
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)»
Физтех-школа физики и исследований им. Ландау
Кафедра проблем теоретической физики

Направление подготовки / специальность: 03.04.01 Прикладные математика и физика

Направленность (профиль) подготовки: Общая и прикладная физика

**ИЗУЧЕНИЕ ВНУТРЕННЕЙ КОНВЕРСИИ
УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ТОПЛИВ НА КОМПОЗИТНЫХ
АНОДАХ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОТЭ**

(магистерская диссертация)

Студент:

Катрич Денис Сергеевич

(подпись студента)

Научный руководитель:

Агарков Дмитрий Александрович,
канд. физ.-мат. наук, доц.

(подпись научного руководителя)

Консультант (при наличии):

(подпись консультанта)

Москва 2024

Аннотация

Изучение внутренней конверсии углеродсодержащих топлив на композитных анодах среднетемпературных ТОТЭ

Катрич Денис Сергеевич

В данной работе исследовалась внутренняя углекислотная конверсия метана на анодах ТОТЭ с помощью электрохимических методик, проточного газового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Было изучено влияние добавления диоксида церия в анод ТОТЭ на интенсивность протекания реакций конверсии метана и на электрохимические характеристики топливных элементов в условиях внутренней углекислотной конверсии. Образцы, импрегнированные диоксидом церия, продемонстрировали увеличение количества получаемого синтез-газа, а также в результате ресурсных испытаний показали большую временную стабильность по сравнению с немодифицированными образцами, что указывает на эффективность добавления диоксида церия в аноды ТОТЭ. Также с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света и сканирующей электронной микроскопии были изучены углеродные осадения, которые образуются на поверхности частиц никеля в процессе конверсии метана.

Содержание

Список используемых обозначений	4
Введение	5
1 Обзор литературы	7
1.1 Топливные элементы и их классификация	7
1.2 Твёрдооксидные топливные элементы	10
1.2.1 Материалы ТОТЭ	12
1.2.2 Классификация ТОТЭ	15
1.2.3 Использование углеводородов в ТОТЭ	17
1.3 Комбинационное рассеяние света	22
1.3.1 Физика явления	22
1.3.2 Применение спектроскопии КРС для изучения ТОТЭ	24
2 Методики и образцы	26
2.1 Изготовление модельных образцов	26
2.2 Комбинированная методика для <i>in-situ</i> исследований	28
2.3 Сканирующая электронная микроскопия	32
3 Экспериментальные результаты и обсуждение	33
3.1 Термодинамические расчёты	33
3.2 Газовый анализ	35
3.3 Электрохимические измерения	38
3.4 Исследования углеродных отложений на аноде ТОТЭ	44
3.4.1 Спектроскопия КРС	44
3.4.2 Сканирующая электронная микроскопия	45
Заключение	50
Список литературы	52

Список используемых обозначений

Сокращение	Расшифровка
ВАХ	Вольт-амперная характеристика
ВУКМ	Внутренняя углекислотная конверсия метана
КПД	Коэффициент полезного действия
КРС	Комбинационное рассеяние света
КТР	Коэффициент температурного расширения
МЭБ	Мембранно-электродный блок
ОСНТ	Одностенные нанотрубки
РКТЭ	Расплавкарбонатные топливные элементы
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
ТОТЭ	Твёрдооксидные топливные элементы
ТПТЭ	Твёрдополимерные топливные элементы
ТФГ	Трёхфазная граница
ТЭ	Топливный элемент
ФКТЭ	Фосфорнокислые топливные элементы
ЩТЭ	Щелочные топливные элементы
ЭДС	Электродвижущая сила
GDC	Материал анионного проводника состава $Ce_{1-x}Gd_xO_{2\pm\delta}$
LSCF	Катодный материал состава $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3\pm\delta}$
LSF	Катодный материал состава $La_{1-x}Sr_xFeO_{3\pm\delta}$
LSM	Катодный материал состава $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$
SDC	Материал анионного проводника состава $Ce_{1-x}Sm_xO_{2\pm\delta}$
10Sc1CeSZ или SSZ	Материал анионного проводника состава 89 мол. % ZrO_2 + 10 мол. % Sc_2O_3 + 1 мол. % CeO_2
8YSZ	Материал анионного проводника состава 92 мол. % ZrO_2 + 8 мол. % Y_2O_3

Введение

В связи с возрастающей важностью экологической ситуации на планете всё большую актуальность приобретают высокоэффективные технологии получения энергии, которые также направлены на снижение количества вредных выбросов в атмосферу. Примером таких технологий являются топливные элементы, принцип работы которых заключается в прямом преобразовании энергии окисления подаваемого топлива в электроэнергию за счёт происходящих на электродах электрохимических реакций. Их высокая энергоэффективность (выше 40 % по электроэнергии и до 95 % по сумме с полезным теплом) и длительные сроки эксплуатации без обслуживания делают их потенциально конкурентноспособными с современными способами токогенерации, эффективность которых снижена в силу последовательного преобразования энергии сгорания топлива в тепловую, затем в механическую энергию вращения, и только затем в электрическую с потерей на каждом шаге.

Одним из направлений развития топливных элементов являются твёрдооксидные топливные элементы (ТОТЭ), выделяющиеся высокими коэффициентами полезного действия (КПД) (выше 55 % по электроэнергии) и способностью использовать в качестве топлива различные углеводороды. Продуктами реакций в энергоустановках на основе ТОТЭ выступают только вода и углекислый газ, что совместно с высокой энергоэффективностью приводит к значительному снижению количества выхлопных парниковых газов на 1 кВт/ч произведённой энергии, не говоря о полном отсутствии вредных выбросов CO и NO_x .

Однако использование углеродсодержащего топлива сопряжено с процессами осаждения углерода, который инактивирует каталитически актив-

ные центры на анодах ГОТЭ, снижая их характеристики. В этом свете появляется необходимость в изучении процессов зауглераживания и способов его предотвращения.

Целью данной работы является изучение процессов внутренней углекислотной конверсии метана (ВУКМ) на анодах ГОТЭ, в частности изучение влияния добавления диоксида церия в анод на интенсивность протекающих реакций, а также на устойчивость топливных элементов к зауглераживанию. Для достижения поставленной цели был решён ряд задач:

1. Изготовление трёх типов модельных образцов, различающихся модификациями анода.
2. Дооборудование экспериментальной установки системой проточного газового анализа для исследования состава продуктов реакции в процессе ВУКМ.
3. Применение импедансной спектроскопии и исследования вольт-амперных и мощностных характеристик совместно с проточным газовым анализом для изучения особенностей протекания ВУКМ.
4. Исследования углеродных образований на анодах ГОТЭ с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света и сканирующей электронной микроскопии.

1 Обзор литературы

1.1 Топливные элементы и их классификация

В настоящее время большое внимание уделяется созданию технологий и разработок, связанных с уменьшением выделяемых вредных веществ и направленных на улучшение экологической ситуации на планете. Одним из примеров таких технологий являются топливные элементы (ТЭ) – электрохимические ячейки, которые вырабатывают электроэнергию напрямую из химической энергии окисления подаваемого извне топлива [1, 2]. Энергоустановки на таких устройствах обладают рекордно высокими КПД, начиная от 40 % и могут достигать даже 95 % [3]. В процессе работы ТЭ выделяют в окружающую среду только воду и/или углекислый газ, что совместно с высокой энергоэффективностью приводит к значительному уменьшению вредных выбросов CO_2 по сравнению с традиционными двигателями внутреннего сгорания и генераторами, которые, в отличие от ТЭ, также выделяют в атмосферу токсичные выбросы CO и NO_x . Все ТЭ в общем виде представляют собой конструкцию анод|электролит|катод, где анод является катализатором процессов окисления топлива, в результате которых образуются свободные электроны. Электролит же обладает относительно высокой проводимостью по ионам/протонам, а вклад электронной составляющей проводимости должен быть меньше ионной на несколько порядков, чтобы обеспечить разделение электродов. В свою очередь на катоде происходят восстановительные реакции, связанные с присоединением электронов. При замыкании анода с катодом через внешнюю цепь начинает протекать электрический ток, который и совершает полезную работу. На сегодняшний день ведутся разработки по нескольким направлениям, различающихся типом используемого электролита. В таблице 1.1 [4, 5] пред-

ставлены основные типы топливных элементов и их характеристики.

Таблица 1.1 — Основные типы топливных элементов и их характеристики.

Тип	ЩТЭ	ТПТЭ	ФКТЭ	РКТЭ	ТОТЭ
Электролит	40 %р-р. NaOH, KOH	Nafion	H_3PO_4	M_2CO_3 , где M=Li, Na, K	стаб. ZrO_2
Рабочая температура	60 – 200 °C	50 – 80 °C	200 °C	600 – 700 °C	600 – 1000 °C
Ионный транспорт	OH^-	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Топливо	H_2	H_2	H_2	H_2, CO, CH_4	H_2, CO, CH_4
Окислитель	O_2	O_2 , воздух	O_2 , воздух	O_2 , воздух	O_2 , воздух
КПД	60 – 70 %	40 – 60 %	40 – 55 %	55 – 65 %	55 – 65 %

Так, наиболее изученная на данный момент технология щелочных ТЭ (ЩТЭ) использует в качестве электролита раствор щёлочи, например, *KOH*, которым пропитывается носитель — пористая матрица. Низкие рабочие температуры (60 – 200 °C) и высокие значения КПД (60 – 70 %) делают эту технологию ТЭ наиболее привлекательной для использования. Основным недостатком этого типа ТЭ выделяют взаимодействие углекислого газа со щелочью с образованием K_2CO_3 , что приводит к необратимым последствиям, таким как закупорка матрицы, а также снижение концентрации ионных носителей заряда. Поэтому для нормальной работы им требуется чистый водород и кислород или хотя бы очищенный от CO_2 воздух, что сильно сказывается на рентабельности установок из-за дорогого топлива и окислителя.

Топливные элементы с протонпроводящей полимерной мембраной (также известные как твёрдополимерные ТЭ – ТПТЭ) изготавливаются на базе протонпроводящего полимера Nafion. Преимуществами установок на ТПТЭ являются низкие рабочие температуры (50 – 80 °C) и малые габариты, что делает их пригодными для использования в транспорте и для

портативной генерации энергии. Из недостатков стоит выделить использование драгметаллов (платины) в качестве катализатора реакций на электродах, использование чистого водорода для генерации энергии, а также необходимость точного контроля за увлажнённостью мембраны. Последнее требование вытекает из того, что при недостаточной влажности сопротивление полимера сильно возрастает, а при избытке воды перекрывается доступ реагентов к мембране.

Фосфорнокислые топливные элементы (ФКТЭ) также нуждаются в матрице-носителе для жидкого электролита — концентрированной или чистой ортофосфорной кислоты H_3PO_4 . В качестве электродов используется углеродная бумага с катализатором в виде мелкодисперсной платины. Рабочие температуры, сравнимые с температурами ранее описанных ТЭ (порядка $200\text{ }^\circ C$), а также более широкий выбор топлив за счёт толерантности к углекислоте CO_2 являются главными преимуществами данной технологии. К недостаткам относятся использование химически агрессивной кислоты (особые меры осторожности при эксплуатации) и малая удельная мощность таких установок (самые низкие значения КПД из всех приведённых ТЭ).

Расплавкарбонатные ТЭ (РКТЭ) работают при температурах $600 - 700\text{ }^\circ C$, чтобы поддерживать помещённый в несущую матрицу электролит — смесь расплавленных карбонатов Li , Na и K в жидком состоянии. Такие температуры не только обеспечивают высокие значения ионной проводимости электролита, но и открывают путь для конверсии углеводородного топлива и использования более дешёвых электродных катализаторов, таких как Ni . Однако, вместе с высокой химической активностью электролита они приводят к сокращению срока службы ТЭ из-за деградации электродов вследствие взаимодействия с карбонатами.

В твёрдооксидных топливных элементах (ТОТЭ) в качестве электролита используются твёрдые растворы на основе стабилизированного ди-

оксида циркония ZrO_2 . Как и в случае с РКТЭ, высокие рабочие температуры ($600 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) необходимы для получения приемлимых значений ионной проводимости электролита и позволяют использовать широкий выбор топлива за счёт процессов конверсии. К преимуществам установок на ТОТЭ также относят применение более доступного никеля в качестве катализатора анодных процессов и высокие значения КПД ($55 - 65 \%$). Тем не менее, несмотря на отсутствие химически активного электролитического слоя, проблема стабильности материалов при высоких температурах не теряет актуальности и для этого типа ТЭ.

Учитывая указанные особенности ТЭ их также можно классифицировать по диапазону рабочих температур. Таким образом, к низкотемпературным ($50 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$) будут относиться щелочные, твёрдополимерные и фосфорнокислые. Нишу высокотемпературных ТЭ занимают РКТЭ и ТОТЭ с рабочими температурами от $600 \text{ }^\circ\text{C}$ до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

Большое число преимуществ, таких как высокие значения КПД, широкий спектр используемого топлива и отсутствие необходимости в катализаторах из драгметаллов делают технологию ТОТЭ наиболее привлекательной для использования в качестве стационарных источников энергии или вспомогательных силовых установок. Всё это совместно с высокой экологичностью данного направления делают исследования и разработки в этой области как никогда актуальными.

1.2 Твёрдооксидные топливные элементы

ТОТЭ - это сложная многослойная структура, в основе которой находится твёрдая мембрана электролита с высокой проводимостью по анионам кислорода O^{2-} (порядка $10^{-1} - 10^{-2} \text{ См/см}$) при температурах выше $600 \text{ }^\circ\text{C}$. На рисунке 1.1 представлены принцип действия ТОТЭ и реакции, проходящие на его электродах. В катодную камеру подаётся кислород (допускается как чистый, так и в составе воздуха), который восстанавливается

до анионов кислорода O^{2-} на катоде, присоединяя свободные электроны. Поступающее в анодную камеру топливо создаёт в ней восстановительную атмосферу, уменьшая парциальное давление кислорода. Возникающий градиент концентрации анионов кислорода по разные стороны электролита приводит к появлению электродвижущей силы (ЭДС), и образовавшиеся анионы проходят через электролит и попадают на анод. Топливо (H_2 и/или CO) взаимодействует с анионами кислорода на аноде, в результате чего образуются продукты реакции (H_2O и/или CO_2 соответственно), а вновь свободные электроны по внешней цепи возвращаются на катод, тем самым совершают полезную работу. Такая многослойная конструкция, состоящая из катода, анода и электролита, называется мембранно-электродным блоком (МЭБ).

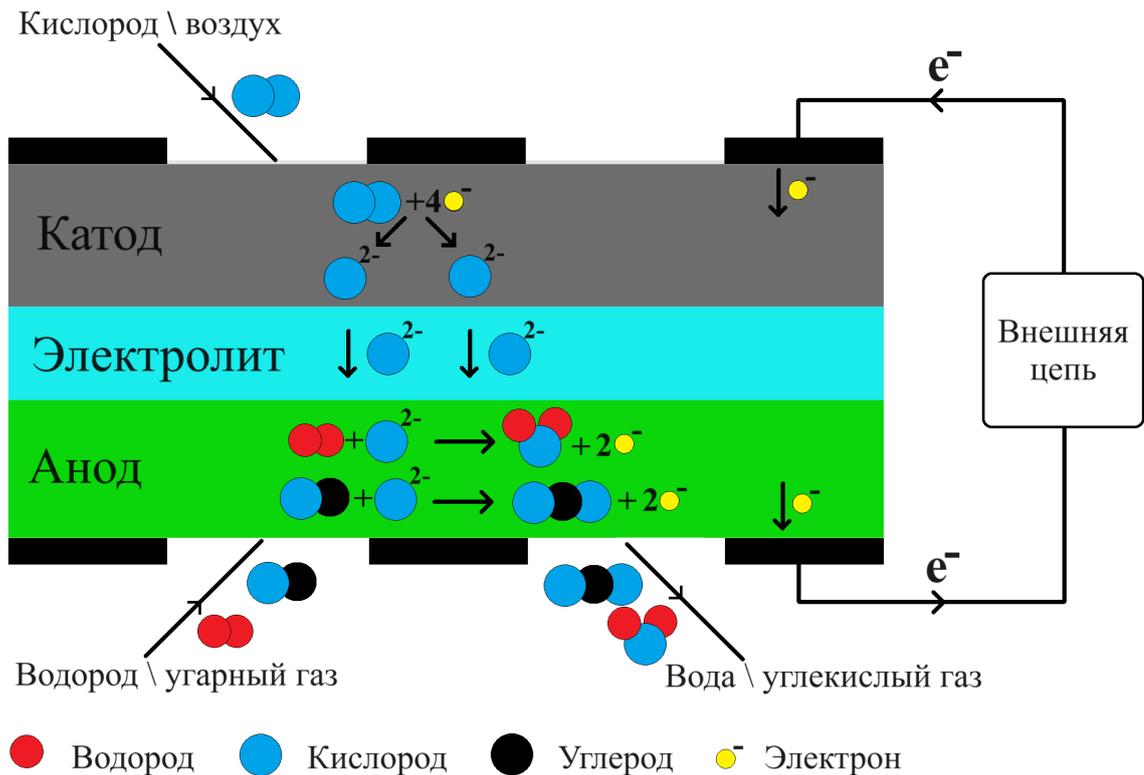


Рисунок 1.1 — Схема работы ТОТЭ с реакциями на электродах.

Остановимся подробнее на процессах, происходящих на электродах. Для их протекания необходимо, чтобы в небольшой области пространства встретились газообразное топливо/кислород и проводники электронов и

ионов. Эта область называется трёхфазной границей (ТФГ). Для облегчения проникновения газов в толщу электрода и увеличения их активной площади соприкосновения электроды изготавливают с достаточно высокой степенью пористости.

1.2.1 Материалы ТОТЭ

Для эффективной и стабильной работы катод, электролит и анод должны отвечать определённым требованиям, вытекающим из условий работы ТОТЭ. Так все компоненты устройства должны иметь близкие коэффициенты температурного расширения (КТР), иначе возникающие напряжения могут привести к появлению трещин и поломке МЭБа. Также недопустима возможность взаимодействия материалов электродов и электролита даже в более широком интервале температур, поскольку это может привести образованию новых фаз в процессе спекания или непосредственной работы и значительно изменить свойства электродных слоёв в участках новообразованных фаз.

Материал электролита должен быть стабилен в широком диапазоне температур в окислительных и восстановительных атмосферах, иметь приемлемые значения проводимости по анионам O^{2-} , пренебрежимо малую электронную проводимость, а также от него требуется газоплотность для надёжного разделения катодной и анодной камер. Чаще всего основным материалом электролита выступает диоксид циркония (ZrO_2), допированный оксидами иттрия (Y_2O_3) или скандия (Sc_2O_3). Такое допирование, во-первых, приводит к стабилизации и сохранению высокотемпературной кубической фазы оксида циркония даже при комнатных температурах. Во-вторых, добавление в решётку атомов меньшей валентности увеличивает концентрацию кислородных вакансий в материале электролита, что заметно улучшает ионную проводимость. Обычно используются твёрдые электролиты состава 92 мол. % ZrO_2 + 8 мол. % Y_2O_3 (8YSZ) и 89 мол. %

$ZrO_2 + 10$ мол. % $Sc_2O_3 + 1$ мол. % CeO_2 (10Sc1CeSZ или SSZ). Основные характеристики этих материалов представлены в таблице 1.2. Электролиты с иттрием уступают по ионной проводимости составам с добавлением скандия, однако, имеют бóльшую механическую прочность.

Таблица 1.2 — Характеристики материалов ТОТЭ.

Материал	Ионная проводимость σ_O , См/см	Электронная проводи- мость σ_e , См/см	КТР, K^{-1}
Электролит			
8YSZ	0,104 при 800 °C [6]	—	$11,2 \times 10^{-6}$ [7]
10Sc1CeSZ	0,137 при 800 °C [8]	—	$10,4 \times 10^{-6}$ [7]
Катод			
LSM	$1,7 \times 10^{-4}$ при 800 °C [9]	102 при 800 °C [9]	$12,3 \times 10^{-6}$ [9]
LSCF	$2,3 \times 10^{-3}$ при 800 °C [9]	87 при 800 °C [9]	$17,0 \times 10^{-6}$ [10]

Катод, в свою очередь, должен иметь смешанный тип проводимости (электронная и анионная составляющие), быть катализатором реакции восстановления молекулярного кислорода до анионов и иметь большую площадь активной поверхности, для чего его делают пористым. В качестве материала катода широкое распространение получили перовскитоподобные соединения вида $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ (LSM). Основным преимуществом данного материала является близкий к материалу электролита КТР (см. таблицу 1.2). Хотя его электронная проводимость достаточно велика, но анионная составляющая достигает приемлимых значений лишь при достаточно высоких температурах, поэтому этот материал скорее относят к электронным проводникам. В качестве альтернативы часто используют феррит $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3\pm\delta}$ (LSCF), который демонстрирует характеристики смешанного проводника. Тем не менее, данный состав не стал основным материалом катода из-за высокого значения КТР, который достаточно сильно отличается от КТР электролита. В настоящее время катоды изготавливаются из двух и более различных по составу, микроструктуре и функциона-

лу слоёв. Так, функциональный слой отвечает за восстановление молекул кислорода воздуха до анионов и их прохождение до твёрдого электролита. Он должен иметь высокую каталитическую активность по отношению к реакциям восстановления кислорода, и как следствие развитую активную площадь. Токосъёмный слой служит для подвода электронов в зону реакций. Также он обладает большей пористостью для упрощения доступа кислорода воздуха внутрь катода, так как наносится поверх функционального.

Каталитическая активность по отношению к реакциям окисления топлива (H_2 и CO) и развитая поверхность ТФГ — основные требования к аноду ТОТЭ. При достаточно высоких температурах, типичных для ТОТЭ, хорошим катализатором указанных реакций окисления служит металлический никель, который также является проводником для образовавшихся электронов. Так как никель в процессе спекания электродов с электролитом окисляется на воздухе, то заготовки порошков для слоёв делают из его оксида, а перед непосредственным началом работы топливный элемент проходит стадию восстановления оксида никеля до металла. Для обеспечения ионной проводимости, а также хорошей согласованности КТР с материалом электролита к оксиду никеля добавляют материал анионного проводника, например, из которого изготовлена электролитическая мембрана. Современные аноды имеют как минимум два слоя, различающиеся по соотношению фаз и назначению: функциональный, отвечающий за окисление топлива, и токосъёмный, предназначенный для отвода электронов из зоны реакции во внешнюю цепь. Как отмечено выше, процессы окисления происходят на ТФГ, поэтому функциональный слой изготавливают с расчётом на увеличение её активной площади, используя порошки с размером частиц менее 1 мкм и спекая его с максимальной плотностью. Второй слой — токосъёмный — должен, во-первых, выполнять свою основную функцию — проводить электроны, и, во-вторых, как можно меньше препятствовать

прохождению топлива до внутреннего слоя (функционального). Немаловажную роль в развитии системы каналов и пор в аноде играет объёмный эффект при восстановлении никеля непосредственно перед началом работы ТОТЭ, который составляет 41 % от исходного объёма вещества.

1.2.2 Классификация ТОТЭ

На этапе изготовления МЭБа встаёт вопрос о том, какой его элемент будет нести основную механическую нагрузку. В современном мире выделяют 5 видов ТОТЭ, различающихся по типу несущего (поддерживающего) элемента (рисунок 1.2):

1. электролит-поддерживающие;
2. анод-поддерживающие;
3. катод-поддерживающие;
4. элементы с внешней металлической поддержкой;
5. элементы с внешней непроводящей поддержкой.

Для обеспечения достаточной механической прочности ТОТЭ с несущим электролитом изготавливают из керамических пластин толщиной не менее 150 мкм. Однако, у МЭБов такой конструкции около половины омических потерь приходится на транспорт ионов через относительно толстый электролит. Более того, большое влияние на сопротивление электролита оказывает рабочая температура, которую приходится поддерживать в области 800 – 1000 °С для достижения приемлимых значений плотности снимаемой мощности.

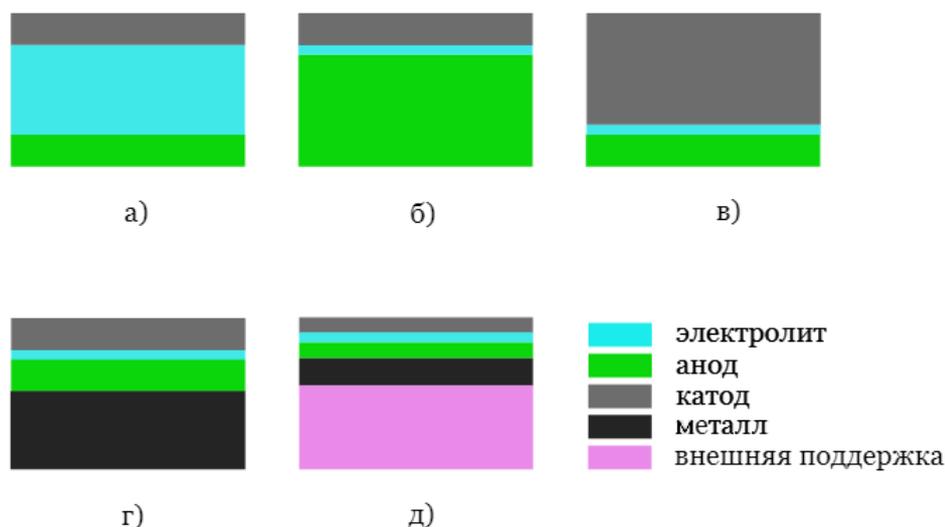


Рисунок 1.2 — Схематическое изображение всех видов поддержки ТОНЭ: а) электролит, б) анод, в) катод, г) металл, д) непроводящая внешняя поддержка, металлический подслой добавлен в качестве токосъёмного.

В других видах поддержки эти проблемы отодвигаются на второй план за счёт использования электролитов с толщиной не более 10 мкм. Для их нанесения используют тонкоплёночные технологии, например, магнетронное напыление. Однако, из-за достаточно высоких температур спекания газоплотного слоя электролита (около 1200 – 1500 °С) значительно усложняется процесс изготовления МЭБов. С одной стороны, из-за разности в КТР материалов слои могут не выдержать возникающих напряжений во время отжига. С другой стороны, например, как в случае с несущим катодом, такие высокие температуры приводят к взаимодействию типичных материалов катода и электролита (LSM и YSZ) с образованием непроводящей фазы. Варианты внешней поддержки реализуются на пористых подложках из нержавеющей стали или непроводящих материалов. В последнем случае для токосъёма с электрода необходимо добавлять слой электронного проводника (металла) на поверхность подложки. Металлическая несущая подложка в свою очередь имеет тенденцию окисляться как при спекании слоёв, так и в процессе работы ТОНЭ, что негативно сказывается

ся на сопротивлении всего блока и может привести к отслоению электрода от подложки. Исходя из всего вышесказанного, технология ТОТЭ с анод-поддерживающей конструкцией является достаточно простой и удобной в производстве. Более того, работа при более низких температурах и высокие значения удельной мощности (см. таблицу 1.3) делают этот вид элементов самым перспективным для исследований и масштабного производства.

Таблица 1.3 — Сравнительные характеристики ТОТЭ с разным типом поддерживающего элемента.

Несущий элемент	Электролит	Катод	Анод	T(°C)	P(Вт/см ²)	Ссылка
Электролит	SSZ	LSM-SSZ	Ni-YSZ	850	0,91	[11]
Катод	GDC	LSF-GDC	Ni-GDC	750	0,73	[12]
Анод	SSZ	LSF-SSZ	Ni-SSZ	700	1,34	[13]
Металл	YSZ	LSM	Ni-SDC	700	1,10	[14]

1.2.3 Использование углеводородов в ТОТЭ

Как отмечено ранее, высокие температуры необходимы для достижения приемлемых значений проводимости твёрдого электролита, однако, они также дают возможность ТОТЭ использовать широкий диапазон топлив: водород, синтез-газ, метан и другие углеводороды [15–18], диметиловый эфир [19], свалочный газ [20], а также жидкие и твёрдые виды топлив, такие как, например, дизель [21] и уголь [22]. Однако, использование углеродсодержащего топлива в ТОТЭ неразрывно связано с осаждением углерода на поверхности частиц никеля. Это приводит с одной стороны к уменьшению активной площади ТФГ, а с другой — к общей закупорке системы газовых каналов, что в обоих случаях снижает выходную мощность установки и может полностью вывести её из строя. Термодинамические расчёты системы $C - O - H_2$ (рис. 1.3) показывают, что для предотвращения осаждения углерода в условиях ТОТЭ необходимо увеличивать долю кислорода в топливной камере. Этого можно добиться увеличением анион-

ного тока через электролит или добавлением газообразного молекулярного или связанного кислорода (вода и углекислый газ).

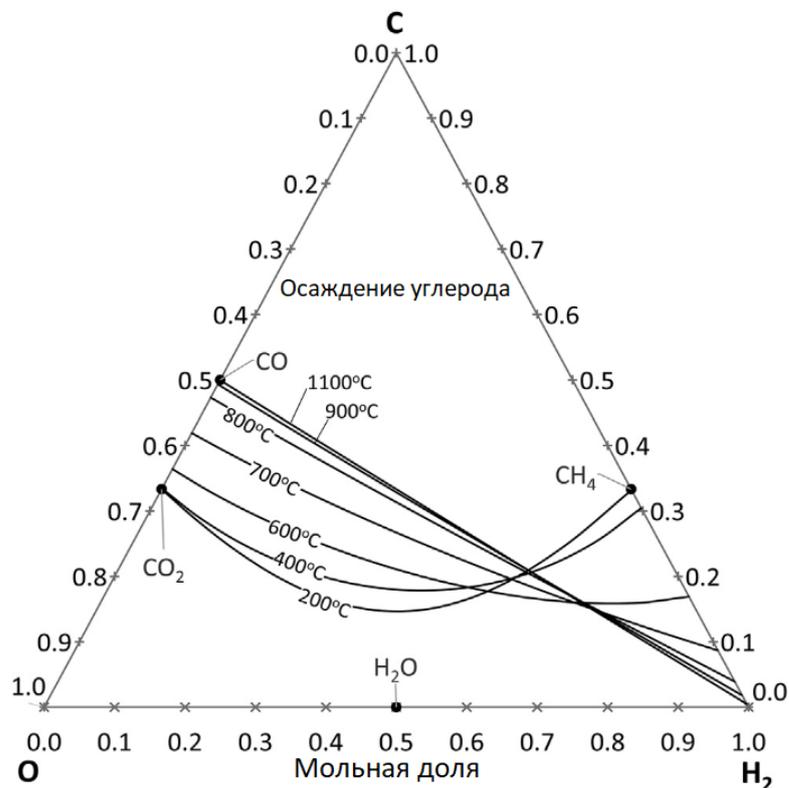
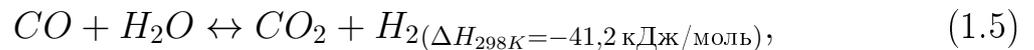
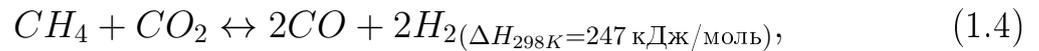
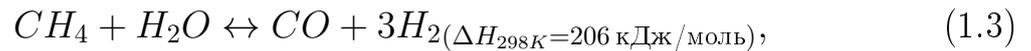
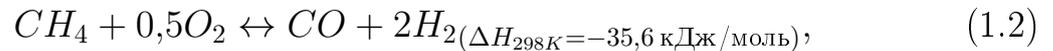
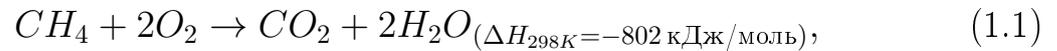


Рисунок 1.3 — Тройная диаграмма системы $C - O - H_2$. На рёбрах диаграммы отмечены основные реагенты CH_4 , H_2O , CO и CO_2 , область осаждения углерода при каждой температуре располагается выше соответствующей кривой [23].

Благодаря высоким температурам и каталитической активности никеля в составе топливного электрода, в случае с метаном возможны несколько сценариев его утилизации в ТОТЭ: прямое окисление, парциальное окисление, паровая и углекислотная конверсия. В первом варианте в топливный элемент подаётся чистый сухой метан, который окисляется током анионов кислорода до конечных продуктов реакции (формула 1.1). В остальных случаях к метану добавляют дополнительные газы, такие как кислород, водяной пар или углекислый газ, чтобы в результате получить синтез-газ. Парциальное окисление метана подразумевает частичное

(неполное) окисление метана до водорода и угарного газа (формула 1.2). В реакциях конверсии метана прямого окисления нет, а все превращения происходят за счёт кислорода, входящего в состав добавочных газов. Так существуют реакции паровой и углекислотной конверсии метана, которые сопровождаются каталитической конверсией CO (формулы 1.3 - 1.5). Важно понимать, что конверсия метана неизбежно происходит во всех сценариях утилизации, так как продуктами окисления топлива являются H_2O и CO_2 , которые вступают в реакцию с потоком метана.



Обсудим особенности каждой из реакций 1.1-1.5. Термодинамические расчёты показывают, что реакция прямого окисления (1.1) метана на данный момент предполагается самой энергоэффективной технологией утилизации метана в ТОТЭ [24]. Главными проблемами в использовании такого подхода являются большая энергия активации $C-H$ связи для первичной адсорбции и окисления метана, а также осаждение углерода на аноде.

Реакция парциального окисления метана (1.2) — это многостадийная реакция с очень быстрой кинетикой, поэтому управление ей в условиях работы ТОТЭ — сложная техническая задача: управляя потоком кислорода, необходимо регулировать быстротекущую экзотермическую реакцию. Помимо этого, для получения топлива с большой концентрацией водорода ($\frac{H_2}{CO} = \frac{2}{1}$) необходима подача чистого кислорода в качестве окислителя, так как в случае с воздухом значительная часть топливной смеси будет состоять из азота ($\frac{H_2}{N_2} = \frac{1}{1}$).

Паровая конверсия метана (1.3) широко используется в промышленности для получения насыщенного водородом синтез-газа ($\frac{H_2}{CO} = \frac{3}{1}$), в этом смысле она также подходит и для применения в ТОТЭ, так как при таком составе топлива вероятность осаждения углерода минимальна. Однако, добавление водяного пара в состав топливной смеси приводит, во-первых, к снижению напряжения на батарее. Во-вторых, увеличивается стоимость и сложность установки за счёт дополнительных элементов по подведению и подогреву водяного пара. В-третьих, реакция паровой конверсии является эндотермической, что может привести к возникновению больших температурных градиентов и механических напряжений из-за разности в КТР материалов МЭБа. В таком случае увеличивается вероятность поломки одного или нескольких первых МЭБов в батарее.

В отличие от паровой конверсии, для проведения углекислотной конверсии метана (1.4) не требуется дополнительного технически сложного оборудования для добавления реагента (CO_2) (каким, например, является парогенератор), однако, усугубляется проблема перепадов температур на МЭБе, так как почти на 20 % (по сравнению с реакцией паровой конверсией метана) возрастает необходимое для протекания реакции количество теплоты. Также в результате этой реакции полученная топливная смесь имеет наименьшую долю содержания водорода ($\frac{H_2}{CO} = \frac{1}{1}$), что с наибольшей вероятностью из всех приведённых реакций конверсии приводит к осаждению углерода на анодах ТОТЭ.

Конверсию топлива также можно разделить на внешнюю и внутреннюю, которые отличаются местом непосредственного проведения реакций. Энергоустановка с внешней конверсией метана оснащена дополнительным, внешним по отношению к самой батарее блоком — риформером или топливным процессором, в котором и происходят реакции преобразования топлива в синтез-газ (смесь H_2 и CO). В случае внутренней конверсии все реакции происходят непосредственно на аноде топливного элемента, что

возможно благодаря высокими рабочим температурам ТОТЭ и достаточно высокой каталитической активности никеля. Часто в энергоустановках используют совместно оба подхода: перед тем, как попасть в батарею ТОТЭ, топливо частично конвертируется (до половины объёма) в топливном процессоре. Так, например, реакцию парциального окисления часто используют для проведения автотермического риформинга [25]: в риформер подаётся смесь метана с водой/углекислым газом и воздух/кислород; в результате парциального окисления выделяется тепло, которое необходимо для протекания эндотермических реакций конверсии. Ход такого процесса контролировать проще за счёт дополнительного регулирования потока пара/углекислоты.

Неоспоримым преимуществом установок с внешней конверсией метана является минимальная степень “зауглераживания” самой батареи и, как следствие, её более длительное время стабильной и эффективной работы. Как было отмечено ранее, реакции конверсии метана являются сильно эндотермическими (см. формулы 1.3 и 1.4), то есть требуют подведения большого количества теплоты. Во-первых, это означает, что риформер необходимо постоянно подогревать до температур около $700 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ для поддержания реакций. А во-вторых, этот эффект можно использовать для отведения избыточного тепла от батареи в процессе её работы. Расчёты показывают [24], что для охлаждения такой батареи необходимо почти в 2 раза больший объём воздуха, чем для установки с внутренней конверсией. Также очевидно, что добавление отдельного каталитического блока в установку заметно усложняет её конструкцию и увеличивает её стоимость.

Как отмечено выше, установка с внутренней конверсией метана требует меньший поток воздуха для охлаждения батареи и не требует дополнительного подогрева внешнего риформера, что сильно удешевляет эту технологию. Впрочем, такой подход выводит проблему осаждения угля на аноде ТОТЭ на первое место. Помимо этого, при больших потоках газов ре-

акции конверсии вызывают локальное захолаживание батареи на участках входа топлива и могут вывести её из строя.

Изучение влияния различных модификаций анода на электрохимические характеристики и времена стабильной работы топливного элемента в условиях внутренней углекислотной конверсии метана в области осаждения углерода позволит добиться более глубокого понимания природы процессов внутренней конверсии на анодах ТОТЭ, а также изучить механизмы деградации топливного электрода.

1.3 Комбинационное рассеяние света

1.3.1 Физика явления

Комбинационное рассеяние света (КРС) — это явление неупругого рассеяния света на элементарных возбуждениях системы, которое характеризуется одинаковым смещением длины волны рассеяного излучения независимо от частоты возбуждающего света. Его открытие в твёрдых телах произошло в 1928 году советскими учёными Г.С. Ландсбергом и Л.И. Мандельштамом, почти одновременно с ними об эффекте КРС в жидкостях сообщили индийские учёные Ч.В. Раман и К.С. Кришнан.

При упругом рэлеевском рассеянии электронные орбитали молекул в облучаемом веществе смещаются, вызывая ответные колебания на той же частоте ν_0 (центральная линия на рисунке 1.4). При комбинационном рассеянии света смещение линии объясняется тем, что под воздействием излучения связи между атомами вещества возбуждаются (полгощают/рождают фононы), поглощая/испуская квант колебательной энергии. Отсюда и возникают две линии: низкочастотная (стоксова), отвечающая поглощению порции энергии, и высокочастотная (антистоксова), свидетельствующая о том, что уже возбуждённая связь отдала фотону энергию своего колебания (рисунок 1.4).

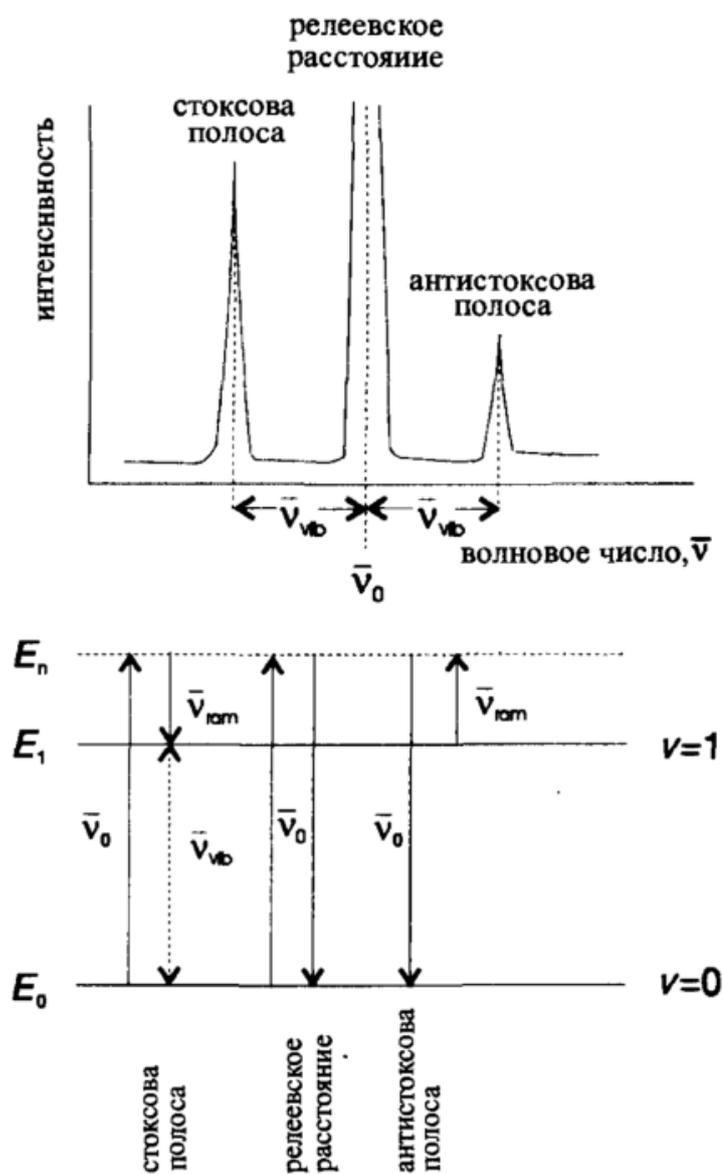


Рисунок 1.4 — Полосы спектра комбинационного рассеяния и соответствующие им энергетические переходы [26]

Обычно при комнатных температурах лишь малое число молекул находятся в возбуждённом состоянии (малое число фононов с энергией большей, чем в основном состоянии), что отражается в заметно пониженной интенсивности антистоксовой линии по отношению к стоксовой. Как и с любыми бозонами, картина распределения меняется при повышении температуры [27]. Тем не менее, очень важно понимать отличие от люминесценции, где возбуждённые состояния имеют конечные времена релаксации, потому что в КРС возбуждения связей играют роль лишь виртуальных со-

стояний.

По спектру КРС (частота и форма линий) возможно установление химического состава исследуемого соединения, так как каждая конкретная атомная связь имеет свой “отпечаток”. Разрешёнными 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.

1.3.2 Применение спектроскопии КРС для изучения ТОТЭ

Метод спектроскопии комбинационного рассеяния света используется для аттестации различных материалов ТОТЭ [28–30], герметизирующих стёкол [31], металлов [32]. В силу жёстких условий работы ТОТЭ, а именно высоких рабочих температур (600–1000 °C), необходимости разделения газовых пространств, наличия агрессивных сред (восстановительных и окислительных) и высоких плотностей токовой нагрузки (2–3 А/см²), многие молекулярно-чувствительные *in-situ* измерения затруднены. В этом смысле спектроскопия КРС является исключением и позволяет проводить дистанционные и неинвазивные исследования непосредственно во время работы ТОТЭ.

Видимый свет проникает в материалы на небольшие расстояния, и зачастую спектры КРС получают лишь в исследованиях отдельных слоёв или с внешних поверхностей электродов ТОТЭ. Однако наибольший интерес представляет находящаяся внутри граница раздела анод|электролит, поэтому в данной работе используются образцы специальной геометрии и тонкоплёночный электролит, пропускающий более 90 % излучения в интересующей области [33]. На рисунке 1.5 схематично изображены типичный образец для исследований (слева) и образцы, используемые в данной работе (справа). Такая геометрия (рис. 1.5 справа) позволяет направ-

вить пучок возбуждающего излучения непосредственно на границу раздела анод|электролит и следить за протеканием внутренних процессов.

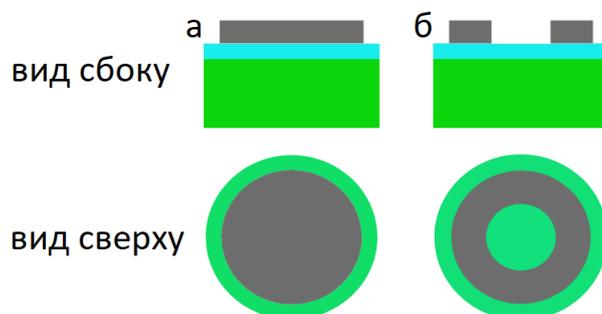


Рисунок 1.5 — Сравнение экспериментальных ячеек: а) стандартная модель, б) модель для проведения оптических исследований интерфейса анод-электролит.

В предыдущих работах [33–35] уже проводились аналогичные исследования методом спектроскопии КРС в процессе работы с образцами с несущим электролитом или анодом. Так, например, для наблюдения за кинетикой процессов, протекающих в этой области, был добавлен дополнительный индикаторный подслой $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ (GDC), чей пик 460 см^{-1} (колебания $O - Ce - O$) чувствителен к локальной нестехиометрии кислорода.

В контексте изучения процессов конверсии, спектроскопия КРС может быть использована для исследований углеродных осадков на аноде ТОТЭ. Различные углеродные структуры имеют свои характерные спектры, которые различаются даже для одной и той же фазы в зависимости от условий формирования. С помощью таких исследований можно получить больше информации о процессах зауглераживания в условиях конверсии метана.

2 Методики и образцы

2.1 Изготовление модельных образцов

Для изготовления образцов использовалась коммерчески доступная трёхслойная керметная анодная подложка (700 мкм) с нанесённым электролитом 92 мол. % ZrO_2 + 8 мол. % Y_2O_3 (8YSZ) толщиной 6 мкм и барьерным слоем $Gd_{0,1}Ce_{0,9}O_{1,95}$ (GDC) толщиной ~ 1 мкм (Kseracell, Республика Корея) [36]. Данные заготовки размером 100×100 мм разрезались компактным прецизионным маркером на базе волоконного лазера Мини-Маркер 2-20A4 [37] на диски диаметром 21 мм. На базе этих подложек были изготовлены полуэлементы — образцы без катода и контактов — без модификаций, с дополнительным слоем GDC на поверхности анода, а также полуэлементы, импрегнированные оксидом церия CeO_2 . Слой GDC наносился методом трафаретной печати при помощи станка Екра Е2 [38]. Импрегнированные образцы были изготовлены с использованием 2М водного раствора соли нитрата церия $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Поверхность анода смачивалась данным раствором, излишки жидкости удалялись салфеткой, затем образец помещался в сушильный шкаф при температуре $250 \text{ }^\circ C$ на 1 час для удаления воды. После сушки образец ещё раз проходил эти шаги с финальным отжигом при $750 \text{ }^\circ C$.

Для создания образцов для электрохимических испытаний на диски наносилась катодная паста [39] методом трафаретной печати (станок Екра Е2 [38]), затем образцы отжигались при $1000 \text{ }^\circ C$. В результате получался катодный слой состава $(La_{0,6}Sr_{0,4})_{0,97}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$ (LSCF) и толщиной ~ 30 мкм. Аналогичным образом на обе стороны образцов наносилась золотая паста в форме сетки с последующей сушкой при $100 \text{ }^\circ C$. К полученному слою с помощью керамического клея Aron Ceramic E (Япония) прикреп-

лялись золотые проволоки диаметром 0,3 мм. Спекание контактных электродов происходило в процессе запуска образцов при температуре 850 °С. Использование золота в данном случае было необходимо для обеспечения токосъёма и устранения влияния платины на результаты конверсии, так как золото гораздо менее каталитически активно по отношению к реакциям конверсии метана, нежели платина или содержащийся в аноде никель. На рисунке 2.1 представлены фотографии полуэлементов и модельных образцов ТОТЭ.

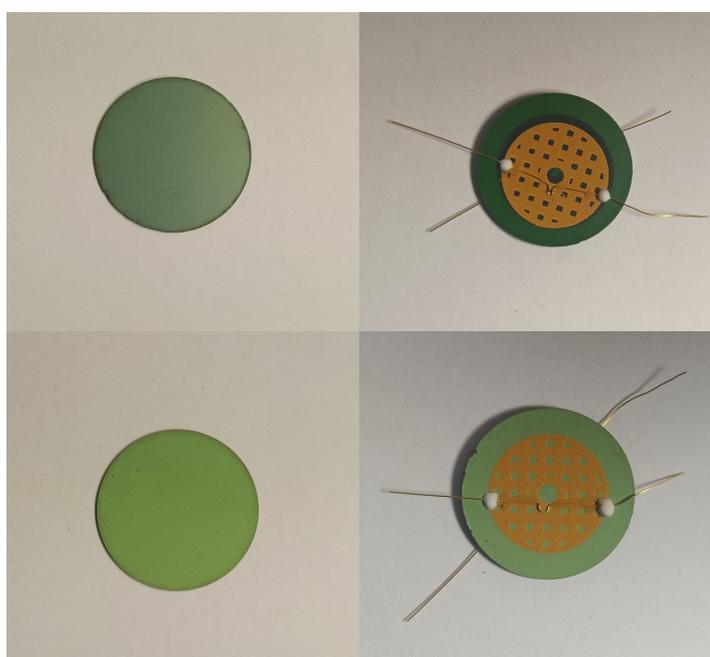


Рисунок 2.1 — Фотографии полуэлемента (слева) и модельного ТОТЭ (справа). В верхней части образцы расположены катодной стороной вверх, снизу - анодной.

На основании данных, полученных из экспериментов с полуэлементами, было решено изготовить модельные образцы ТОТЭ с импрегнацией SeO_2 для проведения дальнейших исследований. Импрегнирование модельных ТОТЭ производилось после спекания катода, затем на образцы наносилась сетка из золота, как описано выше. В таблице 2.1 представлены составы слоёв изготовленных образцов.

Таблица 2.1 — Составы и толщины слоёв изготовленных образцов анод-поддерживающей конструкции.

Образец	Электролит	Анод	Катод
Полуэлементы			
Полуэлемент без модификаций	8YSZ (6 мкм)	Ni-YSZ (700 мкм)	—
Полуэлемент со слоем GDC	8YSZ (6 мкм)	Ni-YSZ (700 мкм), GDC (3 мкм)	—
Полуэлемент с импрегнацией CeO_2	8YSZ (6 мкм)	Ni-YSZ, импрегнированный CeO_2 (700 мкм)	—
Модельные ТОТЭ			
ТОТЭ без модификаций	8YSZ (6 мкм)	Ni-YSZ (700 мкм)	Барьерный слой GDC (1 мкм), LSCF (30 мкм)
ТОТЭ с импрегнацией CeO_2	8YSZ (6 мкм)	Ni-YSZ, импрегнированный CeO_2 (700 мкм)	Барьерный слой GDC (1 мкм), LSCF (30 мкм)

2.2 Комбинированная методика для *in-situ* исследований

В данной работе использовалась комбинированная установка для одновременного проведения электрохимических и оптических исследований, а также проточного анализа газов (рисунок 2.2). В правой части рисунка схематически представлено устройство этой установки для проведения электрохимических измерений и анализа состава смеси выходящего газа. Подача газовой смеси осуществляется контроллерами потока (Bronkhorst, Нидерланды) с пределом контроля 100 мл/мин, которые подключены к линиям водорода, азота, метана и углекислого газа. Необходимая смесь подаётся как можно ближе к исследуемому образцу, установленному на торце специальной ячейки с помощью высокотемпературного клея производства компании Kerafol[®] (Германия) и прижимного устройства. Ячейка поме-

щается в высокотемпературную цилиндрическую печь, способную поддерживать температуру эксперимента вплоть до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, а расположенная в непосредственной близости от образца Pt/Rh термопара позволяет осуществлять достаточно точный контроль температуры.

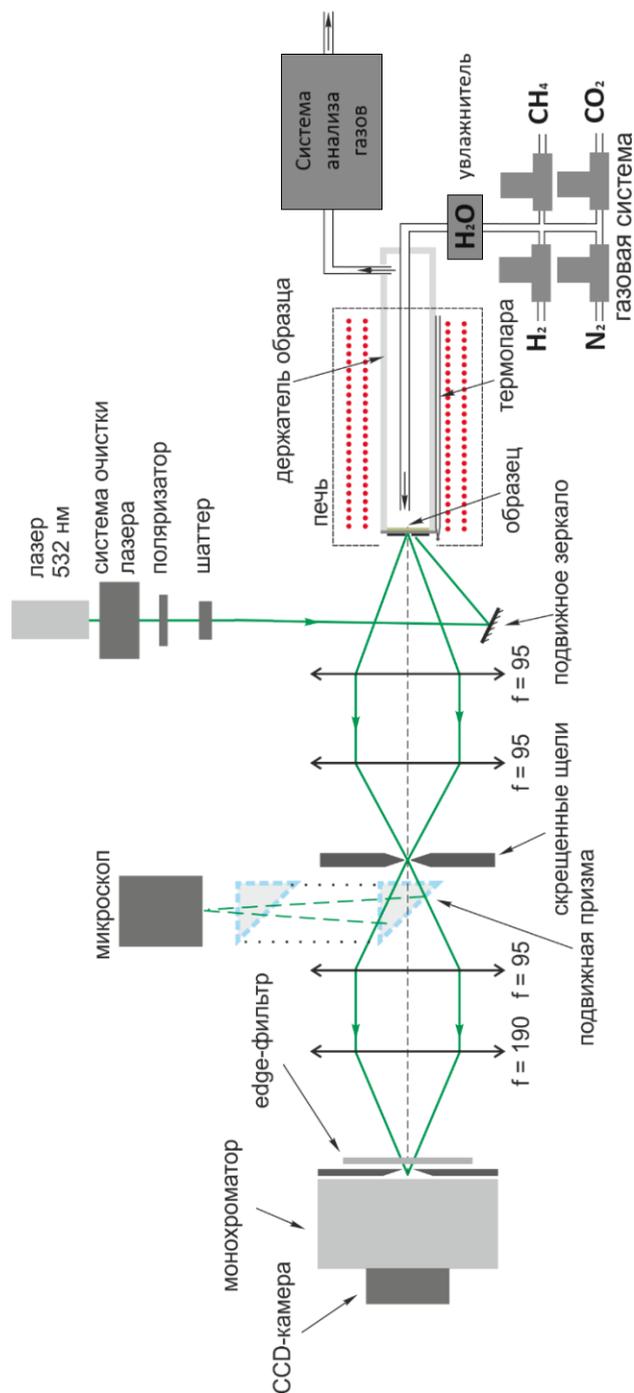


Рисунок 2.2 — Схема установки для проведения одновременных исследований с помощью КР-спектроскопии, газового анализа и электрохимических методик.

На рисунке 2.3 схематически изображён установленный в ячейку образец. Исследования вольт-амперных и мощностных характеристик (ВАХ) и импедансных спектров модельных ТОТЭ проводились по схеме двухточечного подключения к потенциостат-гальваностату Gamry Reference 3000, имеющему рабочий диапазон частот от 0,1 Гц до 300 кГц.

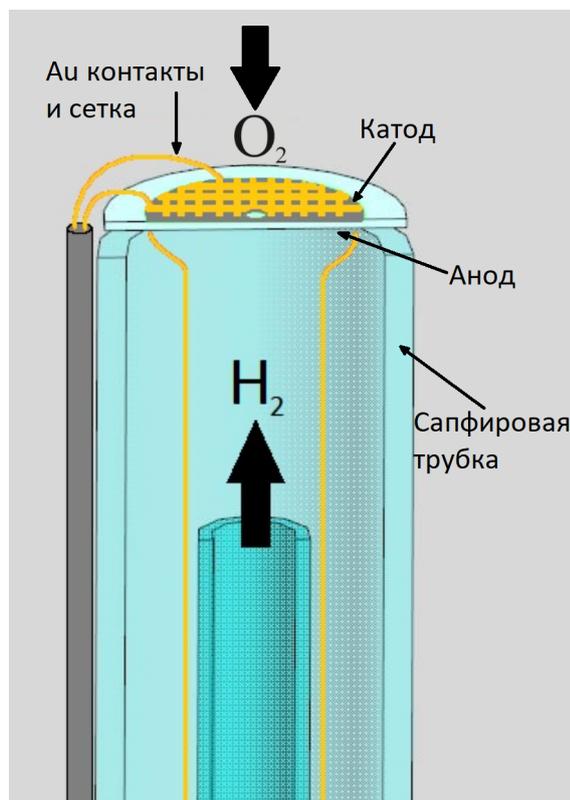


Рисунок 2.3 — Схема модельного образца ТОТЭ, установленного в ячейку.

Выхлопная линия из ячейки подключается к системе анализа газов, где с помощью трёхходового крана газы направляются либо в проточный газоанализатор Тест-1 (БОНЭР, Новосибирск), либо в расходомер газа Метка (БОНЭР, Новосибирск). Газоанализатор оснащён оптико-абсорбционными инфракрасными анализаторами наличия CO , CO_2 и CH_4 в смеси (в диапазоне от 0 до 100 %), химическим сенсором O_2 (в диапазоне от 0 до 21 %) и датчиком теплопроводности для анализа наличия H_2 (в диапазоне от 0 до 50 %).

Слева на рисунке 2.2 изображена система для оптических исследо-

ваний, которая начинается с источника возбуждений — полупроводникового лазера мощностью 20 мВт. Он является одномодовым с основной линией 532 нм, однако имеет сильную фоновую засветку, и для его очистки предусмотрены дифракционная решётка, узкая щель и система зеркал. Для контроля мощности падающего излучения в системе предусмотрен поляризатор. Очищенный лазерный луч направляется подвижным зеркалом на исследуемый образец, установленный у края печи. Для удобства вычета излучения нагретого тела из снимаемых спектров система также оснащена шаттером, который перекрывает пучок возбуждающего света при необходимости. Процесс автоматизирован с помощью компьютерной программы и позволяет получать очищенные спектры прямо во время 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 CCD-камерой (TourView, 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 детектированием CCD-камерой Roper Scientific LN/CCD-1340/400-EHRV/1, охлаждаемой жидким азотом (1340×400 пикселей, Нидерланды).

Данная схема подробно описана в предыдущих работах [33–35].

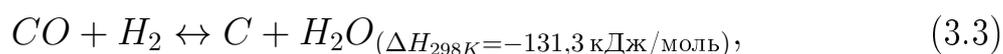
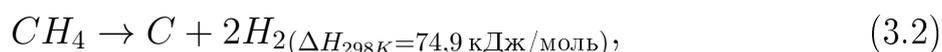
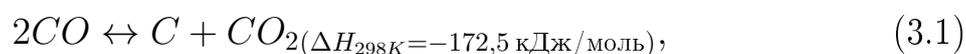
2.3 Сканирующая электронная микроскопия

Исследование микроструктуры анодных слоёв изучаемых полуэлементов и модельных ТОТЭ, а также определение толщины слоёв тонкоплёночного твёрдого электролита 8YSZ и барьерного GDC проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) LEO Supra 50VP, оснащённого системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа INCA Energy+.

3 Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1 Термодинамические расчёты

Как было сказано выше, частицы никеля в составе анода играют роль катализатора реакций конверсии метана, но также могут способствовать протеканию реакций осаждения углерода. Так, никель является катализатором реакции Будуара (формула 3.1), которая в силу своей экзотермичности приводит к осаждению углерода при пониженных температурах. Термическое разложение метана (формула 3.2) имеет место при температурах от 400 °C и также приводит к появлению углерода на поверхности катализатора, причём скорость роста углеродных отложений увеличивается с температурой. Помимо этих реакций также возможно разложение синтез-газа на углерод и воду (формула 3.3).



Термодинамические расчёты углекислотной конверсии метана (смесь $CH_4/CO_2/N_2 = 35/35/30$ мл) в отсутствие катализатора (рисунок 3.1) в программе HSC Chemistry 10 показывают, что при интересующей нас температуре (750 °C) происходит почти полное преобразование метана, в то время как около половины образующегося CO в результате реакции Будуара вновь соединяется в молекулы CO_2 , что сопровождается осаждением углерода.

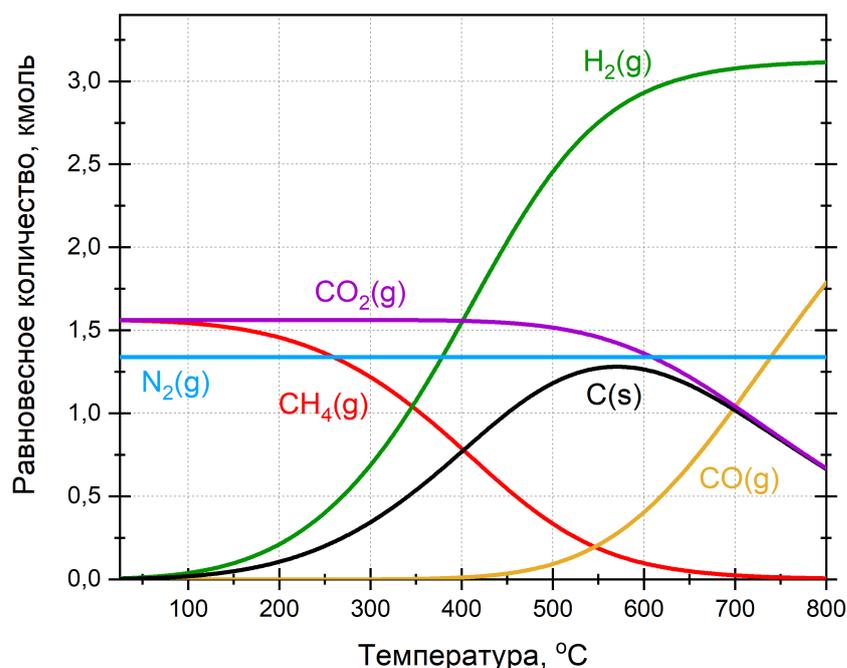


Рисунок 3.1 — Термодинамические расчёты результатов углекислотной конверсии метана в зависимости от температуры реакции. В качестве исходной смеси реагентов выбран состав $CH_4/CO_2/N_2 = 35/35/30$ мл.

Дополнительные расчёты (рисунок 3.2) тройной системы $C - O - H_2$ указывают на различную морфологию углеродных отложений в условиях эксперимента. Интересующая нас смесь, отмеченная крестом на диаграмме, находится в области, где термодинамически выгодно осаждение углеродных отложений в виде графита. Между сплошной и пунктирной линиями располагается область осаждения углеродных одностенных нанотрубок (ОСНТ). Однако такие расчёты не учитывают кинетику процессов, поэтому в условиях эксперимента вполне вероятно образование обеих форм углерода. Наличие азота в смеси приводит к небольшому смещению границ осаждения как графита, так и нанотрубок. Исходя из полученных расчётных данных была выбрана именно такая смесь ($CH_4/CO_2/N_2 = 35/35/30$ мл/мин) для проведения экспериментов, потому что тогда система заведомо находится в области осаждения углерода, что позволяет помимо изучения процессов конверсии также проводить исследования как самих углеродных отложений, так и влияния модификаций анода на ин-

тенсивность их осаждения.

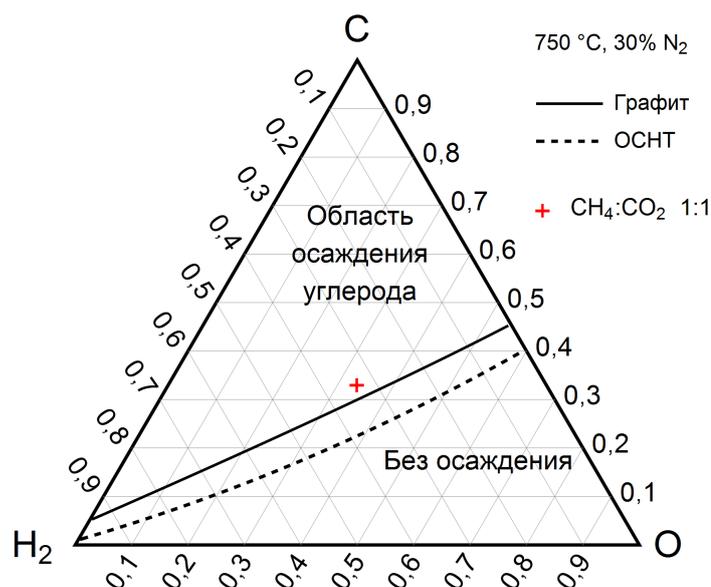


Рисунок 3.2 — Тройная диаграмма системы $C - O - H_2$ в условиях эксперимента: температура 750 °C, смесь с равным соотношением CH_4 и CO_2 отмечена красным крестом.

3.2 Газовый анализ

Эксперименты проводились по следующему сценарию: образец нагревался до температуры 750 °C в инертной атмосфере, затем восстанавливался в водород-азотной смеси (соотношение 1:1) в течение 1-2 часов, после чего снова продувался инертным газом, который сменялся на смесь для углекислотной конверсии метана: $CH_4/CO_2/N_2 = 35/35/30$ мл/мин. Такая последовательность действий необходима для образования металлического никеля, который выступает катализатором как углекислотной конверсии, так и реакций окисления образующегося топлива.

Результаты газового анализа (рисунок 3.3) показывают, что выход по синтез-газу через 2 часа после начала углекислотной конверсии метана составил 45,8 мл/мин для полуэлемента без модификаций, 32,4 мл/мин для полуэлемента со слоем GDC и 52,2 мл/мин для импрегнированного CeO_2 полуэлемента. Сравнение этих результатов показало, что образец с допол-

нительным слоем GDC показывает наименьший выход по синтез-газу среди всех изготовленных полуэлементов. На основании этого было выдвинуто предположение о слишком высокой плотности полученного слоя, который перекрывает доступ реагентов в толщу анода. Поэтому было решено не изготавливать образцы модельных ТОТЭ со слоем GDC на поверхности анода для дальнейших измерений.

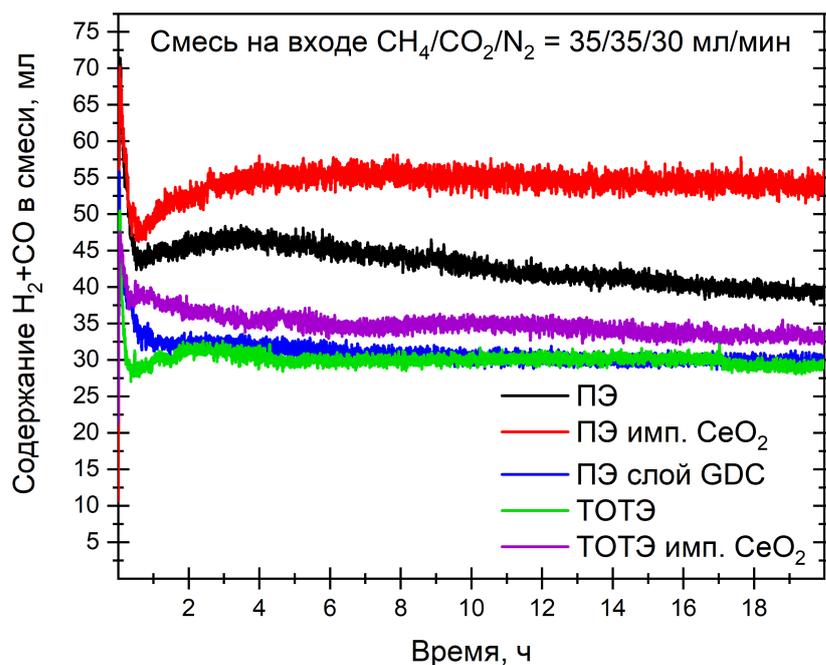


Рисунок 3.3 — Сравнение количества синтез-газа, образовавшегося в результате углекислотной конверсии метана, для полуэлементов без модификаций, со слоем GDC и импрегнированных CeO_2 , а также модельных ТОТЭ без и с импрегнацией.

В свою очередь на модельных образцах ТОТЭ выход по синтез-газу составил 31,4 и 36,6 мл/мин для образцов без и с импрегнацией, соответственно. Таким образом, образцы без модификаций анода уступают по количеству получаемого синтез-газа перед соответствующими импрегнированными образцами. Из этого можно сделать вывод об эффективности добавления диоксида церия в анод и о его положительном влиянии на каталитическую активность электрода. При этом снижение количества синтез-газа при переходе от полуэлементов к соответствующим модельным ТОТЭ

объясняется за счёт уменьшения площади свободной поверхности анода, которая закрывается золотой токосъёмной сеткой.

В таблице 3.1 представлены результаты газового анализа по всем реагентам для всех перечисленных образцов через 30 минут после начала проведения углекислотной конверсии метана. Наибольшая доля H_2 и CO также наблюдается в смесях после образцов, импрегнированных CeO_2 .

Таблица 3.1 — Сравнение продуктов реакции в условиях ВУКМ. Данные приведены для всех исследуемых образцов в смеси состава:

$$CH_4/CO_2/N_2 = 35/35/30 \text{ мл/мин.}$$

Образец	Состав продуктов реакции, %				Суммарный поток, мл
	CH_4	CO_2	H_2	CO	
Полуэлемент	18,7	20,5	12,5	21,9	112
Полуэлемент имп. CeO_2	17,6	19,4	14,6	25,9	127
Полуэлемент со слоем GDC	22,1	23,8	7,7	19,1	110
Модельный ТОТЭ	22,4	25,4	8,2	17,5	113
Модельный ТОТЭ имп. CeO_2	21,5	23,1	8,9	19,9	119

Также были проведены ресурсные испытания (более 100 часов) полуэлементов в условиях углекислотной конверсии (рисунок 3.4). Из приведённых данных видно, что импрегнированный CeO_2 полуэлемент (рисунок 3.4, справа) проявляет куда большую стабильность в контексте постоянства состава выходящей смеси, в то время как в случае образца без модификаций (рисунок 3.4, слева) за первые сутки содержание водорода уменьшилось на 20 %. Такое падение вызвано осаждением углерода на активных участках катализатора (частицах никеля), которые отделяются от газовой фазы и перестают участвовать в процессах конверсии. Диоксид церия, внесённый в анод, препятствует образованию углеродных отложений, что приводит к сохранению каталитической активности на высоком уровне в течение длительного времени.

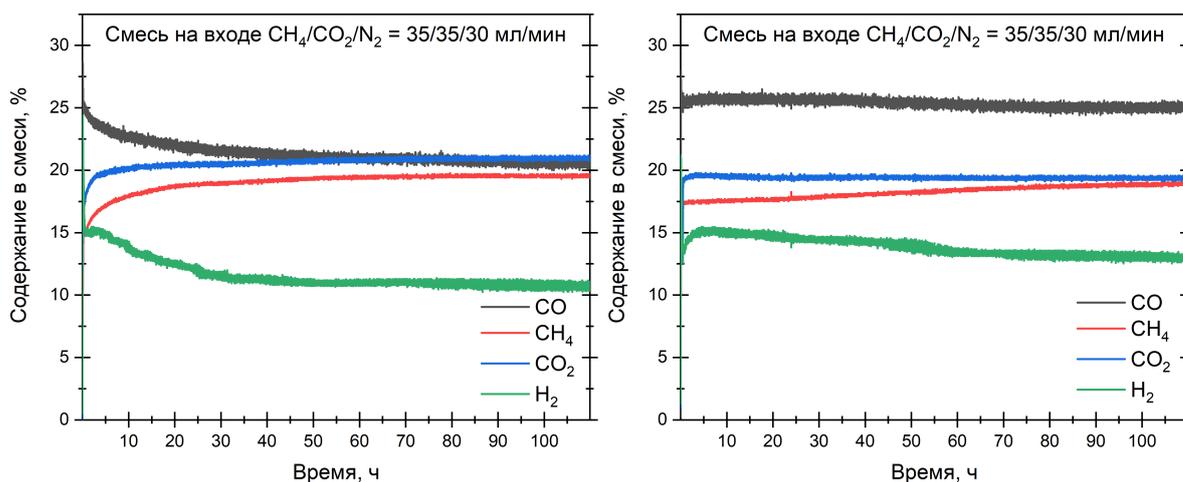


Рисунок 3.4 — Ресурсные испытания полуэлементов в условиях углекислотной конверсии. Результат для образца без модификаций представлен слева, для импрегнированного CeO_2 — справа.

3.3 Электрохимические измерения

Напряжение разомкнутой цепи при подаче азот-водородной смеси для ТОТЭ с и без модификаций составляет более 1,03 В, что говорит о высокой степени герметизации ячейки и отсутствии газовых или электронных утечек, что, в свою очередь, позволяет проводить точные электрохимические измерения. На рисунке 3.5 представлены вольт-амперные и мощностные характеристики модельных ТОТЭ в водород-азотной смеси (соотношение 1:1) и в смеси для углекислотной конверсии. Так максимальная снимаемая мощность в водород-азотной смеси для образцов без и с импрегнацией CeO_2 составила 454 и 482 мВт/см² (при токе ~ 900 мА/см²), соответственно. При переходе в режим углекислотной конверсии метана было зафиксировано снижение максимальной мощности до 401 и 436 мВт/см² (при токе ~ 900 мА/см²), соответственно. При приложении тока более 1 А/см² к модельным ТОТЭ наблюдается резкое падение характеристик, которое, вероятно, связано с топливным или воздушным голоданием.

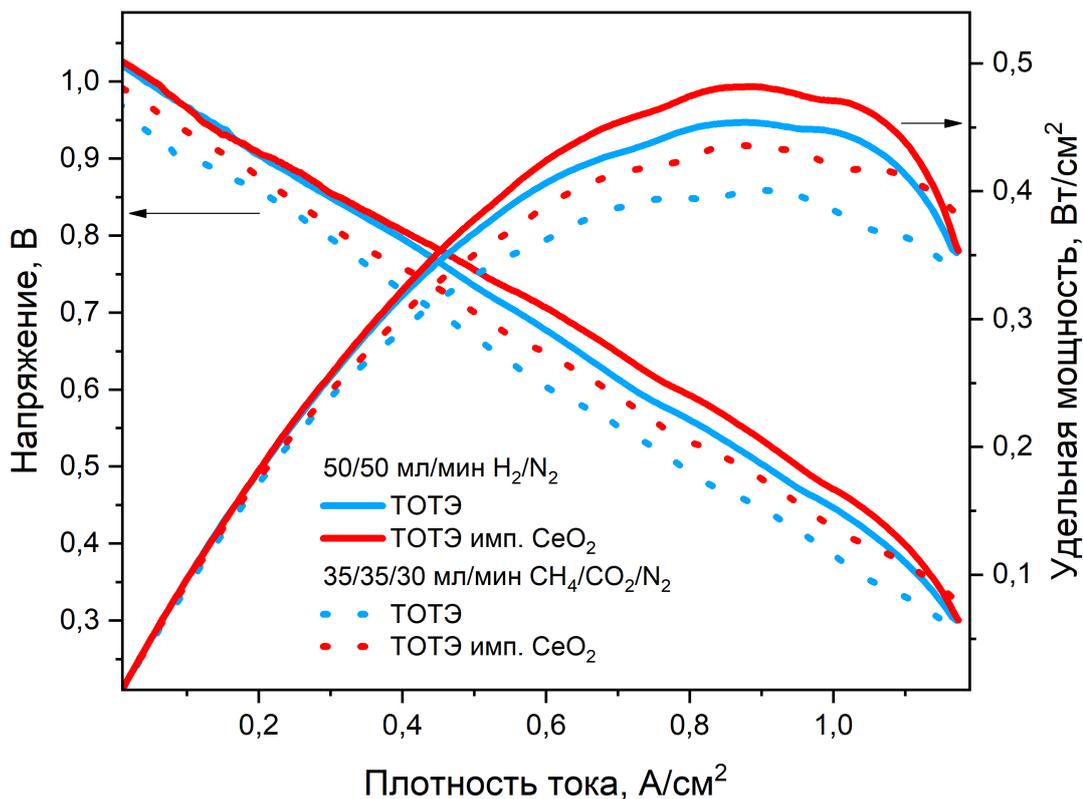


Рисунок 3.5 — Вольт-амперные и мощностные характеристики модельных ТЭЭ в водород-содержащей смеси (сплошные кривые) и в смеси для углекислотной конверсии (прерывистые кривые).

Из данных ВАХ возможно получить общее сопротивление ТЭ, при этом для изучения конверсии принципиально важно изучить поведение не только омического, но и поляризационного сопротивления. Для этого проводились исследования методом импедансной спектроскопии, в том числе исследования зависимости спектров импеданса от протекающего через образец тока. Типичный годограф импеданса (рисунок 3.6) представляет из себя сумму полуокружностей — вкладов в поляризационное сопротивление на различных частотах. Пересечение годографа с осью ReZ (также его называют омической отсечкой R_0) является омическим вкладом в полное сопротивление от всех элементов МЭБа. Последующие полуокружности (их суммы) отражают вклады от электродных процессов с различными характерными временами. Так вклады в высокочастотной области (628 Гц) связаны с активационными потерями на электродах. Область средних частот

(4 Гц) отвечает процессам, связанным с кинетикой протекания реакций, а вклады в низкочастотной области (0,5 Гц) отвечают процессам, связанным с диффузией реагентов.

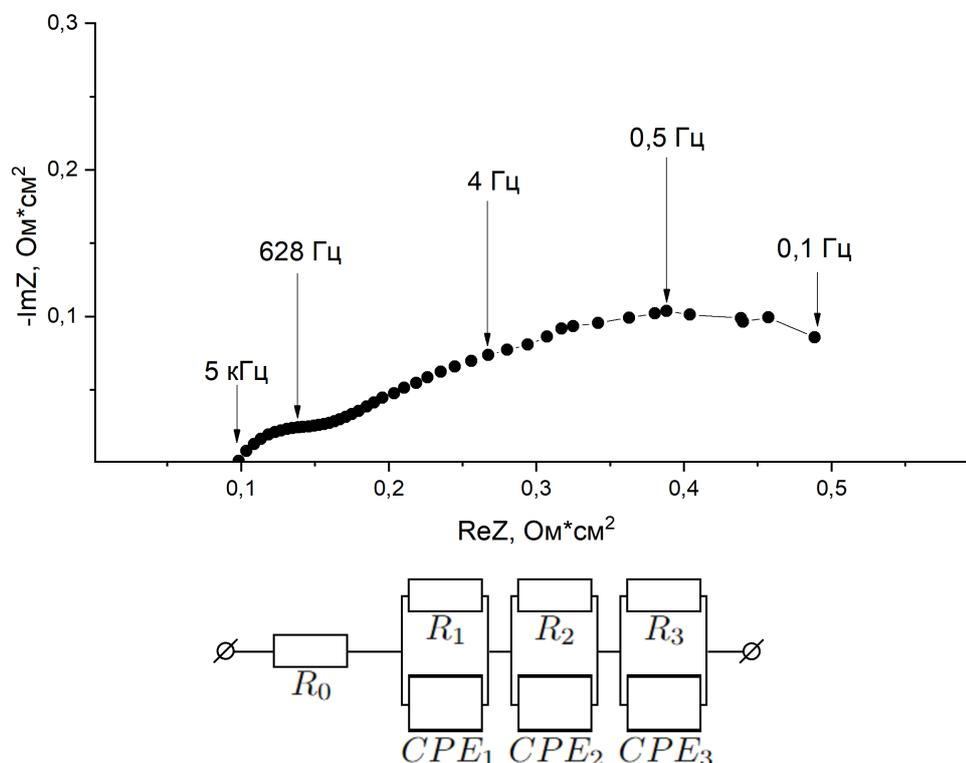


Рисунок 3.6 — Типичный спектр импеданса модельного ТОТЭ в координатах Найквиста (сверху) и эквивалентная электрическая схема (снизу). CPE — элемент постоянной фазы.

На рисунке 3.7 представлен набор импедансных спектров модельного ТОТЭ без модификаций в процессе углекислотной конверсии метана. При приложении токовой нагрузки уменьшаются высоко- и среднечастотные вклады, отвечающие активационным процессам и кинетике протекания реакций, соответственно, в то время как низкочастотный вклад, связанный с протеканием процессов диффузии, заметно возрастает. Уменьшение первых двух вкладов связано с локальным разогревом элемента за счёт джоулева тепла. Однако, по мере увеличения плотности тока через ТОТЭ возрастает количество топлива/окислителя, которое необходимо для про-

текания реакций окисления, что приводит к увеличению поляризационных потерь в низкочастотной области (частоты ниже 1 Гц), связанных с диффузионными потерями.

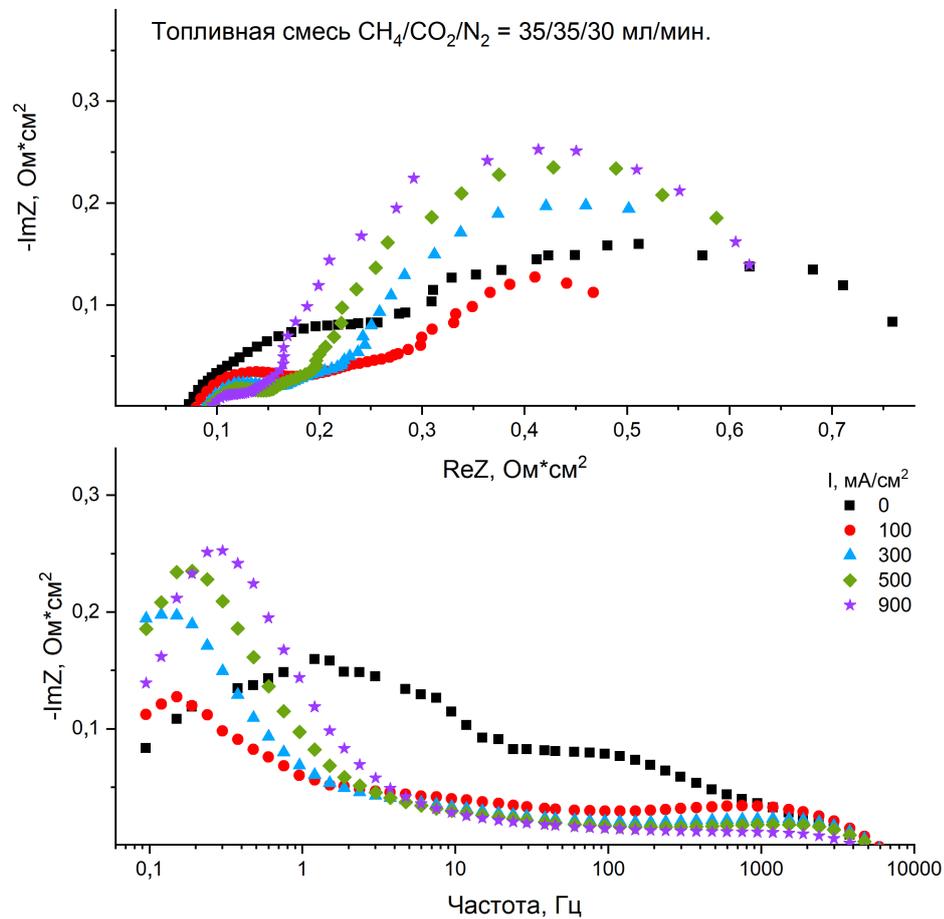


Рисунок 3.7 — Спектры импеданса модельного ТОТЭ без модификаций при различной токовой нагрузке в условиях углекислотной конверсии метана при температуре $750\text{ }^\circ\text{C}$. Спектры представлены в координатах Найквиста (сверху) и Боде (снизу).

На рисунке 3.8 представлены результаты аналогичных измерений для импрегнированного CeO_2 модельного ТОТЭ. Спектры импеданса при приложении токовой нагрузки имеют схожие изменения, что и в случае с образцом без модификаций: уменьшаются вклады от «активационной» и «кинетической» областей импеданса, а «диффузионный» вклад возрастает. Изменение мощностных характеристик модельных ТОТЭ (рисунок 3.5) при переходе на смесь для углекислотной конверсии метана вероятнее всего

связано с ростом поляризационного сопротивления, вызванного увеличением вклада, отвечающего кинетике реакции (медленной по сравнению с кинетикой окисления водорода), и вклада, соответствующего протеканию диффузионных процессов.

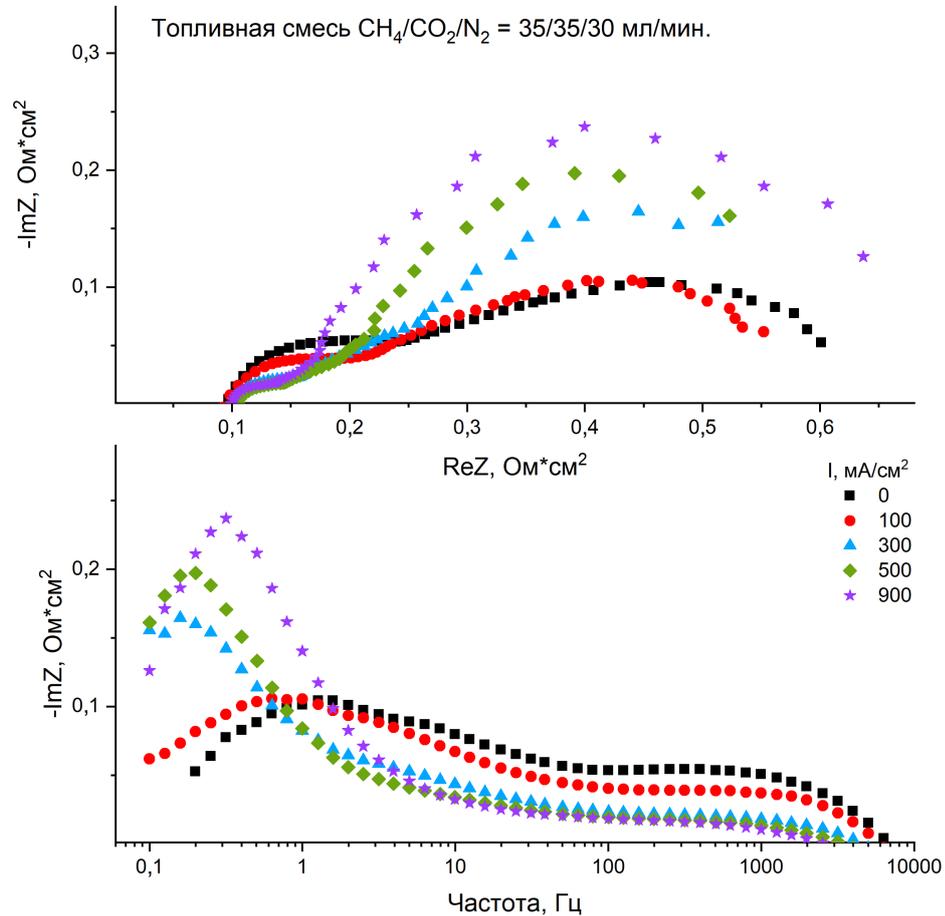


Рисунок 3.8 — Спектры импеданса импрегнированного CeO_2 модельного ТОТЭ при различной токовой нагрузке в условиях углекислотной конверсии метана при температуре $750\text{ }^\circ\text{C}$. Спектры представлены в координатах Найквиста (сверху) и Боде (снизу).

На рисунке 3.9 представлено сравнение спектров импеданса обоих образцов без токовой нагрузки и при $300\text{ mA}/\text{cm}^2$. В условиях разомкнутой цепи спектр импеданса импрегнированного CeO_2 образца имеет меньшие значения поляризационного сопротивления на всех частотах по сравнению с образцом без импрегнации, так как наночастицы диоксида церия могут являться дополнительным источником поверхностного кислорода (благодаря

изменению кислородной нестехиометрии в широком диапазоне), что приводит к ускорению кинетики протекания реакций. Однако при приложении токовой нагрузки отличие спектров наблюдается лишь в области низких частот, что может быть вызвано ускорением процессов диффузии за счёт большего количества производимого синтез-газа в присутствии диоксида церия.

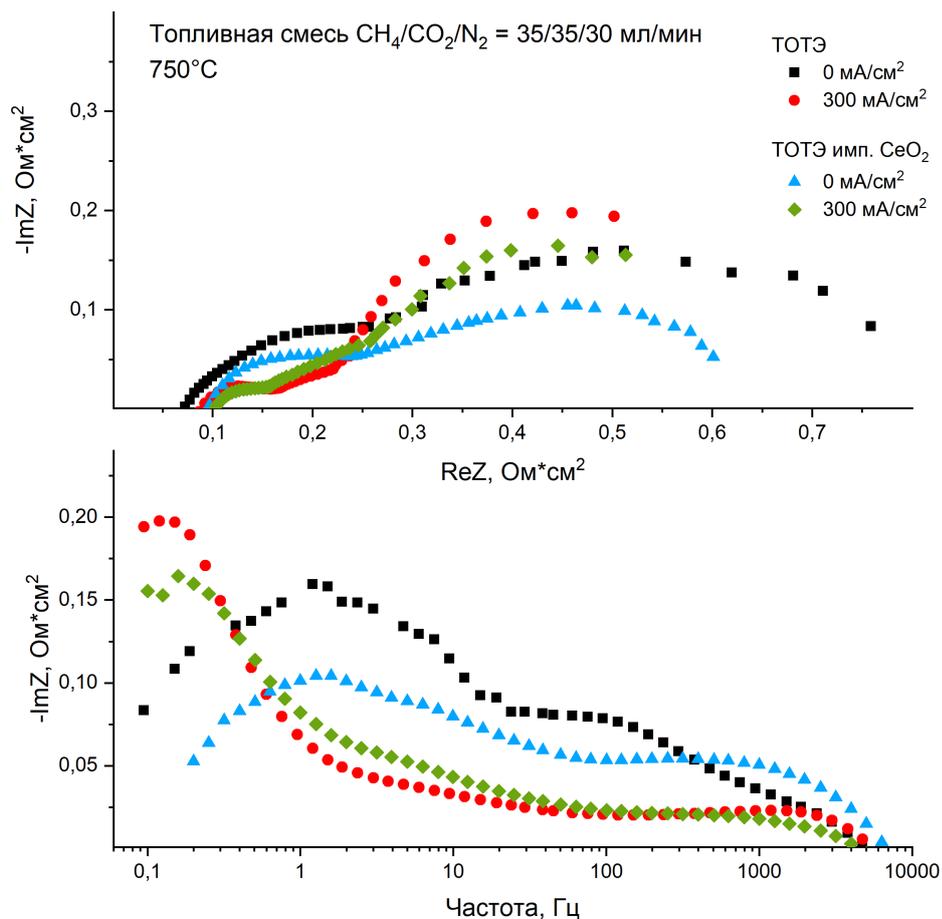


Рисунок 3.9 — Сравнение спектров импеданса модельных образцов ТОТЭ (без модификаций и импрегнированного CeO_2) при 0 mA/cm^2 и 300 mA/cm^2 в условиях углекислотной конверсии метана при температуре 750°C . Спектры представлены в координатах Найквиста (сверху) и Боде (снизу).

3.4 Исследования углеродных отложений на аноде ТОТЭ

3.4.1 Спектроскопия КРС

После продолжительных испытаний (более 100 часов) в условиях углекислотной конверсии метана были проведены исследования поверхности анода полуэлементов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. Спектры, полученные с поверхностей анодов при комнатной температуре, представлены на рисунке 3.10. Так, отмеченная линия G (1580 см^{-1}) отвечает высокоупорядоченной форме графита, а появление линий D (1350 см^{-1}) и D' (1610 см^{-1}) обусловлено наличием дефектных структур, каковыми, например, являются сажа или дефектные концы углеродных нанотрубок [40]. Как видно из представленных данных, количество углеродных осадений на аноде импрегнированного образца снижено до такой степени, что они не могут быть задетектированы методом КРС-спектроскопии. Последующие исследования методом СЭМ подтверждают наличие различных форм углерода на аноде модельного ТОТЭ без импрегнации CeO_2 , а также значительное снижение количества углеродных осадений на образцах с внесённым диоксидом церия.

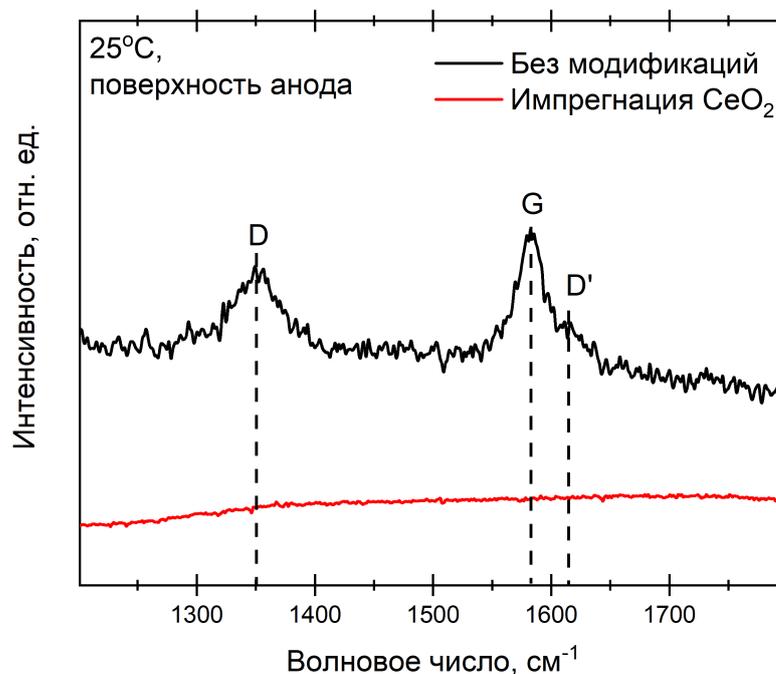


Рисунок 3.10 — Сравнение спектров комбинационного рассеяния света, полученных с поверхности образцов с и без импregnации CeO_2 после проведения внутренней углекислотной конверсии метана.

3.4.2 Сканирующая электронная микроскопия

С помощью метода сканирующей электронной микроскопии были получены изображения микроструктуры образцов до и после испытаний. На микрофотографии поперечного сечения полуэлемента без импregnации до проведения экспериментов (рисунок 3.11 сверху) можно видеть относительно крупные частицы стабилизированного диоксида циркония, которые окружены более мелкими частицами оксида никеля. При сравнении изображений поперечного сечения образцов до и после испытаний (рисунок 3.11 сверху и снизу) заметны структурные изменения анода: уменьшаются размеры зёрен диоксида циркония, изменяется морфология зёрен никеля, происходит их укрупнение. Эти изменения также сопровождаются отложением углерода на поверхности зёрен никеля, причём на поверхности анода происходит формирование углеродных нанотрубок без заметного прорастания вглубь электрода.

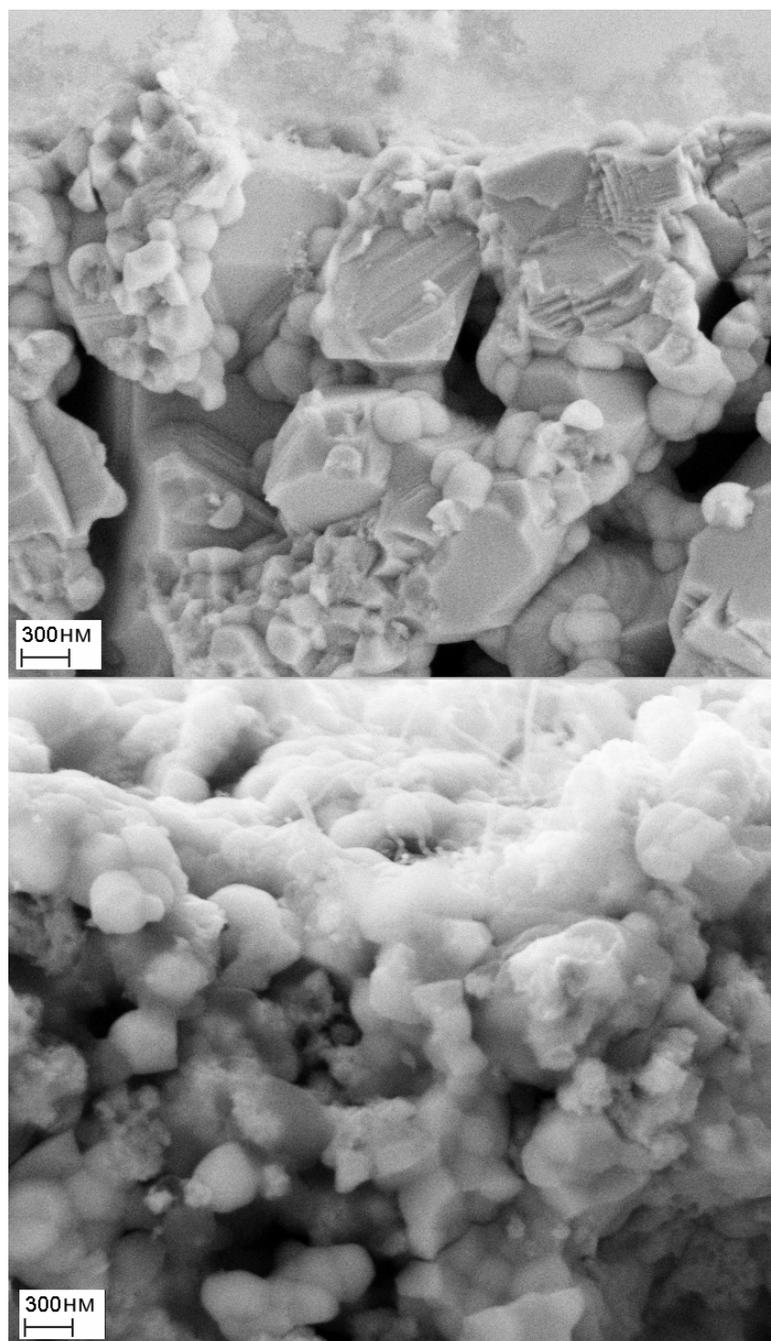


Рисунок 3.11 – СЭМ-изображения сечения приповерхностного слоя полуэлементов без модификаций до (сверху) и после (снизу) проведения внутренней углекислотной конверсии.

Аналогичную исходную картину можно наблюдать на поверхности полуэлемента до испытаний (рисунок 3.12 сверху), где агломераты частиц оксида никеля занимают большую часть пространства между крупными частицами диоксида циркония. На изображении поверхности полуэлемента после углекислотной конверсии (рисунок 3.11 снизу), полученного с ви-

зуально более тёмной области, видно, что бóльшая её часть закрыта углеродными отложениями, в частности, углеродными нанотрубками.

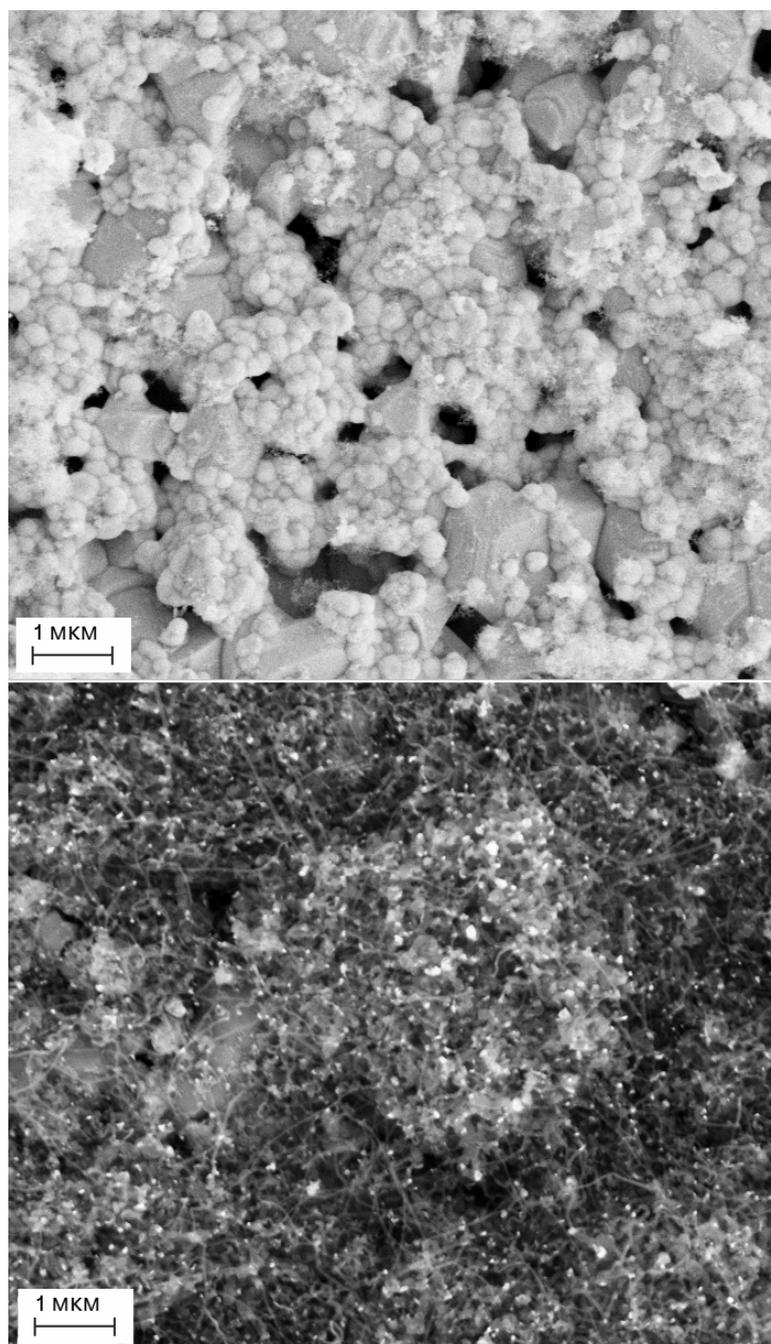


Рисунок 3.12 — СЭМ-изображения поверхности полуэлементов без модификаций до (сверху) и после (снизу) проведения внутренней углекислотной конверсии.

На микрофотографиях импрегнированных SeO_2 полуэлементов (рисунок 3.13) присутствуют области осаждения наноразмерных частиц ди-

оксида церия в виде “хлопьев”. Изменение размеров и морфологии частиц диоксида циркония и никеля аналогично образцу без модификаций, однако существенным отличием является почти полное отсутствие углеродных отложений на зёрнах никеля, вблизи которых находятся частицы диоксида церия.

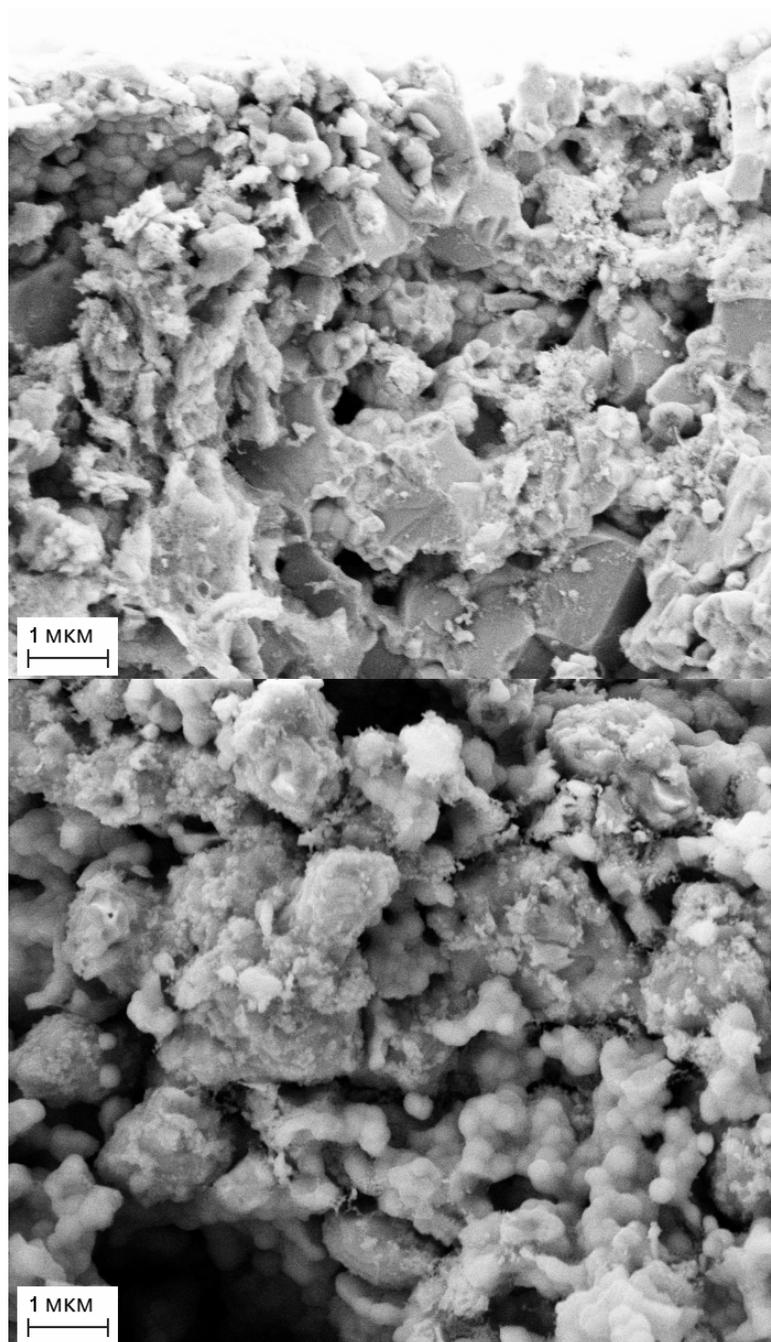


Рисунок 3.13 — СЭМ-изображения приповерхностного слоя импрегнированных CeO_2 полуэлементов до (сверху) и после (снизу) проведения внутренней углекислотной конверсии.

Результаты энергодисперсионного анализа (таблица 3.2) поверхности образцов после углекислотной конверсии также свидетельствуют о значительном уменьшении количества осаждённого углерода на образцах, содержащих диоксид церия. Из этих данных видно, что образец со слоем GDC, содержащий наибольшую долю CeO_2 , имеет наименьшее количество углеродных отложений на своей поверхности. Однако, результат образца с импрегнацией указывает на то, что для эффективного предотвращения осаждения углерода на поверхности частиц никеля достаточно гораздо меньшего количества диоксида церия.

Таблица 3.2 — Результаты энергодисперсионного анализа поверхности образцов без и с импрегнацией CeO_2 и со слоем GDC.

Образец	Доля элемента в спектре, вес.%					
	C	O	Ni	Zr	Ce	Gd
Полуэлемент без импрегнации (тёмная область)	31,99	13,47	27,21	27,34	—	—
Полуэлемент без импрегнации ("чистая" область)	21,26	14,53	33,11	31,10	—	—
Полуэлемент со слоем GDC	1,24	17,7	0,28	—	72,18	8,59
Модельный ТОТЭ, импрегни- рованный CeO_2	1,93	19,26	35,59	34,60	8,62	—

Заключение

В данной работе проводились исследования внутренней углекислотной конверсии метана на анодах ТОТЭ второго поколения, изучалось влияние добавления в анод диоксида церия. Результаты газового анализа указывают на увеличение количества производимого синтез-газа в случае образцов, импрегнированных CeO_2 . Более того, в результате ресурсных испытаний обнаружена их увеличенная стабильность по отношению к объёму получаемых реагентов и интенсивности протекания реакций в процессе углекислотной конверсии метана. Это связано с тем, что диоксид церия препятствует образованию углеродных отложений на частицах катализатора — зёрнах никеля, что подтверждается исследованиями с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света и сканирующей электронной микроскопии.

Образцы с дополнительным слоем GDC также продемонстрировали значительную устойчивость к «зауглераживанию», однако слишком высокая плотность слоя приводит к снижению каталитической активности анода и затруднению диффузии реагентов в толщу электрода.

Также были получены вольт-амперные и мощностные характеристики и спектры импеданса модельных ТОТЭ в условиях углекислотной конверсии метана. Полученные данные свидетельствуют о снижении вкладов в поляризационное сопротивление в области высоких и средних частот в случае образцов модельных ТОТЭ, импрегнированных CeO_2 . Эти вклады отвечают активационным процессам и кинетике протекания реакций соответственно. На основании проделанной работы сделан вывод об эффективности добавления диоксида церия в аноды ТОТЭ путём импрегнации.

Дополнительно, были произведены термодинамические расчёты для

определения формы углеродных отложений в условиях эксперимента. Также были проведены исследования образовавшихся в процессе эксперимента углеродных отложений на анодах ТОТЭ методом комбинационного рассеяния света, которые выявили три возможные модификации углерода: графит, дефектный углерод (сажа) и углеродные одностенные нанотрубки. Сканирующая электронная микроскопия также указывает на наличие углерода, в том числе в форме углеродных нанотрубок на анодах ТОТЭ после проведения внутренней углекислотной конверсии. Полученные экспериментальные данные согласуются с термодинамическими расчётами.

Благодарности

Автор выражает признательность научному руководителю Д. А. Агаркову за чуткое руководство, поддержку и консультации. Также хочется сказать спасибо Самойлову А. В. за ценные советы и помощь при выполнении работы. Отдельную благодарность автор выражает Г. М. Кораблёвой за бесценные рекомендации и помощь в работе. Также хочется поблагодарить Бредихина С. И. за создание рабочей атмосферы в дружном коллективе лабораторий, которому автор также выражает свою благодарность.

Литература

- [1] *Мурин, И.В.* Ионика твердого тела, том 1 / И.В. Мурин, А.К. Иванов-Шиц. — СПб: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2010.
- [2] *Мурин, И.В.* Ионика твердого тела, том 2 / И.В. Мурин, А.К. Иванов-Шиц. — СПб: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2010.
- [3] Efficiency analysis of 50 kWe SOFC systems fueled with biogas from waste water. / H. Langnickel, M. Rautanen, M. Gandiglio et al. // *Journal of Power Sources Advances*. — 2020. — Vol. 2. — P. 100009.
- [4] *Kazula, S.* Review of fuel cell technologies and evaluation of their potential and challenges for electrified propulsion systems in commercial aviation. / S. Kazula, S. de Graaf, L. Enghardt // *Journal of the Global Power and Propulsion Society*. — 2023. — Vol. 7. — P. 43–57.
- [5] *Nanadegani, F.S.* Review of exergy and energy analysis of fuel cells. / F.S. Nanadegani, B. Sunden // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2023. — Vol. 48. — P. 32875–32942.
- [6] Studies on ionic conductivity of stabilized zirconia ceramics (8YSZ) densified through conventional and non-conventional sintering methodologies. / K. Rajeswari, M. B. Suresh, U. S. Hareesh et al. // *Energy*. — 2011. — Vol. 38. — P. 3557–3564.
- [7] Investigation of scandia stabilized zirconia(ScSZ) - yttria stabilized zirconia(YSZ) composite electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells . / H.-J. Son, T. Lim, D.-R. Shin et al. // *Solid State Phenomena*. — 2007. — Vol. 124-126. — P. 795–798.

- [8] Preparation and conductivity of $Sc_2O_3 - CeO_2 - ZrO_2$ / J. Tan, Yu. Su, T. Hu et al. // *Solid State Ionics*. — 2016. — Vol. 292. — P. 22–26.
- [9] Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes. / H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz et al. // *Solid State Ionics*. — 2000. — Vol. 138. — P. 79–90.
- [10] High Performance LSC Infiltrated LSCF Oxygen Electrode for High Temperature Steam Electrolysis Application. / V. Vibhu, S. Yildiz, I. C. Vinke et al. // *Journal of The Electrochemical Society*. — 2019. — Vol. 166. — P. 102–108.
- [11] Influence of Electrode Design and Contacting Layers on Performance of Electrolyte Supported SOFC/SOEC Single Cells. / M. Kusnezoff, N. Trofimenko, M. Müller, A. Michaelis // *Materials*. — 2016. — Vol. 9, N 11. — P. 906.
- [12] Solid oxide fuel cells supported on cathodes with large straight open pores and catalyst-decorated surfaces. / Q. Lin, J. Lin, T. Liu et al. // *Solid State Ionics*. — 2018. — Vol. 323. — P. 130–135.
- [13] Development of high-performance anode supported solid oxide fuel cell. / B. Timurkutluk, C. Timurkutluk, M. D. Mat, Yu. Kaplan // *Energy Research*. — 2012. — Vol. 36. — P. 1383–1387.
- [14] *Tucker, M. C.* Development of High Power Density Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells. / M. C. Tucker // *Energy Technology*. — 2017. — Vol. 5. — P. 2175–2181.
- [15] A thermally self-sustained micro solid-oxide fuel-cell stack with high power density. / Z. Shao, S. Haile, J. Ahn, et al. // *Nature*. — 2005. — Vol. 435. — P. 795–798.

- [16] *Zhan, Zh.* Use of a catalyst layer for propane partial oxidation in solid oxide fuel cells / Zh. Zhan, S. A. Barnett // *Solid State Ionics*. — 2005. — Vol. 176. — P. 871–879.
- [17] *Park, S.* Applications of heterogeneous catalysis in the direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell. / S. Park, R. J. Gorte, J. M. Vohs // *Applied Catalysis A: General*. — 2000. — Vol. 200. — P. 55–61.
- [18] *Costa-Nunes, O.* A Study of Direct-Conversion SOFC with n-Butane at Higher Fuel Utilization. / O. Costa-Nunes, R. J. Gorte, J. M. Vohs // *Journal of The Electrochemical Society*. — 2003. — Vol. 150.
- [19] *Murray, E. P.* Solid Oxide Fuel Cells Utilizing Dimethyl Ether Fuel. / E. P. Murray, S. J. Harris, H. Jen // *Journal of The Electrochemical Society*. — 2002. — Vol. 149.
- [20] Performance of SOFCs using model waste gases: A case study. / E.V. Tsipis, D.V. Matveev, A.U. Sharafutdinov et al. // *Fuel*. — 2024. — Vol. 358.
- [21] Direct Oxidation of Liquid Fuels in a Solid Oxide Fuel Cell. / H. Kim, S. Park, R. J. Gorte, J. M. Vohs // *Journal of The Electrochemical Society*. — 2001. — Vol. 148.
- [22] *Gür, T.M.* High performance solid oxide fuel cell operating on dry gasified coal. / T.M. Gür, M. Homel, A. V. Virkar // *Journal of Power Sources*. — 2010. — Vol. 195. — P. 1085–1090.
- [23] $C - O - H_2$ ternary diagram for evaluation of carbonactivity in CH_4 -containing gas mixtures. / T. R. Ribeiro, J. B. Ferreira Neto, C. Takano et al. // *Journal of Materials Research and Technology*. — 2021. — Vol. 13. — P. 1576–1585.

- [24] *Gür, T.M.* Comprehensive review of methane conversion in solid oxide fuel cells: Prospects for efficient electricity generation from natural gas. / T.M. Gür // *Progress in Energy and Combustion Science.* — 2016. — Vol. 54. — P. 1–64.
- [25] Autothermal reforming of methane over an integrated solid oxide fuel cell reactor for power and syngas co-generation. / D. Fan, Yi. Gao, F. Liu et al. // *Journal of Power Sources.* — 2021. — Vol. 513. — P. 230536.
- [26] *Отто, М.* Современные методы аналитической химии, издание 3. / М. Отто. — Москва: Техносфера, 2008.
- [27] *Бёккер, Ю.* Спектроскопия. / Ю. Бёккер. — Москва: Техносфера., 2009.
- [28] Preparation of dense and uniform $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3+\delta}$ (LSCF) films for fundamental studies of SOFC cathodes. / J.-W. Lee, Z. Liu, H. Yang, et al. // *Journal of Power Sources.* — 2009. — Vol. 190, N 2. — P. 307–310.
- [29] 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, N 1. — P. 307–309.
- [30] 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.
- [31] *Yadav, A. K.* A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy. / A. K. Yadav, P. Singh // — *RSC Advances.* — Vol. 5, N 83. — P. 67583–67609.

- [32] Composition-gradient protective coatings for solid oxide fuel cell interconnectors. / N. V. Demeneva, O. V. Kononenko, D. V. Matveev et al. // *Materials Letters*. — 2019. — Vol. 240. — P. 201–204.
- [33] 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, D. A. Agarkov, I. N. Burmistrov et al. // *ECS Trans.* — 2021. — Vol. 103, N 1. — P. 1301–1317.
- [34] 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. — P. 133–137.
- [35] In-situ Raman spectroscopy analysis of the interface between ceria containing SOFC anode and stabilized zirconia electrolyte. / D. A. Agarkov, I. N. Burmistrov, F. M. Tsybrov et al. // *Solid State Ionics*. — 2018. — Vol. 319C. — P. 125–129.
- [36] http://kceracell.com/pdf/2015_Kceracell.pdf.
- [37] <https://www.newlaser.ru/laser/lc/minimarker2-20a4.php>.
- [38] <http://www.amtest-smt.com/en/products/production-equipment/stencil--screen-printing/ekra/ekra-e2,190.html>.
- [39] <http://kceracell.com/cathode.html>.
- [40] *Bokobza, L.* Raman Spectra of Carbon-Based Materials (from Graphite to Carbon Black) and of Some Silicone Composites. / L. Bokobza, M. Couzi, J.-L. Bruneel // *Journal of Carbon Research*. — 2015. — Vol. 1, N 1. — P. 77–94.