

Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 180–184

Electrochemical Energetics, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 180–184

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-180-184>, EDN: KEZDMX

Научная статья

УДК 544.6:621.355

УЛУЧШЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ТРУБЧАТЫХ ТОТЭ ЗА СЧЁТ ПРИМЕНЕНИЯ НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТОВОГО СПЛАВА В СОСТАВЕ КОМПОЗИТНОГО АНОДА

А. В. Иванов^{1,2✉}, С. А. Чикишев¹, О. С. Бервицкая¹, В. А. Ичетовкина¹, З. Н. Ичетовкин^{1,2},
А. М. Фоминых¹, В. А. Воротников^{1,2}, М. С. Бобро¹, А. В. Кузьмин^{1,2}

¹Вятский государственный университет

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

²Институт химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

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

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

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

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>

Фоминых Александр Михайлович, магистрант, alex_mf@inbox.ru, <https://orcid.org/0009-0002-4328-6021>

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

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

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. Изучены электрохимические характеристики ТОТЭ и анодных симметричных ячеек с классическими никель-керметными и модифицированными никель-кобальт керметными анодами методами вольтамперметрии, электрохимического импеданса и методом распределения времени релаксации. Трубчатый ТОТЭ с модифицированным анодом обладает более высокой мощностью, а также демонстрирует меньшую потерю мощности при снижении температуры, что обусловлено более высокой электропроводностью и меньшей энергией активации электродной реакции анода.

Ключевые слова: ТОТЭ, аноды, никель-керметы, никель, кобальт, YSZ, SSZ, импеданс, метод распределения времён релаксации

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-30051).

Для цитирования: Иванов А. В., Чикишев С. А., Бервицкая О. С., Ичетовкина В. А., Ичетовкин З. Н., Фоминых А. М., Воротников В. А., Бобро М. С., Кузьмин А. В. Улучшение характеристик трубчатых ТОТЭ за счёт применения никель-кобальтового сплава в составе композитного анода // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 180–184. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-180-184>, EDN: KEZDMX

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

Article

Application of nickel-cobalt alloy in the composite anode to enhance characteristics of tubular SOFCs

A. V. Ivanov^{1,2✉}, S. A. Chikishev¹, O. S. Bervitskaya¹, V. A. Ichetovkina¹, Z. N. Ichetovkin^{1,2},
A. M. Fominykh¹, V. A. Vorotnikov^{1,2}, M. S. Bobro¹, A. V. Kuzmin^{1,2}

¹Vyatka State University

36 Moskovskaya St., Kirov 610000, Russia

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

18 Kutateladze St., Novosibirsk 630090, Russia

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

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

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>

Alexander M. Fominykh, alex_mf@inbox.ru, <https://orcid.org/0009-0002-4328-6021>

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

Mark S. Bobro, usr22323@vyatsu.ru, <https://orcid.org/0009-0008-2430-2528>

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

Abstract. The electrochemical characteristics of the tubular solid oxide fuel cells (SOFC) and the symmetrical anodic cells with conventional nickel-cermet and modified nickel-cobalt cermet anodes were studied using voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, and distribution of relaxation time analysis. The tubular SOFC with the modified anode exhibited higher power output and demonstrated lower power loss at reduced temperatures, which is attributed to higher electrical conductivity and lower activation energy of the anodic electrode reaction.

Keywords: SOFC, anodes, nickel-cermets, nickel, cobalt, YSZ, SSZ, impedance, distribution of relaxation time

Acknowledgments. This work was carried out with the financial support of the grant from the Russian Science Foundation (project No. 21-79-30051).

For citation: Ivanov A. V., Chikishev S. A., Bervitskaya O. S., Ichetovkina V. A., Ichetovkin Z. N., Fominykh A. M., Vorotnikov V. A., Bobro M. S., Kuzmin A. V. Application of nickel-cobalt alloy in the composite anode to enhance characteristics of tubular SOFCs. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 180–184 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-180-184>, EDN: KEZDMX

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

ВВЕДЕНИЕ

Применение трубчатой анод-несущей конструкции в твердооксидных топливных элементах предъявляет высокие требования к анодному материалу такие, как высокая электропроводность, механическая прочность, газопроницаемость, высокая электрохимическая активность и др. [1]. На данный момент самые распространённые анодные материалы представлены композитами на основе никеля и керамики [1]. Никель обладает наивысшей электрохимической активностью к реакции окисления водорода среди всех чистых металлов. Однако применение его в композитном аноде приводит к появлению ряда недостатков, таких как отравление поверхности никеля серой и углеродом при работе на углеводородном топливе, деградация микроструктуры и агломерация частиц никеля при работе с высоким

парциальным давлением воды в топливной смеси и высокой плотности тока и др. [1]. Возможным решением указанных проблем может стать модификация материалов анода путём введения в состав композита сплава на основе никеля, например сплава никель-кобальта. Однако в литературе мало сведений о никель-кобальтовых керметных электродах, и в ТОТЭ с трубчатой конструкцией такие электроды ранее не применялись [2].

В данной работе проведен сравнительный анализ характеристик единичных трубчатых элементов с двухслойными керметными анодами: стандартными Ni-YSZ/Ni-SSZ и модифицированными $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{-YSZ/Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{-SSZ}$, где YSZ и SSZ – оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия и скандия $0.9(\text{ZrO}_2)\text{-}0.1(\text{Y}_2\text{O}_3)$ и $0.89(\text{ZrO}_2)\text{-}0.1(\text{Sc}_2\text{O}_3)\text{-}0.01(\text{Y}_2\text{O}_3)$ соответственно.

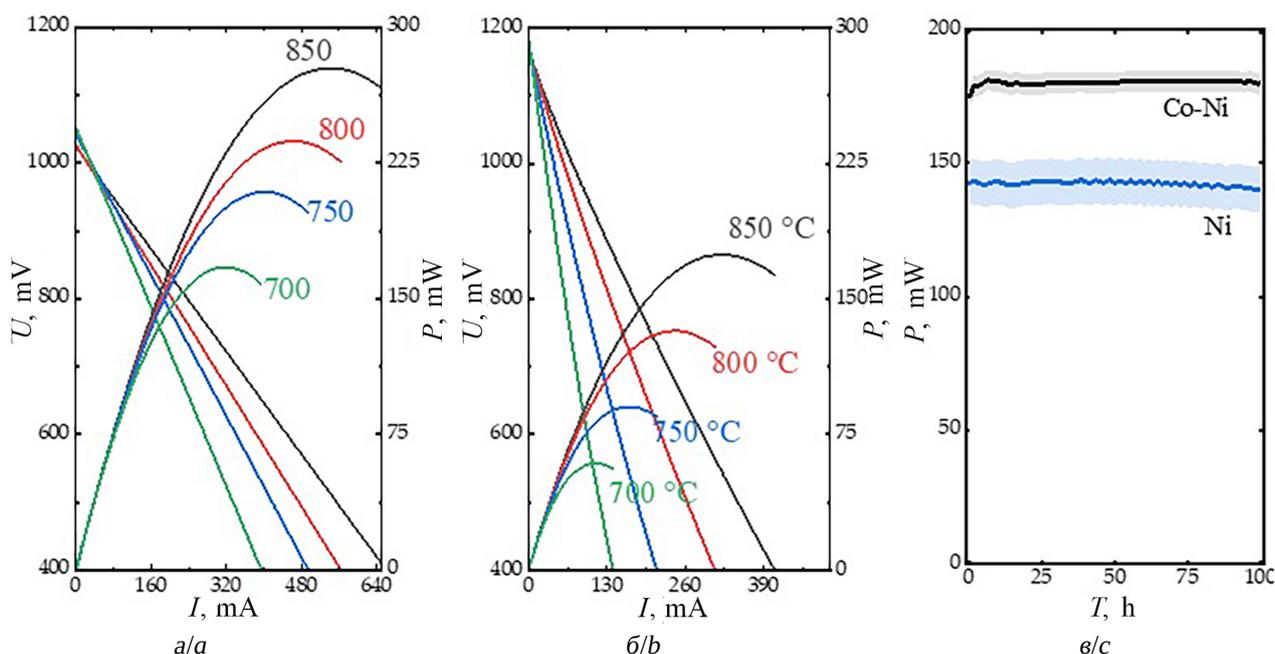


Рис. 1. Вольтамперные и мощностные характеристики топливных элементов: а – ячейка с $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}/\text{YSZ-Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{-SSZ}$ анодом; б – ячейка с Ni-YSZ/Ni-SSZ анодом; в – ресурсные испытания на протяжении 100 часов (цвет онлайн)

Fig. 1. Volt-ampere and power characteristics of fuel cells: а – cobalt-nickel cermet ($\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}/\text{YSZ-Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{-SSZ}$); б – classic nickel cermet (Ni-YSZ/Ni-SSZ); в – life-cycle tests for 100 hours (color online)

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Стандартные Ni-YSZ/Ni-SSZ и модифицированные $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{-YSZ/Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{-SSZ}$ аноды были получены твердофазным методом. Для коллекторного слоя использовали состав $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}$, а для функционального слоя – состав $\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}$, для стандартного композита использовали оксид никеля в обоих слоях. Полученные порошки измельчали в планетарной мельнице. Для изготовления композитных материалов использовали порошки базовых оксидов металлов и смешивали с YSZ (оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия) и SSZ (оксид циркония, стабилизированный оксидом скандия) для функционального слоя [3] в среде изопропанола в объемном соотношении 1:1, после чего также измельчали в планетарной мельнице. Полученные суспензии сушили и прокаливали. Изготовление несущих трубчатых анодов из полученных композитов проводили согласно методике, описанной в [4]. На получен-

ные трубчатые подложки $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O/YSZ}$ и NiO/YSZ наносили функциональный слой анода состава $\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O/SSZ}$ и NiO/SSZ соответственно. Электролит SSZ/SDC (где SDC – диоксид церия, допированный гадолинием $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$) наносили методом окунания в два этапа, включающих нанесение слоя SSZ из суспензии и обжиг при 1450°C и нанесение слоя из 3% мас. раствора нитратов церия и гадолиния и обжига при 1200°C . Затем наносили двухслойный катод: функциональный слой LNO-SDC-CuO (59% мас. $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, 39% мас. $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, 2% мас. CuO) и коллекторный слой LNF ($\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$) методом окунания в суспензию. Изготовленные топливные элементы монтировались в измерительную двухзондовую ячейку, газовые коллекторы герметизировались с помощью стекла [4, 5]. Перед началом измерений аноды топливных элементов и симметричных ячеек были восстановлены в измерительной ячейке при 850°C при замене воздуха на аргон и последующего замещения на влажный

водород (2.2–3.5 кПа H₂O). Измерение поляризационных и вольтамперных характеристик топливных ячеек проводили методом электрохимического импеданса в диапазоне частот 1 МГц – 0.1 Гц на приборе PS-20 («SmartStat», Россия) и методом вольтамперометрии. Анализ спектров электрохимического импеданса проводили методом эквивалентных схем и методом распределения времён релаксации (DRT). Ресурсные испытания проводили при постоянном потенциале 0.7 В на протяжении более 100 часов для каждой ячейки. Для сравнительного анализа характеристик анодов Co_{0.1}Ni_{0.9}/SSZ и Ni/SSZ были изготовлены симметричные ячейки. На электролитные подложки из стабилизированного оксида циркония (SSZ) толщиной 1 мм были нанесены электроды площадью 25 мм² методом ракульной печати через трафарет, после чего электроды были припечены при 1450°C в течение двух часов на воздухе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изготовленных топливных элементов толщины слоев, определенные методом сканирующей электронной микроскопии, составили: коллекторный слой анода ~700 мкм, функциональный слой анода 40 мкм, электролит 30 мкм, функциональный слой катода 5 мкм, коллекторный слой катода 25 мкм. Площадь нанесенных электродов – 2 см². Вольтамперные, мощностные и ресурсные характеристики топливных элементов с модифицированным и стандартными анодами представлены на рис. 1. Топливные элементы испытывались на протяжении более сотни часов в потенциостатическом режиме при фиксированном потенциале 0.7 В, для изучения процессов деградации ячеек каждые двенадцать часов проводилось измерение поляризационных характеристик методом электрохимического импеданса при напряжении разомкнутой цепи. Анализ полученных зависимостей показывает, что в ячейках не наблюдаются деградационные процессы, а колебания мощности вызваны изменением внешних условий, та-

ких как, например, влажность и температура воздуха, водорода и т. д., и характерны таковыми при эксплуатации в реальных установках. Среднесуточные колебания мощности не превышают ±4% при фиксированном напряжении ячейки.

Основываясь на данных мощностных испытаний, видим, что замена никеля на сплав кобальт-никель приводит к увеличению удельной мощности твердооксидного топливного элемента, а также эта ячейка демонстрирует меньшую потерю мощности при снижении температуры. Анализ спектров импеданса показал, что мощность обоих топливных элементов лимитируется омическими потерями. Более высокая мощность ТОТЭ никель-кобальтовым керметным электродом объясняется его более высокой электропроводностью. Общее поляризационное сопротивление ячейки с модифицированным анодом при 850°C и 800°C также ниже на ~4% по сравнению со стандартным анодом. При анализе DRT-спектров обеих ячеек выделяются 4 процесса, однако, анализируя энергии активации процессов, невозможно точно разделить вклад анода и катода. Для более точного разделения вкладов были изготовлены симметричные ячейки составов Co_{0.1}Ni_{0.9}-SSZ и Ni-SSZ, после чего проводился анализ лимитирующих стадий реакции при изотермической выдержке в условиях приближенных к эксплуатационным (850°C, влажный водород 2.2–3.5 кПа H₂O). Для минимизации влияния микроструктуры аноды были припечены при 1450°C, чтобы сформировать одинаковую пористость у анодов, вследствие чего мы ожидали заниженные поляризационные характеристики. Спектры электрохимического импеданса симметричных ячеек за вычетом омического сопротивления представлены на рис. 2.

Для обеих ячеек методом DRT разрешаются три процесса в различных областях частот: высокочастотный (500–100 кГц), среднечастотный (10–1 кГц) и низкочастотный (100–1 Гц). Высокочастотный и низкочастотный процессы имеют идентичные ча-

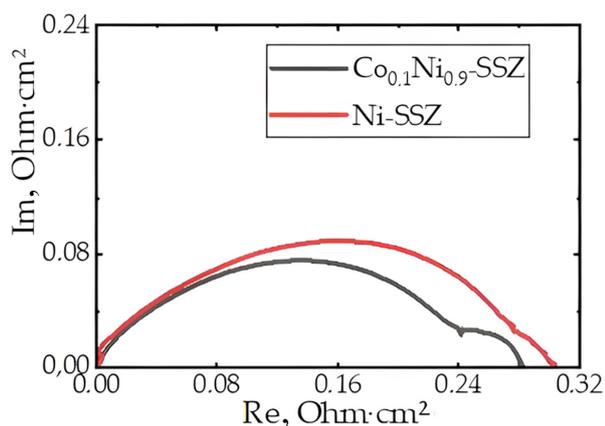


Рис. 2. Спектры электрохимического импеданса симметричных ячеек с функциональным слоем анода $\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}/\text{SSZ}$ и Ni/SSZ соответственно (цвет онлайн)

Fig. 2. Electrochemical impedance spectra of symmetrical cells with a functional anode layer of $\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}/\text{SSZ}$ and Ni/SSZ , respectively (color online)

стоты и сопротивления для обеих ячеек. С учетом частот данных процессов, характерных для стадий переноса заряда на границе контакт-электрод или электрод-электролит (высокие частоты) и адсорбция-десорбция (низкие частоты), можно предположить, что они связаны с микроструктурой анодов. Среднечастотный процесс, согласно литературным данным [6], мы можем соотне-

сти как реакцию разрядки иона кислорода на трехфазной границе анода, и электрод с составом $\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}/\text{SSZ}$ обладает пониженным сопротивлением этой стадии и, соответственно, более высокой скоростью реакции окисления водорода на трехфазной границе по сравнению со стандартным анодом Ni/SSZ .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Состав с модифицированным анодом для трубчатого ТОТЭ продемонстрировал наилучшие характеристики вследствие более высоких значений электропроводности при одинаковой микроструктуре и параметрах слоев. По результатам испытаний симметричных ячеек наблюдается снижение поляризационного сопротивления для никель-кобальтового кермета. Применение модифицированного анода $\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}/\text{SSZ}$ приводит к снижению энергии активации, что позволяет получить преимущество при снижении рабочих температур. Составы $\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}/\text{SSZ}$ функционального слоя анода и $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}/\text{YSZ}$ коллекторного слоя анода могут быть рекомендованы для применения в качестве анодов ТОТЭ трубчатой конструкции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Liu Y., Shao Z., Mori T., Jiang S. P. Development of nickel based cermet anode materials in solid oxide fuel cells – Now and future. *Materials Reports: Energy*, 2021, vol. 1, no. 1, article no. 100003. <https://doi.org/10.1016/j.matre.2020.11.002>
- Shaikh S. P. S., Muchtar A., Somalu M. R. A review on the selection of anode materials for solid-oxide fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, vol. 51, pp. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.069>
- Wang Z. R., Qian J. Q., Wang S. R., Cao J. D., Wen T. L. Improvement of anode-supported solid oxide fuel cells. *Solid State Ion.*, 2008, vol. 179, iss. 27–32, pp. 1593–1596. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.03.022>
- 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. *Ceram Int.*, 2021, vol. 47, no. 7, pp. 8973–8979. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.019>
- Krainova D. A., Saetova N. S., Polyakova I. G., Farlenkov A. S., Zamyatin D. A., Kuzmin A. V. Behaviour of $54.4\text{SiO}_2\text{-}13.7\text{Na}_2\text{O-}1.7\text{K}_2\text{O-}5.0\text{CaO-}12.4\text{MgO-}0.6\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}11.3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.9\text{B}_2\text{O}_3$ HT-SOFC glass sealant under oxidising and reducing atmospheres. *Ceram Int.*, 2022, vol. 48, iss. 5, pp. 6124–6130. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.151>
- Osinkin D. A. Boosting electrochemical performance of Ni/YSZ electrode through simultaneous injection of nickel and ceria. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2024, vol. 82, pp. 1222–1229. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.08.083>

Поступила в редакцию 14.10.2024; одобрена после рецензирования 13.11.2024; принята к публикации 13.11.2024
The article was submitted 14.10.2024; approved after reviewing 13.11.2024; accepted for publication 13.11.2024