

Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 201–205

Electrochemical Energetics, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 201–205

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-201-205>, EDN: RWYSVB

Научная статья

УДК 544.653.2/.3

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРОТРУБЧАТЫХ ТВЕРДООКСИДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА И ВОДЯНОГО ПАРА

М. О. Хохлова[✉], Е. В. Шубникова, Е. С. Тропин, О. А. Брагина, А. П. Немудрый

Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

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

Хохлова Мария Олеговна, кандидат химических наук, научный сотрудник, khokhlova@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0728-6369>

Шубникова Елена Викторовна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, shubnikova@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8595-7121>

Тропин Евгений Сергеевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, evg2306@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4180-6054>

Брагина Ольга Анатольевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, bragina@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2356-5808>

Немудрый Александр Петрович, член-корр. РАН, доктор химических наук, директор, nemudry@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3698-9124>

Аннотация. В данной работе был исследован микротрубчатый элемент с воздушным электродом на основе LNO-SDC, изготовленный с помощью метода фазовой инверсии. Микроструктура единичных элементов была охарактеризована с использованием сканирующей электронной микроскопии. Электрохимические показатели были измерены в режиме совместного электролиза водяного пара и углекислого газа. Полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности микротрубчатого элемента.

Ключевые слова: электролиз, углекислый газ, твердооксидный электролизер, твердооксидный элемент

Благодарности. Работа выполнена в рамках молодежной лаборатории «Материалы и технологии водородной энергетики» (№ 075-03-2022-424/3).

Для цитирования: Хохлова М. О., Шубникова Е. В., Тропин Е. С., Брагина О. А., Немудрый А. П. Использование микротрубчатых твердооксидных элементов для совместного электролиза углекислого газа и водяного пара // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 201–205. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-201-205>, EDN: RWYSVB

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

Article

Microtubular solid oxide cells for carbon dioxide and water steam co-electrolysis

М. О. Khokhlova[✉], E. V. Shubnikova, E. S. Tropin, O. A. Bragina, A. P. Nemudry

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

18 Kutateladze St., Novosibirsk 630090, Russia

Mariya O. Khokhlova, khokhlova@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0728-6369>

Elena V. Shubnikova, shubnikova@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8595-7121>

Evgeniy S. Tropin, evg2306@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4180-6054>

Olga A. Bragina, bragina@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2356-5808>

Alexander P. Nemudry, nemudry@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3698-9124>

Abstract. In this work, a microtubular cell with an LNO-SDC-based air electrode fabricated using the phase inversion method was investigated. The microstructure of a single cell was characterized using scanning

electron microscopy. The electrochemical parameters were measured in the mode of co-electrolysis of water steam and carbon dioxide. The obtained results indicated the high efficiency of the microtubular cell.

Keywords: electrolysis, carbon dioxide, solid oxide electrolyzer cell, solid oxide fuel cell

Acknowledgments. The work was performed within the framework of the state assignment of the ISSCM SB RAS “Laboratory of Materials and Technologies of Hydrogen Energy” (No. 075-03-2022-424/3).

For citation: Khokhlova M. O., Shubnikova E. V., Tropin E. S., Bragina O. A., Nemudry A. P. Microtubular solid oxide cells for carbon dioxide and water steam co-electrolysis. *Electrochemical Energy*, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 201–205 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-201-205>, EDN: RWYSVB

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

ВВЕДЕНИЕ

Возобновляемые источники энергии занимают лидирующие позиции в электро-энергетическом секторе. В 2023 г. их доля составила 86% от всех вновь созданных энергетических мощностей [1]. В настоящее время все большее внимание уделяется электрохимическим системам, способным решить одну из главных проблем возобновляемых источников энергии, заключающуюся в прерывистом характере их работы. Среди различных систем преобразования энергии, способных устранить данную проблему, высокотемпературные твердооксидные топливные элементы и электролизные системы привлекают все большее внимание благодаря своей высокой энергоэффективности и экологичности. В частности, высокотемпературные твердооксидные электролизеры (ТОЭ), работающие в режиме электролиза водяного пара, находят широкое применение в качестве альтернативы паровой конверсии метана, используемой для производства водорода, а также в процессах электрохимического восстановления CO_2 [2, 3]. Преобразование углекислого газа с помощью ТОЭ является многообещающей стратегией в векторе декарбонизации [4]. Все большее внимание также привлекает процесс совместного электролиза водяного пара и CO_2 для получения синтез-газа, широко используемого в химической и нефтехимической промышленности [5, 6].

Как известно, твердооксидные топливные и электролизные элементы могут иметь

различную геометрию, при этом основные из них – планарная и трубчатая. Преимуществами микротрубчатых твердооксидных элементов (МТ ТОЭ) являются высокая удельная мощность и механическая прочность, возможность быстрого запуска и выхода на рабочий режим, а также повышенная устойчивость к термоциклированию [7].

Целью настоящей работы являлось применение МТ ТОЭ для совместного электролиза водяного пара и углекислого газа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изготовление микротрубчатых анодных пористых подложек

Композитный материал NiO-YSZ (кержмет) был приготовлен путем совместного помола соответствующих оксидов в вакуумном диссольтере DISPERMAT LC-55 (VMA-Getzmann, Германия). Массовое соотношение оксидов NiO и YSZ составляло 60/40%. Для приготовления пасты кержмета материал был смешан с 1-метил-2-пирролидоном (х. ч., растворитель) и полисульфоном (х. ч., полимерное связующее) в массовом соотношении 9 : 3 : 1 соответственно. Микротрубчатые подложки были изготовлены методом экструзии с фазовой инверсией [8].

Изготовление суспензий функциональных слоев

В качестве материала катодного функционального слоя (КФС) использовали композитный материал NiO-SSZ массовым соотношением оксидов 40/60% соответственно. Органическое связующее для суспензии

КФС содержало бутилгликоль, поливинилбутираль и добавку ВУК-111 (ВУК-Gardner, Германия) в качестве растворителя, пленкообразователя, пластификатора и диспергатора соответственно. Для изготовления суспензий электролитного слоя (ЭС) и барьерного слоя (БС) использовали оксиды SSZ и SDC соответственно и органическое связующее описанного выше состава.

Материал анодного функционального слоя (АФС) был изготовлен путем совместного помола порошкообразных оксидов LNO и SDC в массовом соотношении 65/35% с последующим смешиванием с органическим связующим, содержащим бутанол, поливинилбутираль, дибутилфталат и добавку ВУК-111 в качестве растворителя, пленкообразователя, пластификатора и диспергатора соответственно. Для получения суспензии анодного токосъемного слоя (АТС) порошкообразный оксид LNF смешивали с органическим связующим того же состава, что и для суспензии АФС.

Изготовление единичных твердооксидных электролитных элементов

На первом этапе методом погружения в суспензию на внешнюю поверхность микротрубок после промежуточной термообработки последовательно наносили функцио-

нальные слои КФС и ЭС. Далее проводили совместное припекание КФС и ЭС при температуре 1300°C в течение 1 ч. На втором этапе на поверхность предварительно припеченного электролитного слоя наносили суспензию барьерного слоя с последующей сушкой. Далее для получения полужелезистых проводников проводили обжиг образцов при температуре 1400°C в течение 1 ч с получением газоплотного электролитного слоя и барьерного слоя достаточной плотности. На третьем этапе наносили анодные слои путем последовательного окунания в суспензии LNO-SDC и LNF с последующим совместным припеканием данных слоев при температуре 1000°C в течение 1 ч.

Исследование характеристик МТ ТОЭ

Схема установки для проведения электрохимических измерений МТ приведена на рис. 1. Исследуемый образец МТ ТОЭ помещался между корундовыми трубками, а места соединения топливной ячейки и трубок герметизировались с помощью композитного керамического высокотемпературного клея. Далее конструкцию выдерживали в сушильном шкафу при 90°C в течение 2 ч, затем при 150°C – в течение 1 ч. Измерение электрохимических характеристик проводили с помощью потенциостата-гальваностата

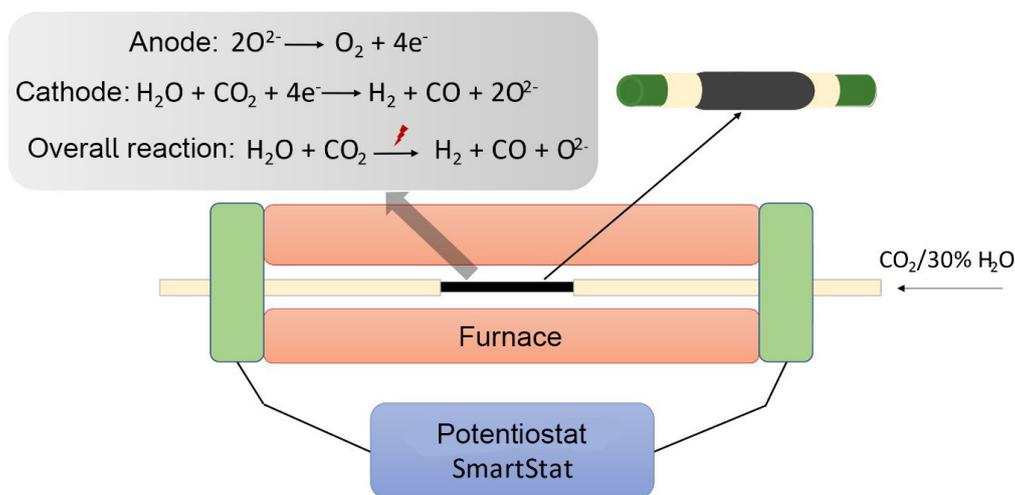


Рис. 1. Схема установки для проведения электрохимических измерений (цвет онлайн)

Fig. 1. Electrochemical measurement setup scheme (color online)

та PS-20 («Smart Stat», Россия). Регулировку скорости потоков газов осуществляли с помощью регуляторов расхода газа УФПГС-4 («СОЛО», Россия). Исследования проводили при температуре 750°C и содержании 30% H₂O в потоке CO₂, скорость которого составляла 50 мл/мин.

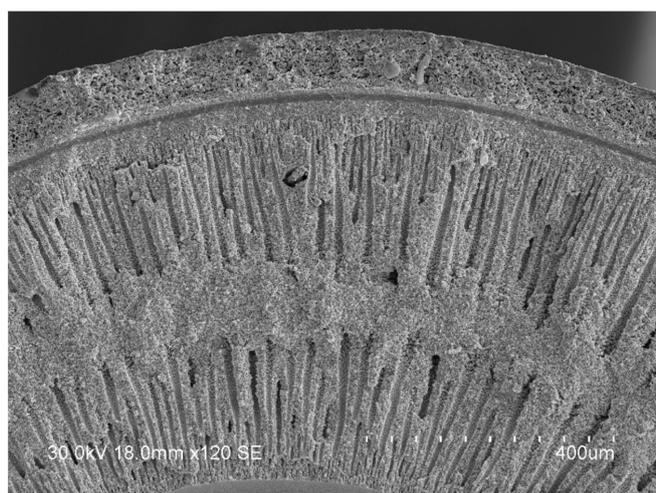
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе электролиза газообразные молекулы CO₂ напрямую диффундируют к катоду топливной ячейки. На первом этапе на поверхности катода молекула CO₂ адсорбируется из газовой фазы, а поверхностные кислородные вакансии активно участвуют в последующей диссоциации CO₂ и десорбции CO. Как правило, процесс диссоциации является скоростьюопределяющей стадией. Основные реакции, которые происходят в процессе электролиза на электродах, изображены на рис. 1.

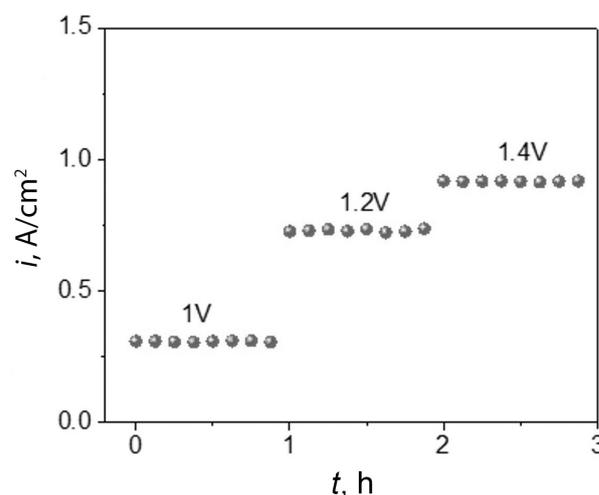
Таким образом, материал катода имеет определяющее значение в процессе электролиза CO₂ и должен соответствовать следующим требованиям: 1) иметь хорошую электронную и ионную проводимость,

2) обладать высокой каталитической активностью в электролизе CO₂, 3) иметь механическую стабильность и совместимость с другими материалами топливной ячейки, 4) иметь достаточную пористость. В данной работе использовалась катодная подложка микротрубчатой формы на основе Ni-YSZ, изготовленная с помощью метода фазовой инверсии. Микрофотография поперечного сечения подложки представлена на рис. 2, а. Видно, что катодная подложка имеет специфическую морфологию с присутствием удлиненных пор, разделенных газоплотным слоем.

На рис. 2, б представлены результаты электрохимических измерений в режиме совместного электролиза CO₂/30% H₂O при температуре 750°C. При прикладываемом напряжении 1, 1.2 и 1.4 В плотность тока составила 0.31, 0.73 и 0.92 А/см² соответственно. Эти значения выше полученных для аналогичного микротрубчатого элемента, исследуемого нами ранее в режиме электролиза CO₂ [9]. Таким образом, представленные данные также хорошо согласуются с работами других авторов, где было показано, что в сравнении с электролизом CO₂



а/а



б/б

Рис. 2. СЭМ-микрофотография поперечного сечения микротрубчатого элемента (а). Зависимость плотности тока от прикладываемого напряжения при работе ячейки в режиме совместного электролиза CO₂/30% H₂O при 750°C (б)

Fig. 2. SEM micrograph of a cross-section of the microtubular element (a). The dependence of the current density on the applied voltage during cell operation in a co-electrolysis mode of CO₂/30% H₂O at 750°C (b)

работа элемента в режиме совместного электролиза CO₂ и водяного пара приводит к более высоким значениям плотности тока [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе был изготовлен катод-несущий единичный элемент МТ ТОЭ,

который был исследован при работе в режиме высокотемпературного совместного электролиза CO₂/30% H₂O. Продемонстрировано, что плотность тока достигла значений 0.31, 0.73 и 0.92 А/см² при напряжении 1, 1.2 и 1.4 В соответственно. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о высокой эффективности МТ ТОЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Deshmukh M. K. G., Sameerodhin M., Abdul D., Sattar M. A Renewable energy in the 21st century: A review. *Mater. Today: Proc.*, 2023, vol. 80, pp. 1756–1759. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.501>
2. Ni M., Leung M. K., Leung D. Y. Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC). *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, vol. 33, pp. 2337–2354. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.02.048>
3. Song Y., Zhang X., Xie K., Wang G., Bao X. High-temperature CO₂ electrolysis in solid oxide electrolysis cells: Developments, challenges, and prospects. *Adv. Mater.*, 2019, vol. 31, article no. 1902033. <https://doi.org/10.1002/adma.201902033>
4. Li Y., Zhang L., Yu B., Zhu J., Wu C. CO₂ high-temperature electrolysis technology toward carbon neutralization in the chemical industry. *Engineering*, 2023, vol. 21, pp. 101–114. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.02.016>
5. Ebbesen S. D., Knibbe R., Mogensen M. Co-electrolysis of steam and carbon dioxide in solid oxide cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2012, vol. 159, pp. F482–F489. <https://doi.org/10.1149/2.076208jes>
6. Herranz J., Pătru A., Fabbri E., Schmidt T. J. Co-electrolysis of CO₂ and H₂O: From electrode re-
- actions to cell-level development. *Curr. Opin. Electrochem.*, 2020, vol. 23, pp. 89–95. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.05.004>
7. Suzuki T., Yamaguchi T., Fujishiro Y., Awano M. Fabrication and characterization of micro tubular SOFCs for operation in the intermediate temperature. *J. Power Sources*, 2006, vol. 160, pp. 73–77. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.01.037>
8. Shubnikova E. V., Popov M. P., Chizhik S. A., Bychkov S. F., Nemudry A. P. The modeling of oxygen transport in MIEC oxide hollow fiber membranes. *Chem. Eng. J.*, 2019, vol. 372, pp. 251–259. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.126>
9. Khokhlova M. O., Shubnikova E. V., Tropin E. S., Lyskov N. V., Bragina O. A., Nemudry A. P. Performance and stability of microtubular solid oxide cell with LNO-SDC air electrode operating in fuel cell and electrolysis modes. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2024, vol. 86, pp. 960–967. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.08.490>
10. Monzón H., Laguna-Bercero M. A. CO₂ and steam electrolysis using a microtubular solid oxide cell. *J. Phys. Energy*, 2019, vol. 2, article no. 014005. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ab4250>

Поступила в редакцию 15.10.2024; одобрена после рецензирования 28.10.2024; принята к публикации 28.10.2024
The article was submitted 15.10.2024; approved after reviewing 28.10.2024; accepted for publication 28.10.2024