

Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 174–179

Electrochemical Energetics, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 174–179

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-174-179>, EDN: HKEVKY

Научная статья

УДК 544.653.2/.3

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЁН РЕЛАКСАЦИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ТРУБЧАТЫХ ТОТЭ

С. А. Чикишев¹, А. В. Иванов^{1,2}, А. Ю. Строева¹, О. С. Бервицкая¹, В. А. Ичетовкина¹,
З. Н. Ичетовкин^{1,2}, М. С. Бобро¹, В. А. Воротников^{1,2}, А. М. Дувакин¹, А. В. Кузьмин^{1,2}✉

¹Вятский государственный университет

Россия, 610000, г. Киров, ул. Московская, д. 36

²Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18

Чикишев Степан Андреевич, магистрант, инженер-лаборант, chikishev.stepa@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0005-8902-597X>

Иванов Алексей Витальевич, ^{1,2}младший научный сотрудник, alehaww@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7666-831X>

Строева Анна Юрьевна, ведущий научный сотрудник, stroevaanna@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6772-3321>

Бервицкая Ольга Сергеевна, старший преподаватель, bervickaja@rambler.ru, <https://orcid.org/0009-0009-8621-9591>

Ичетовкина Виктория Андреевна, магистрант, инженер-лаборант, victoria.ichetovkina@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0004-2501-5628>

Ичетовкин Захар Николаевич, ¹инженер-лаборант, ²аспирант, zakhar1030@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0008-0370-4528>

Бобро Марк Сергеевич, инженер, usr22323@vyatsu.ru, <https://orcid.org/0009-0008-2430-2528>

Воротников Владимир Андреевич, ^{1,2}младший научный сотрудник, vorotnikov130@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0247-6198>

Дувакин Анатолий Михайлович, магистрант, инженер-лаборант, tolik.duvakin@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0000-3697-6169>

Кузьмин Антон Валериевич, кандидат химических наук, доцент, ¹заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических производств, ²старший научный сотрудник, a.v.kuzmin@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0700-662X>

Аннотация. С помощью метода распределения времён релаксации исследованы электродные процессы в трубчатом твердооксидном топливном элементе. Путём анализа емкостей процессов и изменения их энергии активации в результате последовательной активации электродов сделан вывод о локализации процессов и их природе. Наибольший вклад в общее сопротивление ячейки вносят катодные процессы на границах электрод-контакт и электрод-электролит.

Ключевые слова: электрохимический импеданс, метод распределения времён релаксации, трубчатый твердооксидный топливный элемент, энергия активации, процессы на интерфейсе, электродные процессы

Благодарности. Работа выполнена в рамках стратегического проекта ВятГУ «Среда обитания» при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030».

Для цитирования: Чикишев С. А., Иванов А. В., Строева А. Ю., Бервицкая О. С., Ичетовкина В. А., Ичетовкин З. Н., Бобро М. С., Воротников В. А., Дувакин А. М., Кузьмин А. В. Применение метода распределения времён релаксации для анализа поляризационного сопротивления трубчатых ТОТЭ // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 174–179. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-174-179>, EDN: HKEVKY

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Application of the distribution of relaxation times method for the analysis of the polarization resistance of tubular SOFC

S. A. Chikishev¹, A. V. Ivanov¹, A. Y. Stroeva¹, O. S. Bervitskaya¹, V. A. Ichetovkina¹, Z. N. Ichetovkin^{1,2},
M. S. Bobro¹, V. A. Vorotnikov^{1,2}, A. M. Duvakin¹, A. V. Kuzmin^{1,2}✉

¹*Vyatka State University*

36 Moskovskaya St., Kirov 610000, Russia

²*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry the Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences*

18 Kutateladze St., Novosibirsk 630090, Russia

Stepan A. Chikishev, chikishev.stepa@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0005-8902-597X>

Alexey V. Ivanov, alehaww@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7666-831X>

Anna Y. Stroeva, stroevaanna@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6772-3321>

Olga S. Bervitskaya, bervickaja@rambler.ru, <https://orcid.org/0009-0009-8621-9591>

Victoria A. Ichetovkina, victoria.ichetovkina@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0004-2501-5628>

Zakhar N. Ichetovkin, zakhar1030@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0008-0370-4528>

Mark S. Bobro, bobro.mark@rambler.ru, <https://orcid.org/0009-0008-2430-2528>

Vladimir A. Vorotnikov, vorotnikov130@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0247-6198>

Anatoly M. Duvakin, tolik.duvakin@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0000-3697-6169>

Anton V. Kuzmin, a.v.kuzmin@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0700-662X>

Abstract. Electrode processes occurring in a tubular solid oxide fuel cell were studied using the distribution of relaxation time (DRT) method. The conclusion about the localization of the processes and their nature was made by analyzing the capacitances of the processes and changing their activation energy because of sequential activation of the electrodes. The greatest contribution to the total resistance of the cell was made by cathodic processes at the electrode-contact and electrode-electrolyte boundaries.

Keywords: electrochemical impedance, relaxation time distribution method, tubular solid oxide fuel cell, activation energy, interface processes, electrode processes

Acknowledgments. The work was carried out within the framework of the strategic project “Living environment” with the financial support of the strategic academic leadership program “Priority 2030”.

For citation: Chikishev S. A., Ivanov A. V., Stroeva A. Yu., Bervitskaya O. S., Ichetovkina V. A., Ichetovkin Z. N., Bobro M. S., Vorotnikov V. A., Duvakin A. M., Kuzmin A. V. Application of the distribution of relaxation times method for the analysis of the polarization resistance of tubular SOFC. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 174–179 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-174-179>, EDN: HKEVKY

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

ВВЕДЕНИЕ

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) представляют собой электрохимические устройства, преобразующее энергию окислительно-восстановительной реакции в электрическую непосредственно. ТОТЭ состоит из пористых электродов – катода и анода, разделённых слоем кислород-ион проводящей керамической мембраны, а также из газовых пространств, контактирующих с электродами [1]. Одной из главных задач при создании таких устройств является выявление лимитирующих процессов на отдельных электродах. Часто для этой цели применяют метод электрохимического импеданса для трёхэлектродной ячейки. Такой подход широко распространён при исследовании модельных ТОТЭ, однако введение

третьего электрода в реальный ТОТЭ трубчатой конструкции для анализа его работы вызывает ряд технических трудностей [2]. Поэтому для выявления лимитирующих процессов мы решили использовать метод распределения времён релаксации (DRT).

Метод DRT представляет собой новый подход к анализу спектров импеданса, позволяющий разделять даже близко идущие по частоте процессы за счёт его высокой чувствительности. Принцип работы метода DRT подробно описан в статьях [3, 4].

Для определения природы лимитирующих процессов и их локализации на электроде воздействуют определённым образом и оценивают реакцию системы на воздействие. В качестве воздействия можно выбрать варьирование концентраций газов

в смеси, активацию или изменение микро-структуры отдельных электродов [5]. По реакции спектра на воздействие можно определить принадлежность процессов к отдельным электродам.

МЕТОДЫ

В настоящей работе был исследован анод-несущий трубчатый ТОТЭ. Состав слоёв (от анода к катоду) с учетом исходного массового соотношения компонентов в композитах: Ni(Pt)/Ni : (ZrO₂)_{0.9}(Y₂O₃)_{0.1} (60 : 40)/Ni : (ZrO₂)_{0.89}(Sc₂O₃)_{0.10}(Y₂O₃)_{0.01} (56 : 44)/(ZrO₂)_{0.89}(Sc₂O₃)_{0.10}(Y₂O₃)_{0.01}/Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ}/La₂NiO_{4+δ} : Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ} (56 : 44)/LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ}/Ni(Pt). Анодные композиты были получены путем совместного помола NiO и материала электролита в планетарной мельнице RetschPM200 (Retsch, Германия) в присутствии изопропанола в указанных выше соотношениях. Размер частиц NiO составит 3–5 мкм, YSZ и SSZ – 1–2 мкм. Несущий анод был изготовлен методом горячего шликерного литья на установке «ЭКОН-УГШЛ» (НПП АО «ЭКОН», Россия). В качестве термопластичного связующего использована смесь парафина, воска и олеиновой кислоты. Для формирования пористой микро-структуры использован кукурузный крахмал. Предварительный отжиг с целью удаления связующего и порообразователя проводили в муфельной печи SNOL 6 7/1300-VP (AB «UMEGA», Литва) по режиму, указанному в работе [6].

Нанесение последующих слоёв осуществляли на экспериментальной установке, поддерживая постоянную скорость извлечения заготовки из суспензии. Электролит и катодные слои наносили в два этапа. После нанесения каждого слоя заготовки сушили на воздухе до полного высыхания, после чего проводилась их термообработка в муфельной печи MufLab ML10/1800 («MufLab», Россия). Температура предварительной обработки составила 1100°C, а конечной – 1450°C при скорости нагрева 100°C в час, охлаждения – 200°C в час. В готовом топливном элементе толщина несущей

го анода составила 1 мм, функциональных катодного и анодного слоев – по 10 мкм, соответственно, а толщина электролита – 25 мкм. Толщина коллекторного слоя составила 60 мкм.

Высокотемпературные исследования проводили в трубчатой печи собственного производства на атмосферном воздухе и водороде при помощи экспериментальной измерительной ячейки с отдельными газовыми пространствами на основе алундовой керамики. Вклейка образцов для испытаний осуществлялась при помощи стеклогерметиков собственной разработки [7, 8]. В качестве источника водорода использовали генератор водорода Цвет-Хром 6 серия АВ. Электрохимические характеристики были исследованы с использованием потенциостата PS-20 («SmartStat», Россия) в диапазоне температур 700–850°C с шагом 50°C при двухконтактной четырёхпроводной схеме подключения в режиме напряжения разомкнутой цепи. Для воздействия на систему была выбрана последовательная активация электродов изготовленного топливного элемента. Анод был активирован оксидом церия (CeO), катод – нитратом празеодима (Pr(NO₃)₃). В качестве токоподводов была использована никелевая проволока, покрытая платиной.

Расчёт функции распределения времён релаксации проводили при помощи программного пакета DRT-tools [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры распределения времён релаксации приведены на рис. 1. Для проверки правильности выбора параметра регуляризации по результатам расчёта DRT-функций был смоделирован спектр импеданса. Смоделированный и экспериментальный спектры сходятся между собой, что подтверждает достоверность анализа методом DRT.

На спектрах каждый пик соответствует электрохимическому процессу. По реакции пиков на активацию отдельных электродов можно судить о их принадлежности

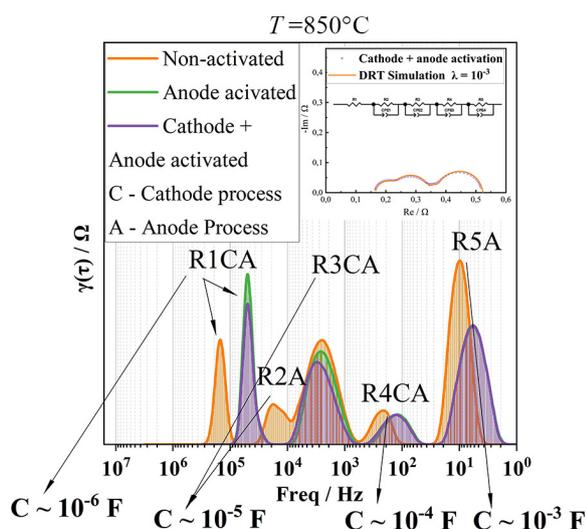
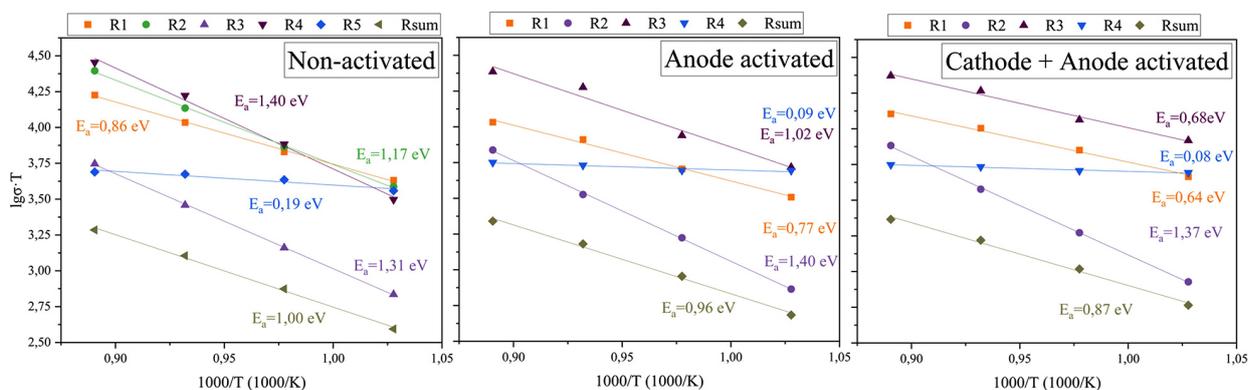


Рис. 1. Функция распределения времён релаксации для ячейки с последовательно активированными электродами, оценка правильности выбора параметра регуляризации путём сравнения смоделированного по результатам DRT спектра с экспериментальным спектром (цвет онлайн)

Fig. 1. The function of the distribution of relaxation times calculated for the cell with sequentially activated electrodes and estimation of the selection of regularization parameter by comparing the simulated spectrum based on DRT results and the experimental spectrum (color online)

к тому или иному электродному процессу, а расчёт ёмкостей процессов позволит определить их природу [9].

Так, пики R2, R4 и R5 отреагировали на активацию анода, но не отреагировали на катодную активацию, что даёт основание отнести их к анодным процессам. Пики R1 и R3 отреагировали на активацию обоих электродов, что говорит о том, что эти пики являются наложением катодных и анодных процессов. Ёмкости процессов R1, R2 и R3 позволяют сделать вывод, что они относятся к контактным процессам. Вероятно, эти процессы локализируются как с анодной, так и с катодной стороны на интерфейсе электрод-электролит. Наличие лимитирующих процессов в этом частотном диапазоне говорит о слабой взаимной адгезии функциональных слоев. Процессы R4 и R5 имеют электрохимическую и диффузионную природу соответственно. Стоит отметить, что сильное завышение сопротивления диффузионных процессов характерно для спектров, снятых в режиме напряжения разомкнутой цепи.



E_a , eV	R1	R2	R3	R4	R5	Rsum
Non-activated	0,86	1,17	1,31	1,40	0,19	1,00
Anode activated	0,77	→	1,40	1,02	0,09	0,96
Anode+Cathode activated	0,64	→	1,37	0,68	0,08	0,87

Рис. 2. Динамика изменения энергии активации поляризационных процессов в результате активации электродов

Fig. 2. The change in the activation energy of electrode processes as a result of the electrodes activation

Для получения дополнительной информации был проведён анализ изменения энергии активации поляризационных процессов в зависимости от активации электродов (рис. 2).

Изменение энергии активации процессов подтверждает предыдущие предположения и позволяет сделать новые выводы: энергия активации процесса R4 изменилась при активации обоих электродов, что говорит о его принадлежности к обоим электродам. Тот же вывод можно сделать и для процесса R1. Диффузионный процесс R5 локализуется на аноде. Процесс R2 после активации анода пропадает со спектра, однако резкое увеличение энергии активации процесса R3 указывает на то, что процесс R2 был поглощён процессом R3. Также по изменению суммарной энергии активации можно заключить, что наибольший вклад в сопро-

тивление топливной ячейки вносят катодные процессы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе показан подход к анализу поляризационного сопротивления в ходе работы реального топливного элемента, основанный на анализе функций распределения времён релаксации и изменения энергии активации. По полученным данным определены лимитирующие стадии. Так, по результатам анализа энергии активации процессов и их емкостей видно, что наибольший вклад в общее сопротивление данной ячейки трубчатого твердооксидного топливного элемента вносят интерфейсные процессы на границе катод-электролит.

Данный подход также перспективен для анализа причин деградации топливных элементов при их длительной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванов-Шиц А. К., Мурин И. В.* Ионика твердого тела : в 2 т. СПб. : Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2000. Т. 1. 616 с. ; Т. 2. 1000 с.

2. *Cimenti M., Co A. C., Birss V. I., Hill J. M.* Distortions in Electrochemical Impedance Spectroscopy Measurements Using 3-Electrode Methods in SOFC. I—Effect of Cell Geometry // *Fuel Cells*. 2007. Vol. 7, № 5. P. 364–376. <https://doi.org/10.1002/fuce.200700019>

3. *Gavrilyuk A. L., Osinkin D. A., Bronin D. I.* The use of Tikhonov regularization method for calculating the distribution function of relaxation times in impedance spectroscopy // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2017. Vol. 53, № 6. P. 575–588. <https://doi.org/10.1134/S1023193517060040>

4. *Wan T. H., Saccoccio M., Chen C., Ciucci F.* Influence of the discretization methods on the distribution of relaxation times deconvolution: Implementing radial basis functions with DRTtools // *Electrochimica Acta*. 2015. Vol. 184. P. 483–499. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.097>

5. *Osinkin D. A.* Detailed analysis of electrochemical behavior of high-performance solid oxide fuel cell using DRT technique // *J. Power*

Sources. 2022. Vol. 527. Article number 231120. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231120>

6. *Грибовский П. О.* Горячее литье керамических изделий. М. : Госэнергоиздат, 1961. 400 с.

7. *Krainova D. A., Saetova N. S., Farlenkov A. S., Khodimchuk A. V., Polyakova I. G., Kuzmin A. V.* Long-term stability of SOFC glass sealant under oxidising and reducing atmospheres // *Ceramics International*. 2021. Vol. 47, № 7. P. 8973–8979. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.019>

8. *Krainova D. A., Saetova N. S., Polyakova I. G., Farlenkov A. S., Zamyatin D. A., Kuzmin A. V.* Behaviour of 54.4SiO₂-13.7Na₂O-1.7K₂O-5.0CaO-12.4MgO-0.6Y₂O₃-11.3Al₂O₃-0.9B₂O₃ HT-SOFC glass sealant under oxidising and reducing atmospheres // *Ceramics International*. 2022. Vol. 48, № 5. P. 6124–6130. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.151>

9. *Емельянова Ю. В., Морозова М. В., Михайловская З. А., Буянова Е. С.* Импедансная спектроскопия: теория и применение : учебное пособие. Екатеринбург : Изд-во Уральского ун-та, 2017. 156 с.

REFERENCES

1. *Ivanov-Shits A. K., Murin I. V.* *Ionika tverdogo tela: v 2 t.* [Solid state ionics: in 2 vols]. Saint Petersburg,

Saint Petersburg University Publ., 2000, vol. 1, 616 p. ; vol. 2, 1000 p. (in Russian).

2. Cimenti M., Co A. C., Birss V. I., Hill J. M. Distortions in Electrochemical Impedance Spectroscopy Measurements Using 3-Electrode Methods in SOFC. I—Effect of Cell Geometry. *Fuel Cells*, 2007, vol. 7, no. 5, pp. 364–376. <https://doi.org/10.1002/face.200700019>

3. Gavrilyuk A. L., Osinkin D. A., Bronin D. I. The use of Tikhonov regularization method for calculating the distribution function of relaxation times in impedance spectroscopy. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2017, vol. 53, no. 6, pp. 575–588. <https://doi.org/10.1134/S1023193517060040>

4. Wan T. H., Saccoccio M., Chen C., Ciucci F. Influence of the discretization methods on the distribution of relaxation times deconvolution: Implementing radial basis functions with DRTtools. *Electrochimica Acta*, 2015, vol. 184, pp. 483–499. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.097>

5. Osinkin D. A. Detailed analysis of electrochemical behavior of high-performance solid oxide fuel cell using DRT technique. *J. Power Sources*, 2022, vol. 527, article no. 231120. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231120>

6. Gribovsky P. O. *Goryachee lit'e keramicheskikh izdelii* [Hot casting of ceramic products]. Moscow, Gosenergoizdat, 1961. 400 p. (in Russian).

7. Krainova D. A., Saetova N. S., Farlenkov A. S., Khodimchuk A. V., Polyakova I. G., Kuzmin A. V. Long-term stability of SOFC glass sealant under oxidising and reducing atmospheres. *Ceramics International*, 2021, vol. 47, no. 7, pp. 8973–8979. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.019>

8. Krainova D. A., Saetova N. S., Polyakova I. G., Farlenkov A. S., Zamyatin D. A., Kuzmin A. V. Behaviour of 54.4SiO₂-13.7Na₂O-1.7K₂O-5.0CaO-12.4MgO-0.6Y₂O₃-11.3Al₂O₃-0.9B₂O₃ HT-SOFC glass sealant under oxidising and reducing atmospheres. *Ceramics International*, 2022, vol. 48, no. 5, pp. 6124–6130. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.151>

9. Yemelyanova Yu. V., Morozova M. V., Mikhailovskaya Z. A., Buyanova E. S. *Impedansnaya spektroskopiya: teoriya i primenenie: uchebnoe posobie* [Impedance spectroscopy: Theory and application. A study guide]. Yekaterinburg, Ural University Publ., 2017. 156 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 14.10.2024; одобрена после рецензирования 08.11.2024; принята к публикации 08.11.2024
The article was submitted 14.10.2024; approved after reviewing 08.11.2024; accepted for publication 08.11.2024