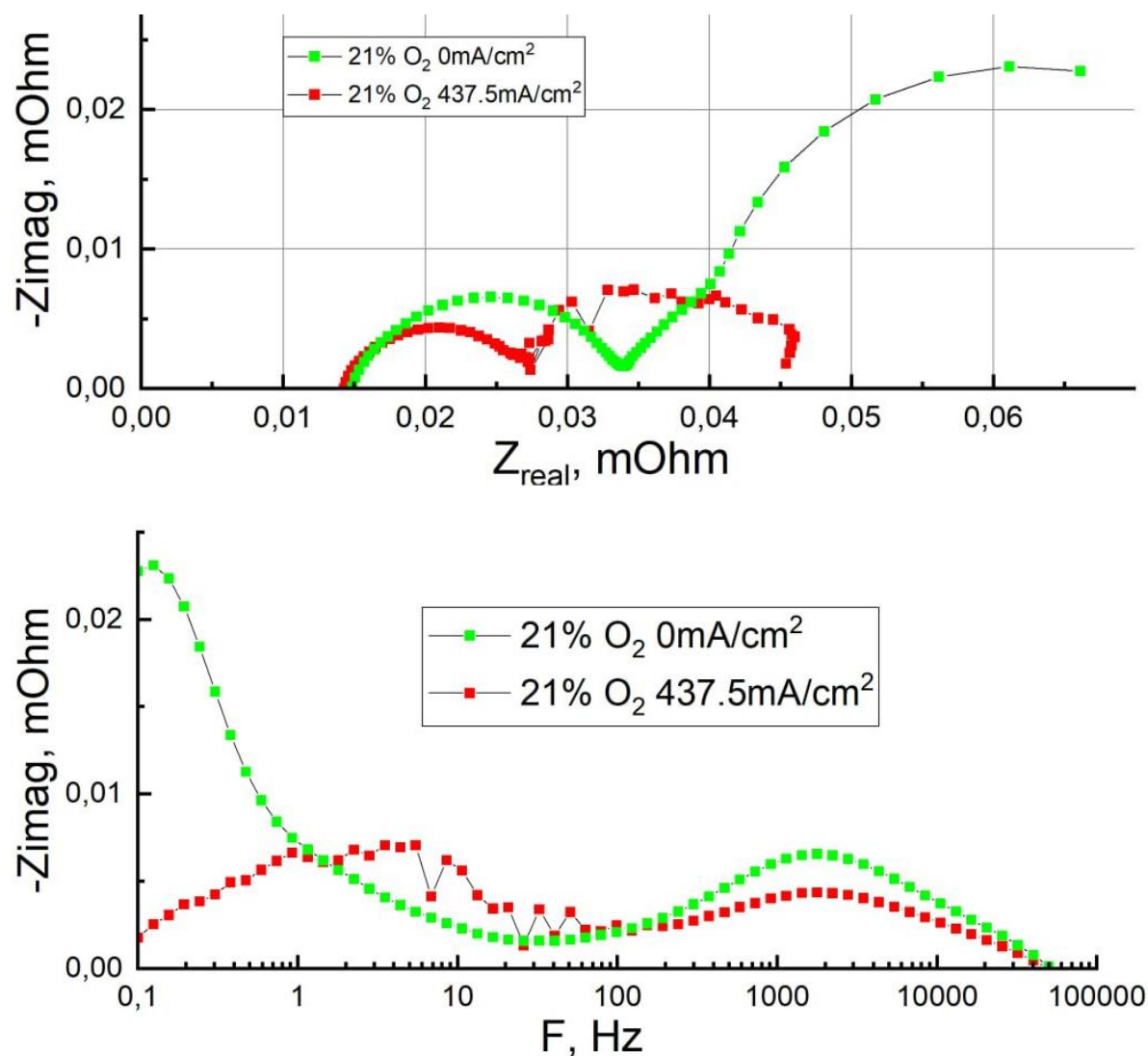


Рис. 10 – Годограф (А) и частотная зависимость мнимой части (Б) импедансного спектра образца ТОТЭ, измеренные в открытом цикле работы.

3.4 Влияние на электрохимические характеристики перехода к ВНЭУ режиму работы ТОТЭ

На рисунке 11 приводится серия вольтамперных характеристик, измеренных при различной концентрации кислорода в окислительной смеси: 21, 50 и 100%, соответственно. Окислитель подавался со скоростью 12,5 нмл/мин/см². Поток (12,5 нмл/мин/см²) и состав (увлажненный водород) топлива не менялись.

Увеличение парциального давления кислорода, ожидаемо, приводит к росту величины НРЦ, при этом наклон ВАХ тоже меняется. Как видно из рисунка 11, обогащение окислительной смеси приводит к заметному снижению дифференциального сопротивления образца.

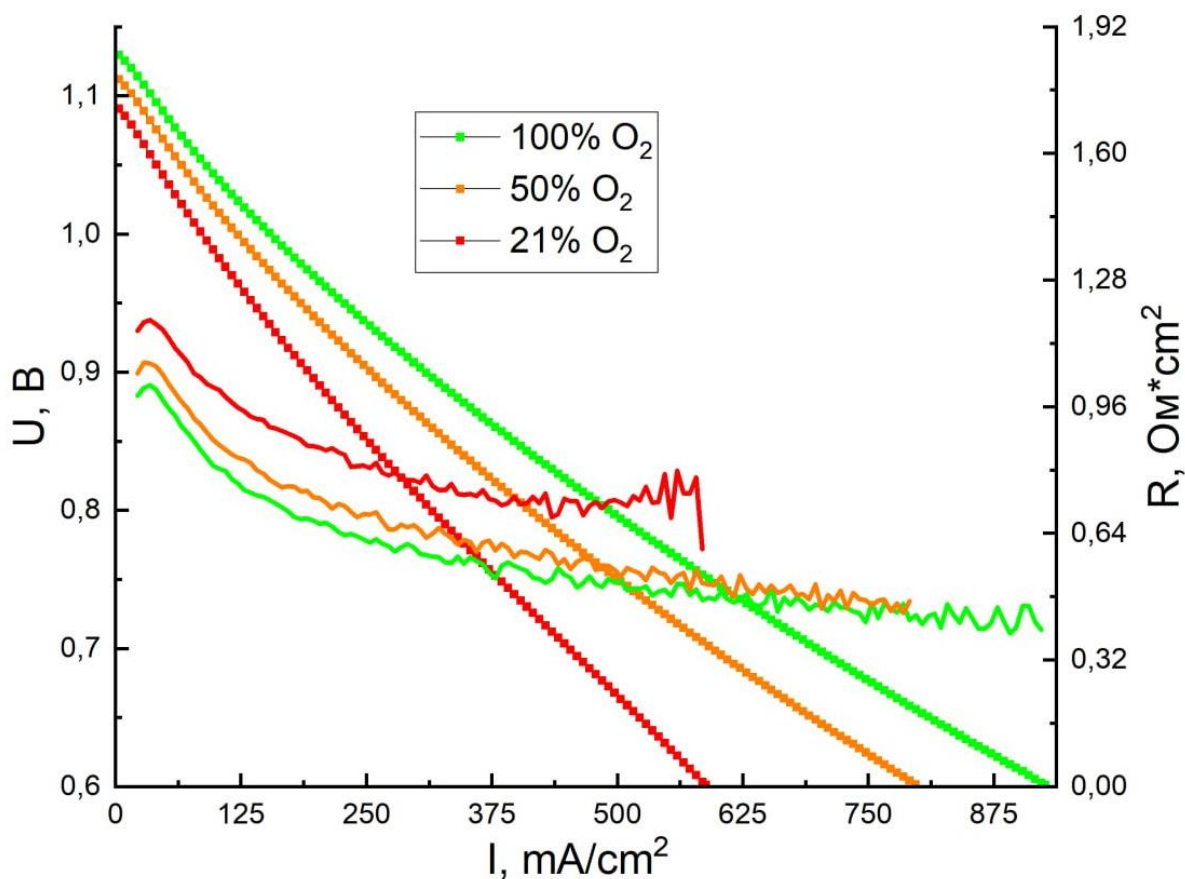


Рис. 11 – Вольтамперная характеристика и зависимость дифференциального сопротивления изготовленного ТОТЭ от тока.

Из импедансных спектров (рисунок 12) становится ясно, что уменьшение внутреннего сопротивления ТОТЭ при росте концентрации кислорода происходит исключительно по причине уменьшения амплитуды (в два раза) среднечастотного вклада (100 Гц – 10 кГц), который можно, таким образом, связать с протеканием процесса восстановления газообразного кислорода до ионов O^{2-} на катоде ТОТЭ.

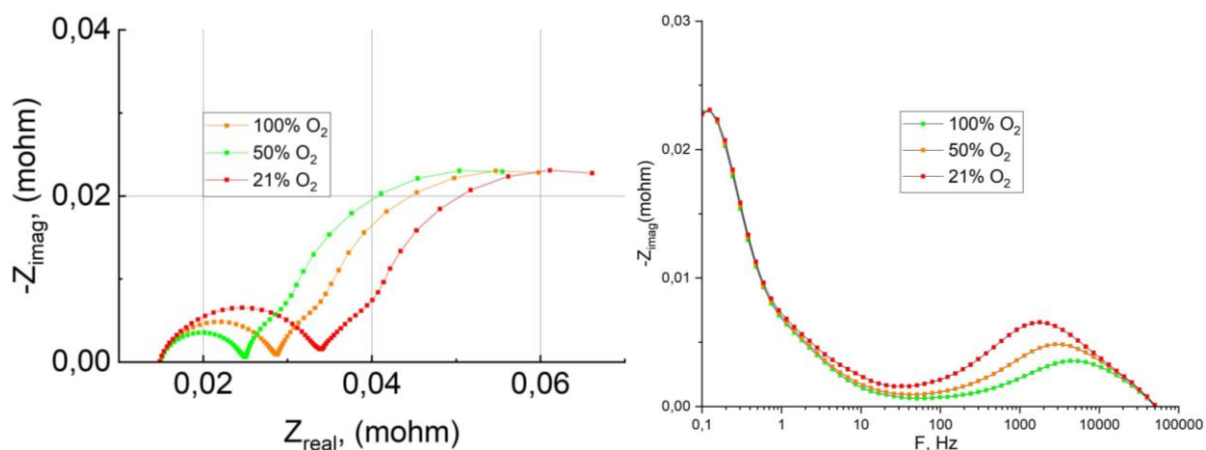


Рис. 12 – Годограф (А) и частотная зависимость мнимой части (Б) импедансного спектра образца ТОТЭ, измеренные при различном парциальном давлении кислорода в окислительной смеси.

В свою очередь, изменение скорости подачи топливной смеси оказывает влияние только на низкочастотную (<1 Гц) область импедансного спектра (рисунок 13), которую в литературе связывают с изменением кислородной стехиометрии входящих в состав анодного электрода соединений на основе оксида церия и никеля.

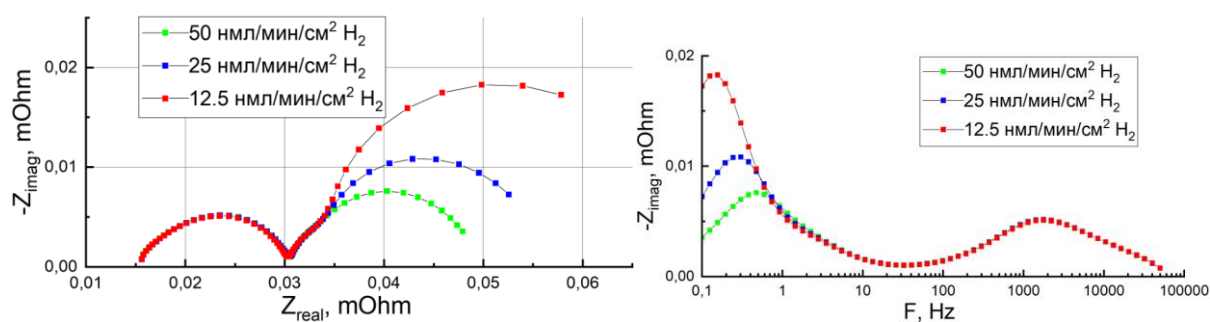


Рис. 13 – Годограф (А) и частотная зависимость мнимой части (Б) импедансного спектра образца ТОТЭ, измеренные при различной скорости подачи топливной смеси.

На вольтамперной зависимости такое поведение проявляется в росте нелинейности ВАХ при малых токах нагрузки (рисунок 14), что особенно заметно на графиках дифференциального сопротивления. При этом, на токах более 250 мА/см² изменение скорости подачи водорода практически не влияет на внутреннее сопротивление образца.

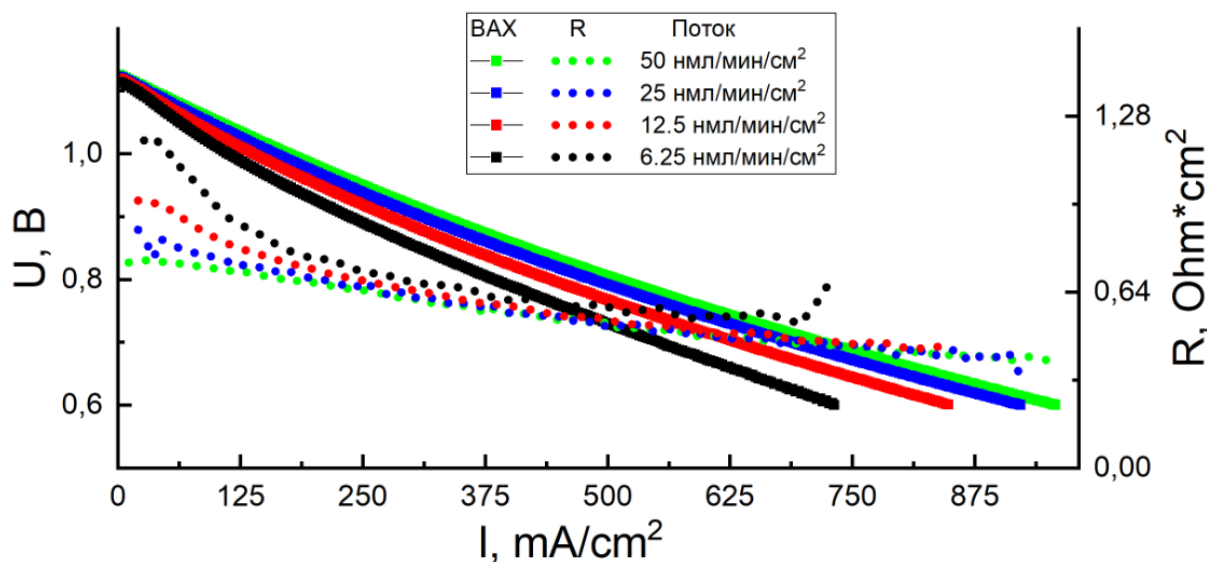


Рис. 14 – Вольтамперная характеристика и зависимость дифференциального сопротивления ТОТЭ от тока нагрузки, измеренные при различной скорости подачи топливной смеси.

Небольшое отклонения заметно только для минимальной скорости подачи топлива ($6,25 \text{ нмл/мин/см}^2$) и объясняется высоким процентом утилизации топлива, который составляет более 80%. Таким образом, изменение скорости подачи водорода не оказывает существенного влияния на внутреннее сопротивление ТОТЭ, а наблюдаемая разница в форме ВАХ объясняется ростом концентрации воды вдоль анодного тракта во время измерения вольтамперных характеристик.

Суммируя вышесказанное, переход к условиям работы характерным для ВНЭУ на ТОТЭ (чистый кислород в качестве окислителя, низкий процент утилизации топлива) приводит к значительному улучшению электрохимических характеристик, а именно: росту величины НРЦ и уменьшению внутреннего сопротивления образца за счет снижения вклада активационных и газодиффузионных процессов.

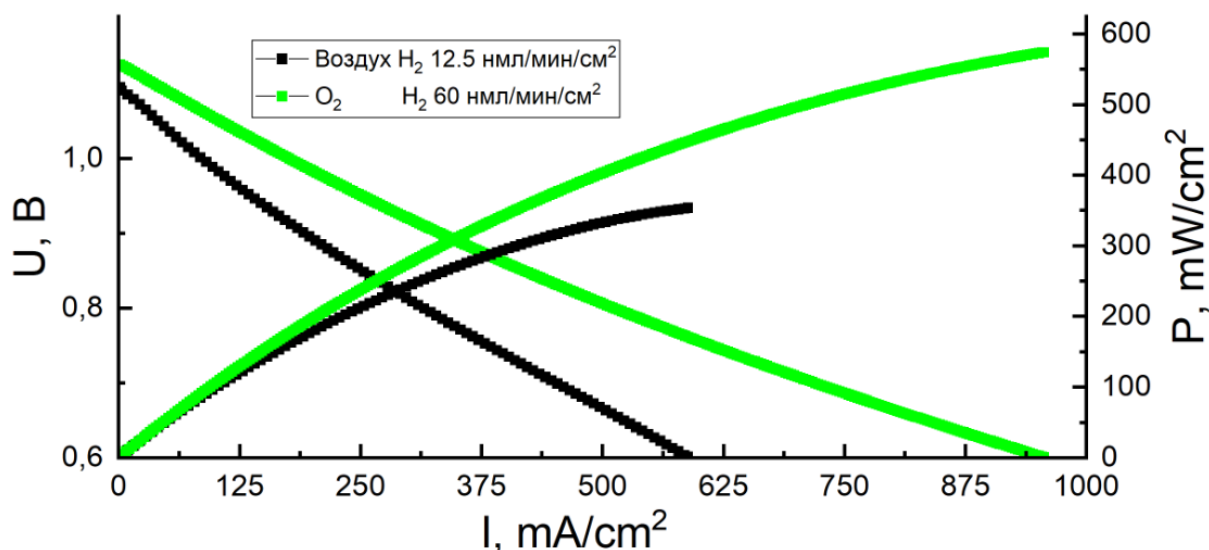


Рис. 15 – Вольтамперная характеристика и мощностные зависимости, измеренные в условиях близких к открытому (черные) и замкнутому (зеленые) циклам ТОТЭ.

3.5 Стабильность электрохимических характеристик ТОТЭ во ВНЭУ режиме

С целью проверки стабильности электрохимических характеристик ТОТЭ во ВНЭУ режиме проводились краткосрочные ресурсные испытания исследуемого образца. Рабочие условия выбирали из следующих соображений:

- 1) Рабочий ток должен обеспечивать удельную снимаемую мощность на уровне не менее 300 мВт/см^2 (уровень лучших коммерческих энергоустановок на ТОТЭ);
- 2) $K_{\text{рец}}$ должна быть не менее 9 (низкий процент утилизации топлива);
- 3) Приложение токовой нагрузки не должно оказывать заметного влияния на обеспеченность катодного электрода кислородом (имитация работы с непроточным катодным каналом ВНЭУ).

Как можно видеть, на рисунке 15, требуемый уровень мощности обеспечивается при токе нагрузки более 350 мА/см^2 . Таким образом, в качестве постоянной токовой нагрузки было взято значение 375 мА/см^2 .

Исходя из выбранного тока нагрузки эквивалентного расходу водорода $2,625 \text{ нмл/мин/см}^2$, для обеспечения требуемого процента утилизации топлива, на образец подавали водород со скоростью 25 нмл/мин/см^2 , что эквивалентно $K_{\text{рец}} = 9,5$.

Для определения оптимальной скорости подачи были измерены вольтамперные характеристики исследуемого образца при различных скоростях подачи кислорода. Как видно из рисунка, влияние обеднения окислительной смеси на ВАХ наблюдается только при максимальных токах нагрузки и минимальной ($3,125 \text{ нмл/мин/см}^2$) скорости подачи кислорода (рисунок 16 вставка). Максимальный ток нагрузки был получен при скорости подачи $6,25 \text{ нмл/мин/см}^2$. При дальнейшем увеличении скорости подачи кислорода наблюдается незначительное снижение максимального тока, что, вероятно, вызвано незначительным

расхолаживанием МЭБ входящим газовым потоком. Таким образом, для проведения ресурсных испытаний скорость подачи кислорода составляла 6.25 нмл/мин/см². Выбранная скорость подачи кислорода обеспечивает пятикратное превышение над требуемым для протекания тока плотностью 0,375 А/см².

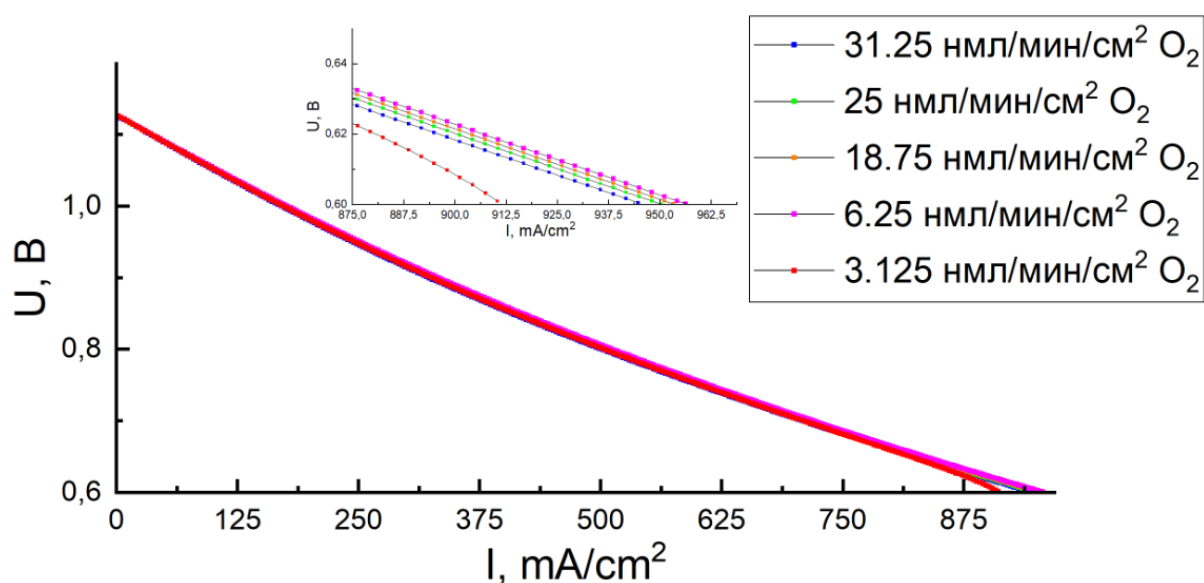


Рис. 16 – Вольтамперная характеристика, измеренные при различной скорости подачи кислорода в катодную камеру ТОТЭ.

На рисунке 17 приводится зависимость удельной мощности, снимаемой с ТОТЭ в условиях приближенных к режиму работы ВНЭУ на ТОТЭ при постоянной токовой нагрузке 0,375 А/см² и $K_{\text{рец}} = 9,5$.

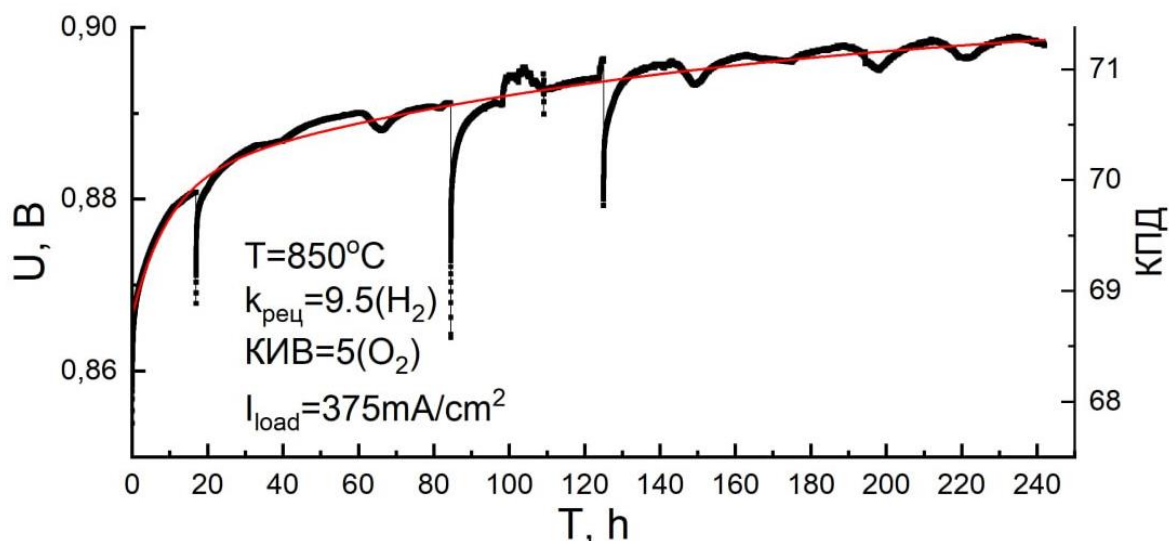


Рис. 17 – Зависимость снимаемой мощности от времени выдержки под постоянной токовой нагрузкой.

Как видно из рисунка, во все время ресурсных испытаний наблюдается улучшение электрохимических характеристик, выражающееся в увеличении напряжения на ТОТЭ с 854 до 899 мВ, что приводит к росту снимаемой мощности с 0,32 до 0,34 Вт/см². Стоит отметить, что улучшение электрохимических характеристик исследуемого ТОТЭ приводит также к росту величины расчетного электрического КПД с 68 до 71%. Расчет проводился для ВНЭУ режима работы ТОТЭ.

Как отмечалось выше (рисунок 8) в процессе ресурсных испытаний изменения герметичности сборки не наблюдалось, что отражается в стабильности величины НРЦ (Рисунок 18). Улучшение же характеристик проявляется в уменьшении наклона ВАХ – дифференциальное сопротивление исследуемого образца уменьшилось во всем диапазоне токов нагрузки.

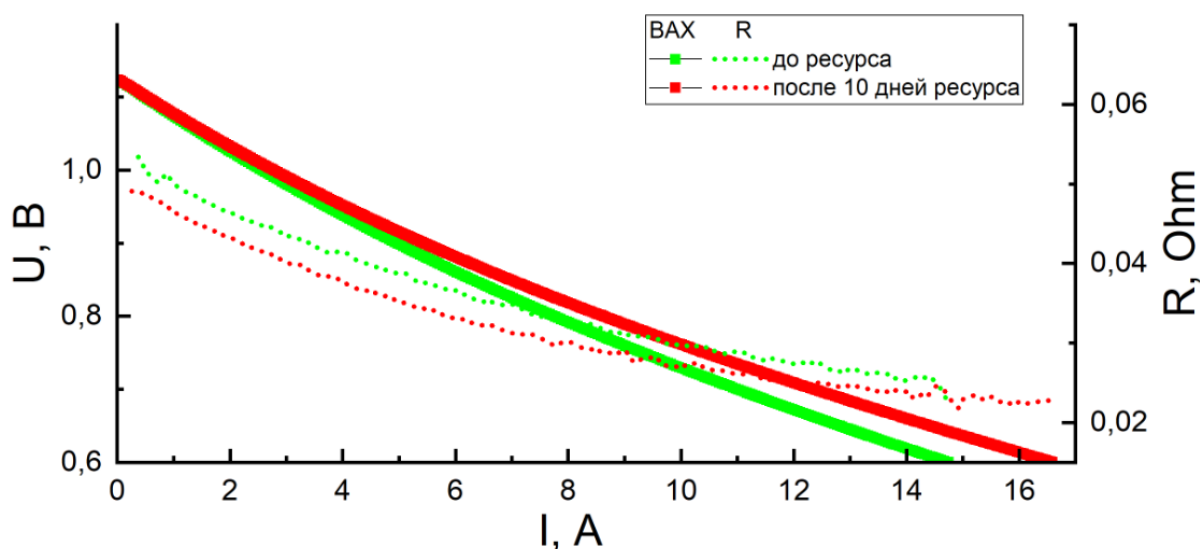


Рис. 18 – Вольтамперная характеристика и зависимость дифференциального сопротивления ТОТЭ от тока нагрузки, измеренные до и после ресурсных испытаний образца во ВНЭУ режиме.

Анализ импедансных спектров показывает, что, несмотря на рост омических потерь, полное внутреннее сопротивление исследуемого ТОТЭ за время ресурсных испытаний во ВНЭУ режиме уменьшается благодаря снижению как диффузионного, так и каталитического вкладов в поляризационный импеданс ТОТЭ.

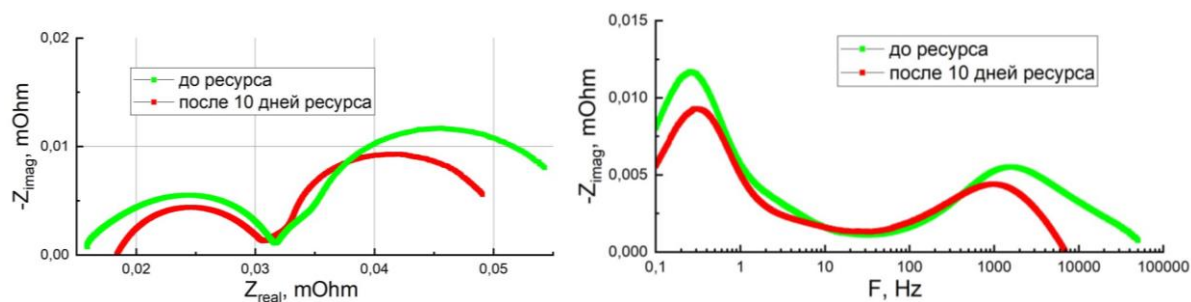


Рис. 19 – Годограф (А) и частотная зависимость мнимой части (Б) импедансного спектра образца ТОТЭ, измеренные до и после ресурсных испытаний образца во ВНЭУ режиме.

Заключение и выводы.

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Были изготовлены образцы ТОТЭ электролит-поддерживаемой конструкции и изготовлена экспериментальная сборка на их основе.
2. Были подробно исследованы электрохимические характеристики изготовленной сборки с воздухом в роли окислителя и высокой утилизацией топлива.
3. Было исследовано влияние на электрохимические характеристики ТОТЭ перехода к режиму с низкой утилизацией реагентов.

Выявлено, что переход к режиму ВНЭУ на ТОТЭ (чистый кислород в качестве окислителя и низкий процент утилизации топлива) приводит к значительному улучшению электрохимических характеристик, а именно: росту величины НРЦ и уменьшению внутреннего сопротивления образца.

4. После проведения ресурсных испытаний, было выявлено, что полное внутренне сопротивление образца уменьшается вследствие уменьшения диффузионного и каталитического вкладов

Список использованных источников

1. Osamu Yamamoto. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. Aichi Institute of Technology. 1999. p. 2423–2435.
2. Bagotsky V. Fuel Cells: Problems and Solutions. Wiley. 2012. 496 p.
3. Hans-Heinrich Möbius. On the history of solid electrolyte fuel cells. Springer-Verlag. 1997.
4. Д.А. Агарков., Бредихин С.И., Д.В. Матвеев. Исследование переноса заряда в композиционных материалах с ионно-электронной проводимостью и создание на их основе ТОТЭ планарной конструкции. Черноголовка 2013.
5. L. Barelli, G. Bidini, G. Cinti, P.A. Ottaviano. Solid oxide fuel cell systems in hydrogen-based energy storage applications: Performance assessment in case of anode recirculation. Journal of Energy Storage Volume 54, October 2022, 105257.
6. Jingyi Wang, Jing Hua, Zehua Pan, Xinhai Xu, Deming Zhang, Zhenjun Jiao, Zheng Zhong. Novel SOFC system concept with anode off-gas dual recirculation: A pathway to zero carbon emission and high energy efficiency. Applied Energy Volume 361, 1 May 2024, 122862.
7. Roland Peters, Robert Deja, Maximilian Engelbracht, Matthias Frank, Van Nhu Nguyen, Ludger Blum, Detlef Stolten. Efficiency analysis of a hydrogen-fueled solid oxide fuel cell system with anode off-gas recirculation. Journal of Power Sources Volume 328, 1 October 2016, Pages 105-113.
8. R. Peters, R. Deja, L. Blum, V.N. Nguyen, Q. Fang, D. Stolten. Int. J. Hydrogen Energy 40 (2015) 7103-7113.

9. Fuel Cell Handbook. Morgantown, West Virginia: EG&G Technical Services, Inc. 2004. 427 p.
10. Grove W.R. On voltaic series and the combination of gases by platinum. Philosophical Magazine. Series 3. № 14. 1839. pp. 127-130.
11. Schoenbein C.F. On the voltaic polarization of certain solid and fluid substances. Philosophical Magazine. Series 3. № 14. 1839. pp. 43-45.
12. Wilson J.M., Wilson J, Wilson W. William Robert Grove: The Lawyer Who Invented the Fuel Cell. Metolius Ltd, 2000.
13. Соловьёв Ю. И. Родный Н. И. Вильгельм Оствальд. — М.: Наука, 1969.