



**Национальный исследовательский университет
«Высшая школа экономики»**

**Методы исследования
высокотемпературных свойств
керамических материалов для
водородной энергетики**

Лысков Николай Викторович

Москва - 2024

Классификация топливных элементов и области их применения



Параметры	Тип топливного элемента				
	ЩТЭ	ТПТЭ	ФКТЭ	РКТЭ	ТОТЭ
Анод (катализатор)	Ni/C(Pt)	C/(Pt, Pd, Ru)	C(Pt)	Ni+Cr	Ni-кермет
Электролит	40% р-р КОН	Nafion	H ₃ PO ₄	(Li,Na,K) ₂ CO ₃	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)
Катод (катализатор)	(Ag)C/Ni	C/Pt	C/Pt	NiO+Li ₂ O, Pd-сплавы	LaMnO ₃ , Pd-сплавы, Pt
Рабочие температуры	20-80°C	20-150°C	180-190°C	600-700°C	700-1000°C
Топливо	Чистый H ₂	H ₂ CH ₃ OH	Технич. H ₂	CH ₄ , H ₂ +CO	CH ₄ , H ₂ +CO
Способность к циклированию	Средняя	Высокая	Средняя	Низкая	Низкая
Срок службы, ч	5000	до 10000	до 40000	до 10000	до 20000
КПД	60%	60%	40%	55%	60%
Интервал мощности	100 кВт	до 250 кВт	до 10 МВт	до 2 МВт	до 10 МВт
Применение	Космос	Мобильн. источники энергии, транспорт	Стац. источники энергии, транспорт	Стац. источники энергии	Стац. источники энергии, вспом. силовые установки



Низкотемпературные

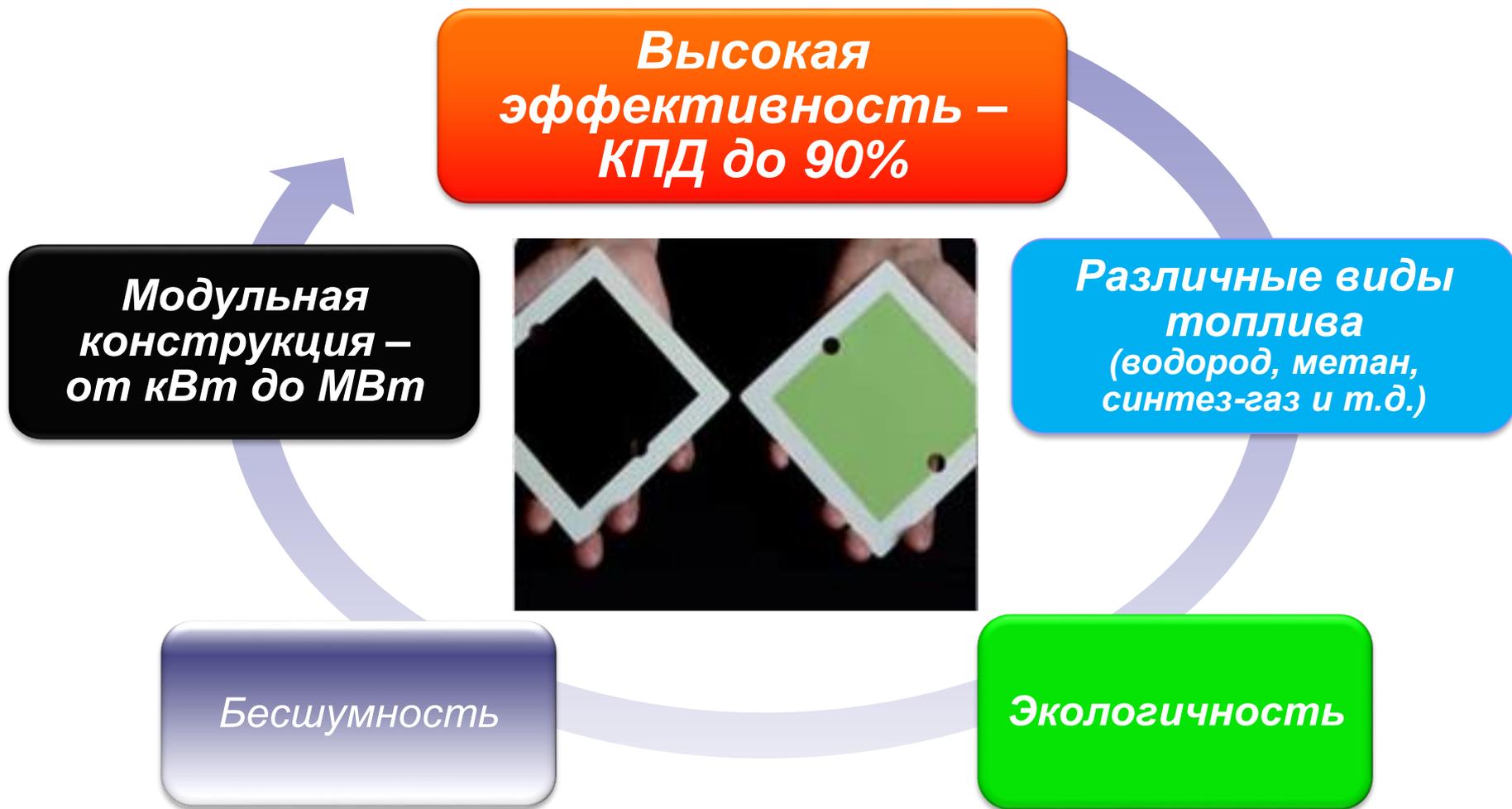


Среднетемпературные

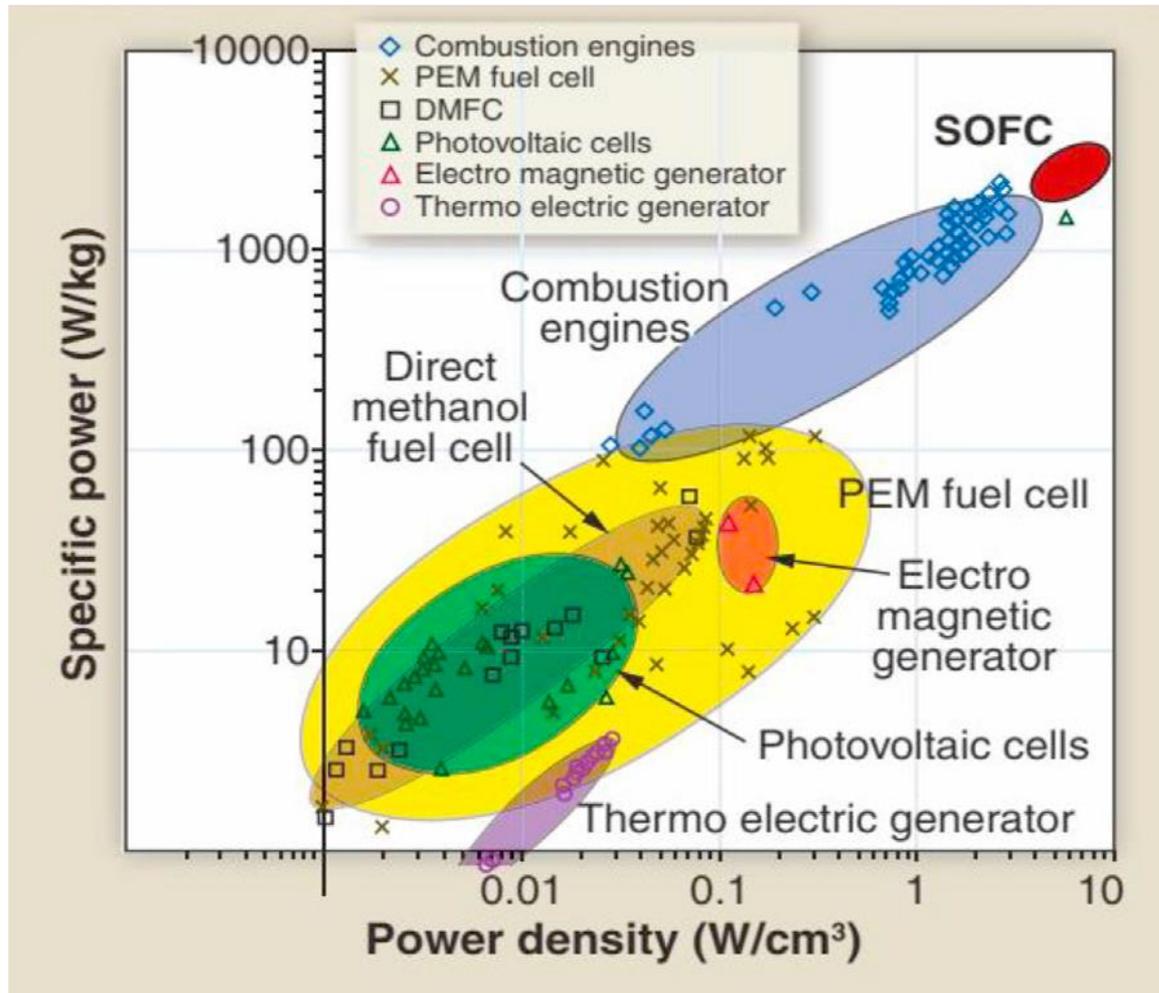


Высокотемпературные

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – перспективные источники электрической энергии

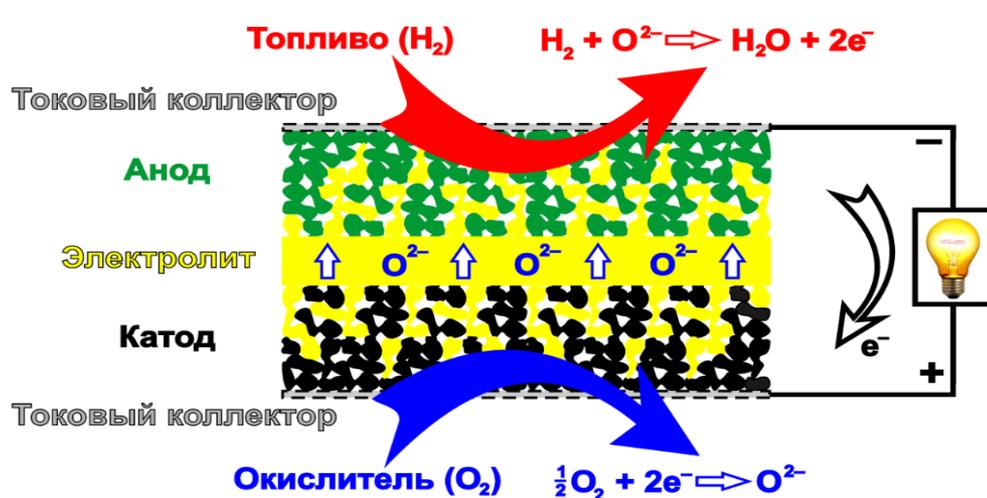


Сравнение удельной мощности ТОТЭ с мощностью различных систем преобразования энергии при $650^{\circ}\text{C} \sim 2 \text{ Вт/см}^2$ *

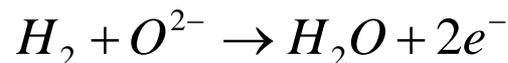


*Minghai Shen et al. Progress and prospects of reversible solid oxide fuel cell materials // iScience 24, 103464, December 17, 2021.

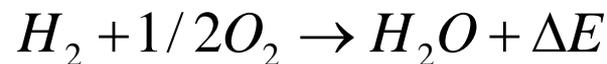
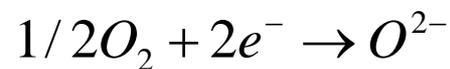
Принцип работы ТОТЭ



Анод:



Катод:



Материалы ТОТЭ

Ионные проводники

Твердые электролиты:

- YSZ ($Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$);
- GDC ($Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$).

Смешанные электронно-ионные проводники

Электродные материалы:

- Катод ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$);
- Анод (Ni/YSZ);

Основные параметры, характеризующие свойства проводника

- Удельная электропроводность σ [$\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$]:

$$\sigma = \sum_i q_i \mu_i c_i \quad \text{где } q_i \text{ – заряд, } \mu_i \text{ – подвижность, } c_i \text{ – плотность носителей заряда.}$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{R \cdot S} \quad \text{где } \rho \text{ – удельное сопротивление, } l \text{ – длина проводника, } S \text{ – площадь поперечного сечения, } R \text{ – сопротивление.}$$

- Кажущаяся энергия активации E_a (эВ): $\sigma T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$
- Ионное число переноса t_i : $t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma}$
- Рабочая область температур.

Методы измерения электротранспортных характеристик

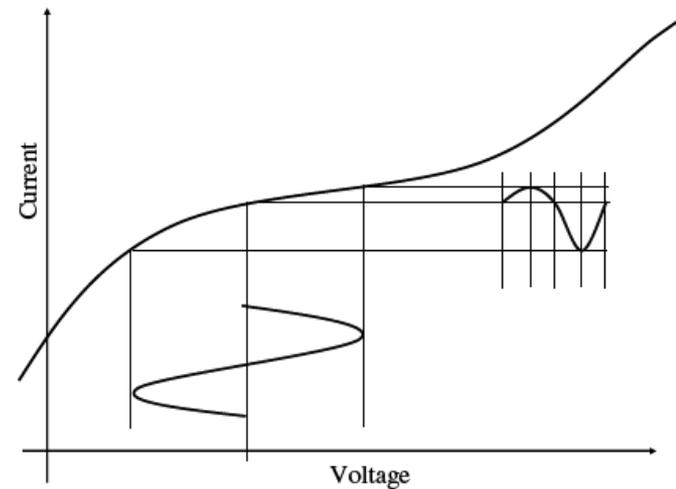
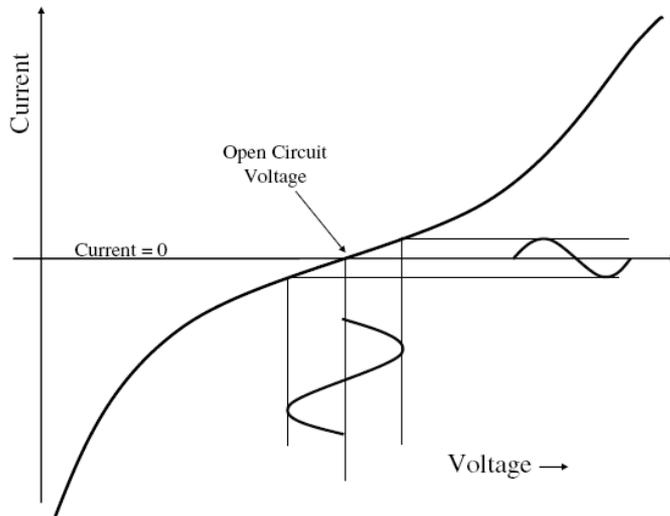
Постояннотокковые:

- Потенциостатический,
- Гальваностатический;
- Циклическая вольтамперометрия.

Переменнотокковые:

- Импедансная спектроскопия.

Примеры «линейного» и «нелинейного» поведения электрохимической системы



Особенности: измерения проводят в условиях малого отклонения системы от равновесия

Измерение электротранспортных характеристик функциональных материалов

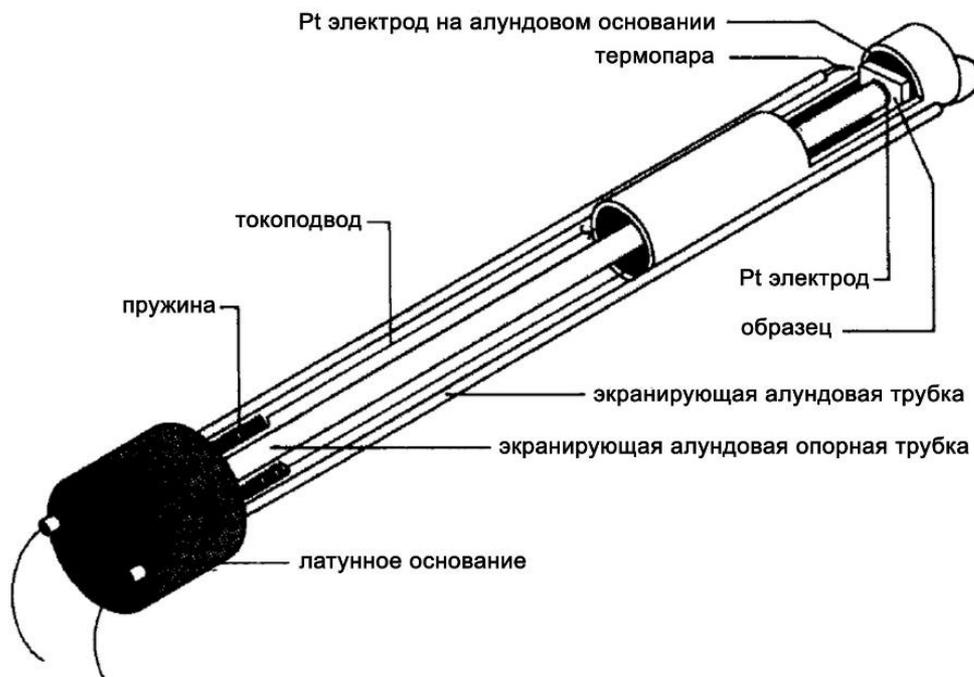
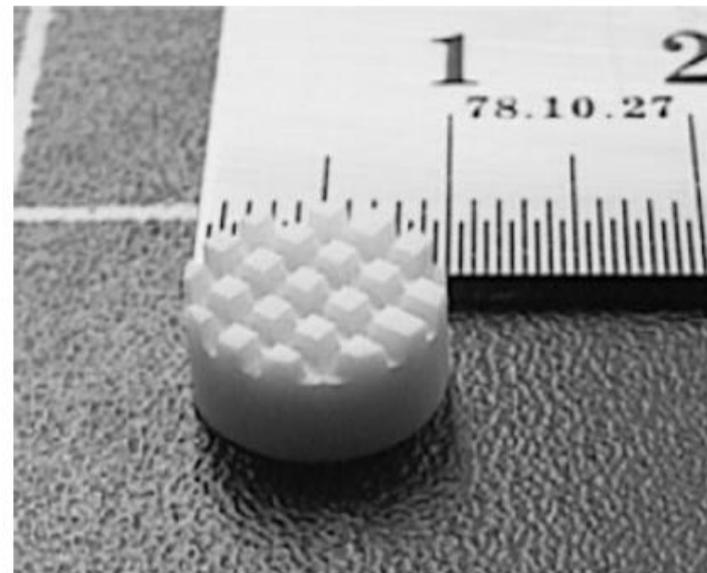


Схема измерительной ячейки для исследования электротранспортных характеристик керамических образцов



Зубчатый вспомогательный элемент, используемый для поддержки платиновой сетки в установке для измерения импеданса.

Подготовка образца для измерения электротранспортных характеристик



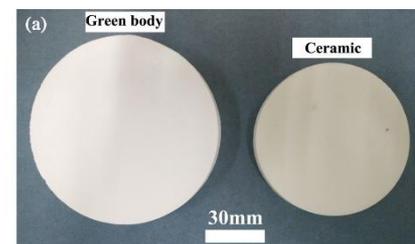
1
→



2
→



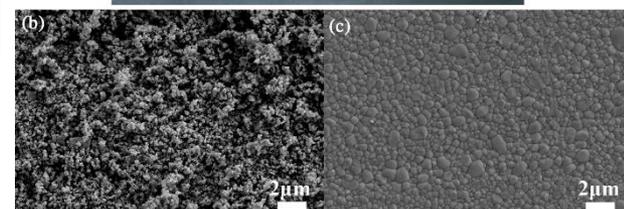
1. Формование.
2. Спекание.
3. Нанесение металлизующих контактов.
4. Отжиг.



4
←

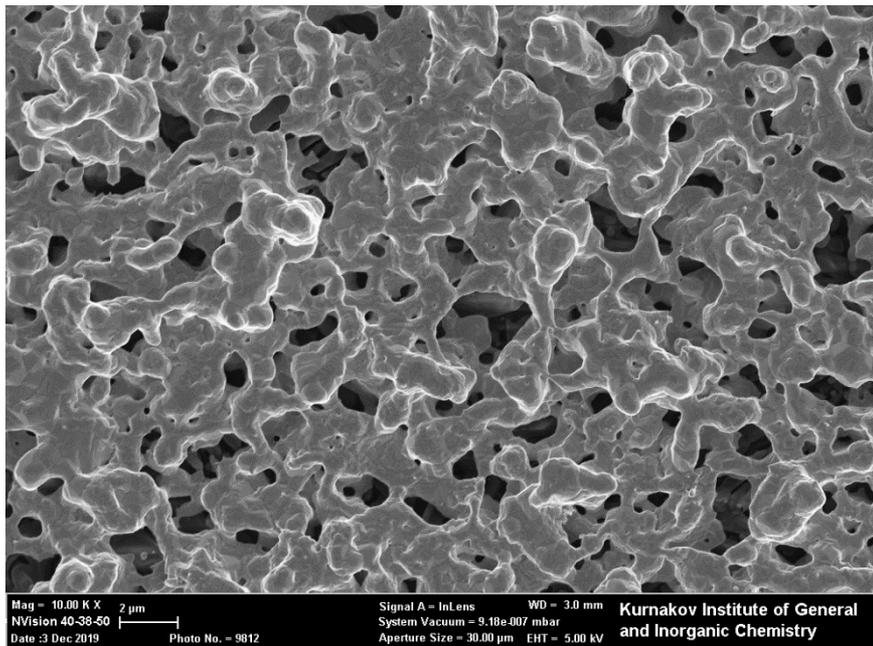


3
←

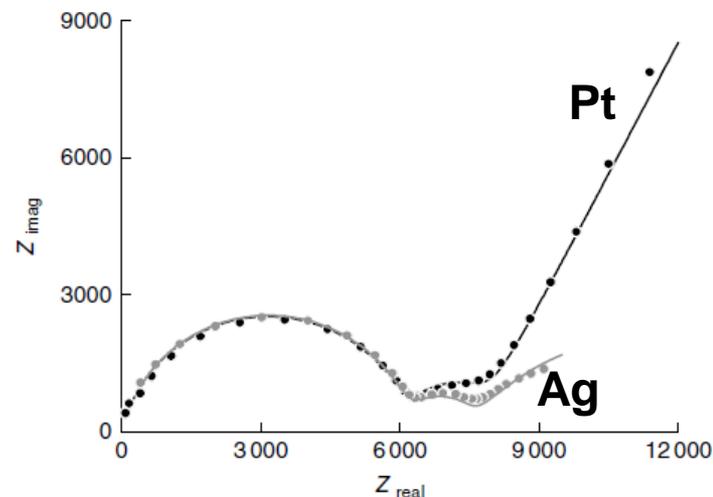


Требования к токоъемному контактному слою

1. Хорошая адгезия к поверхности объекта исследования.
2. Инертность по отношению к объекту исследования в рабочем интервале температур.
3. Наличие пористой структуры, обеспечивающая хорошую газовую доступность.
4. Стабильность микроструктуры токоъемного слоя.



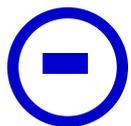
РЭМ-изображение пористого Pt контакта после отжига



Пример импедансных спектров для твердого электролита YSZ с платиновыми и серебряными электродами при 300°C.

В случае серебряных электродов поляризационный импеданс ниже

Схемы подключения образцов электрохимических ячеек

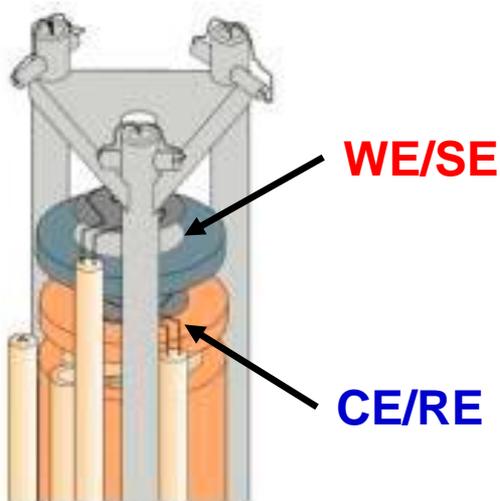


CE (counter electrode) – вспомогательный электрод
RE (reference electrode) – электрод сравнения со стороны CE

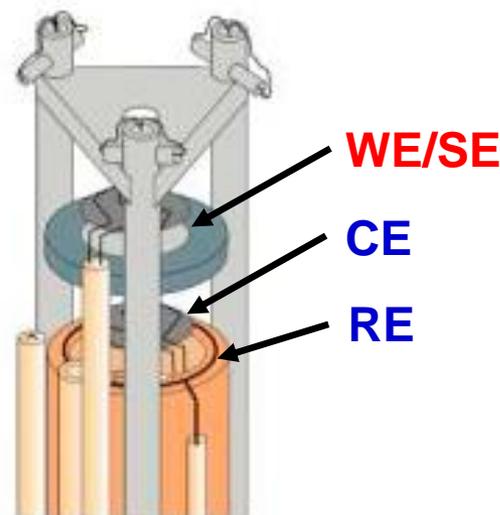


SE (sense electrode) – электрод сравнения со стороны WE
WE (working electrode) – рабочий электрод

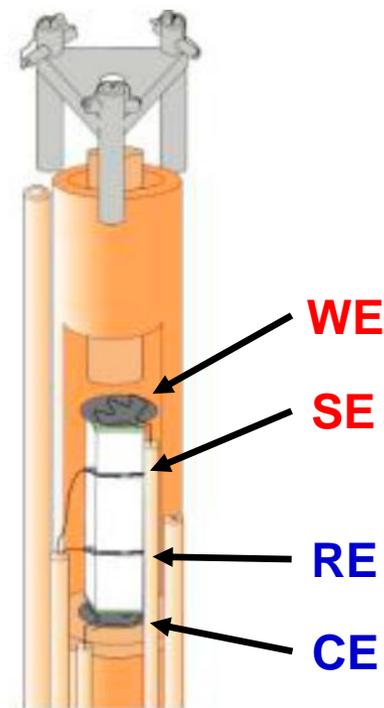
CE/WE – токовые электроды
RE/SE – потенциальные электроды



Двухэлектродная
схема подключения

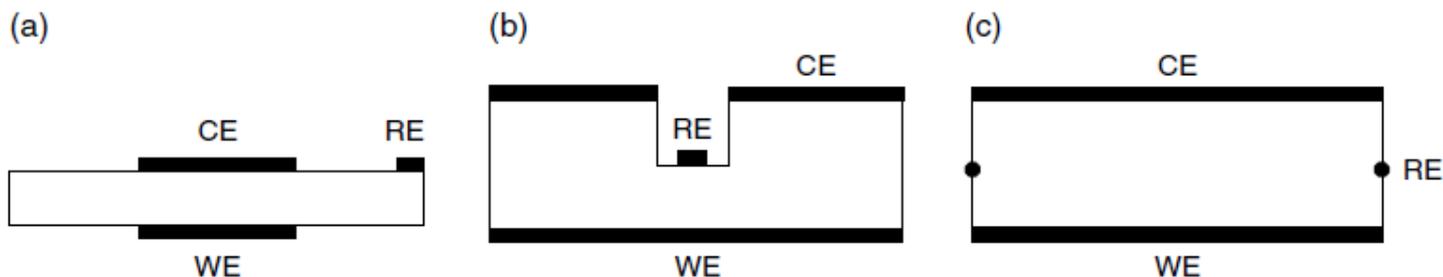


Трехэлектродная
схема подключения

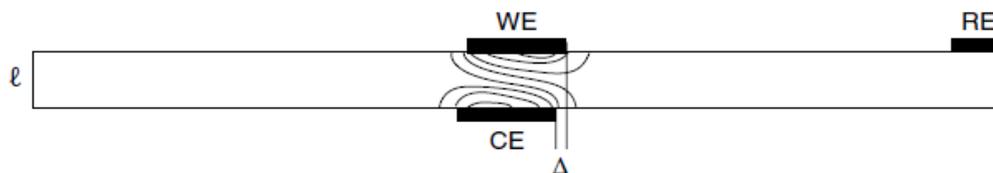
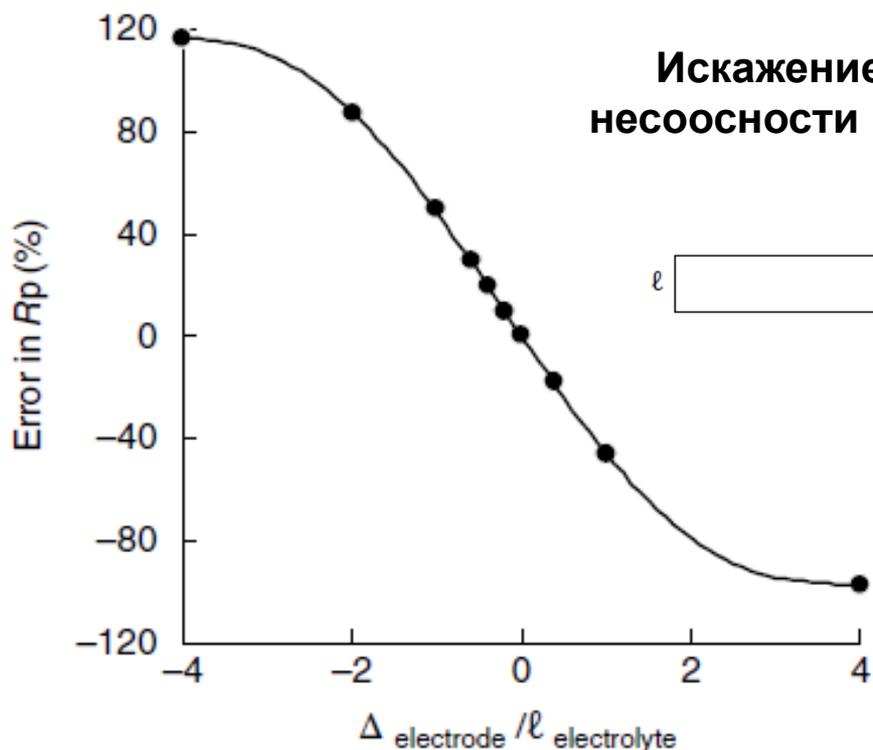


Четырехэлектродная
схема подключения

Традиционно используемая геометрия трех-электродных электрохимических ячеек

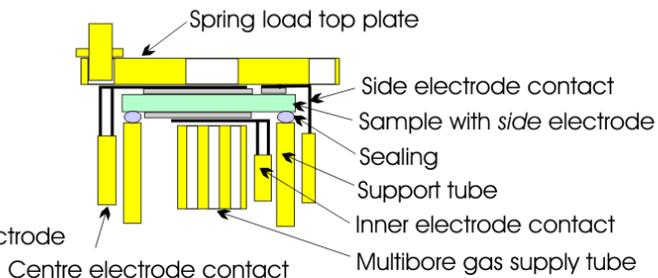
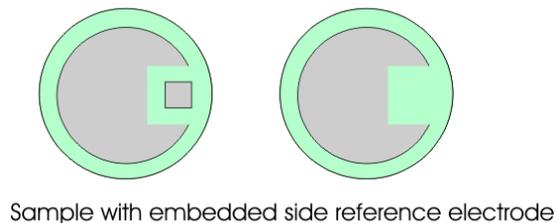
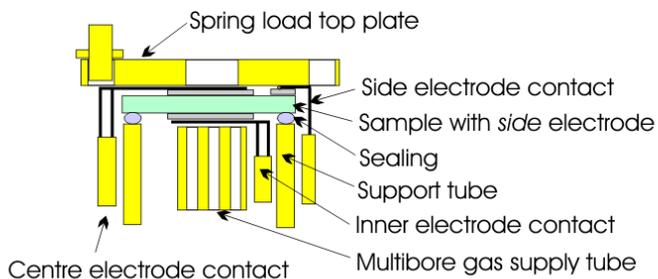
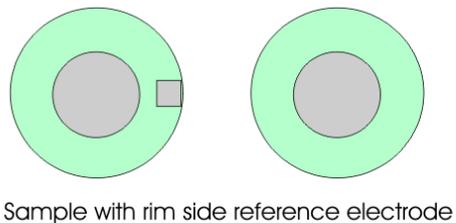
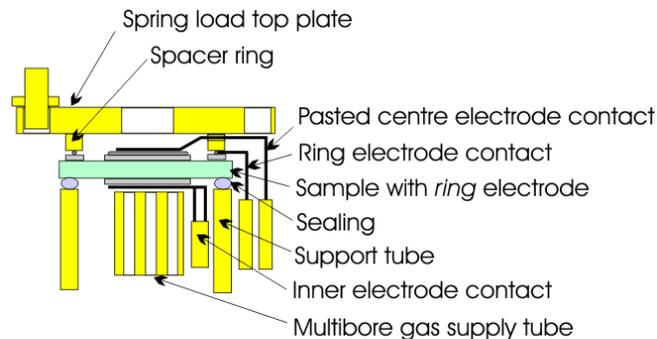
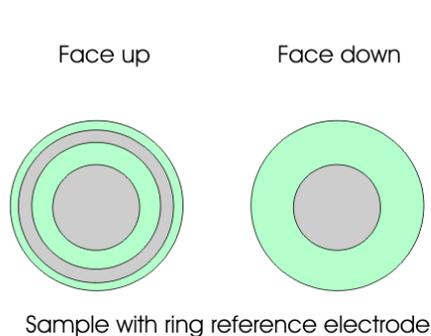


Искажение эквипотенциальных тока линий из-за несоосности расположения CE и WE в ячейке с тонким электролитом

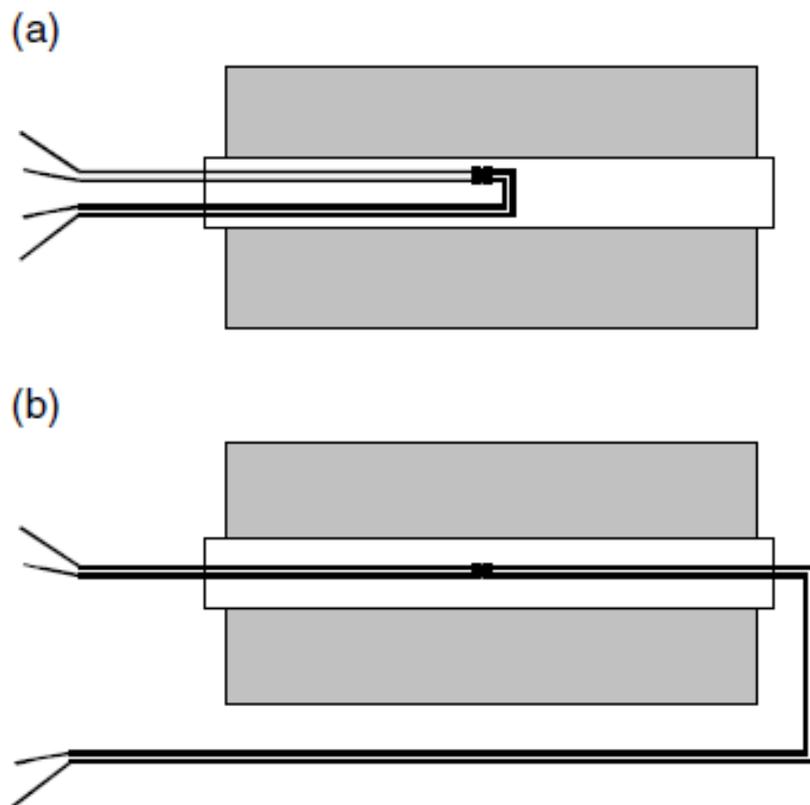


Ошибка определения величины поляризационного сопротивления из-за относительного смещения WE и CE в планарной ячейке.

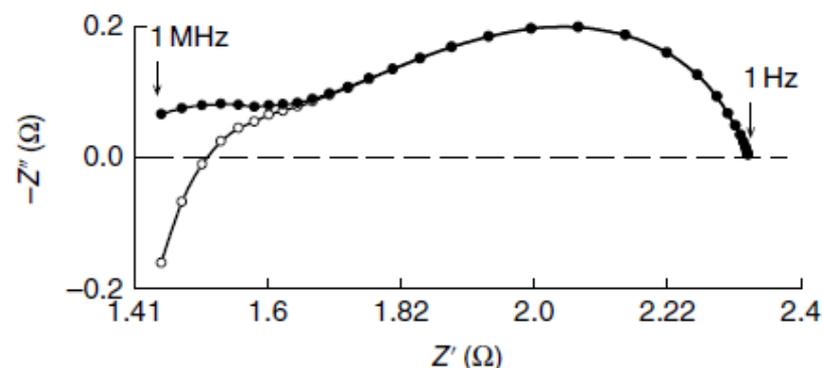
Схемы расположения электрода сравнения в ассиметричных электрохимических ячейках



Возможные конфигурации вывода токосъемных контактов при подключении исследуемого образца из трубчатой печи



Влияние индуктивности на импедансный спектр симметричной ячейки



Образец: симметричная ячейка с твердым электролитом YSZ площадью $0,21 \text{ см}^2$ и композитным катодом LSM, измеренная на воздухе при температуре 850°C .

Открытые символы: необработанные данные.
Закрытые символы: данные скорректированы с учетом паразитной индуктивности $36 \times 10^{-9} \text{ H}$.

Вариант конфигурации (b) следует избегать, поскольку он создает индуктивность, во много раз превышающую индуктивность в случае конфигурации (a).

Измерительная керамическая ячейка ProboStat (NorECs AS, Норвегия)



Схема установки для определения электрических характеристик образцов в газовой фазе с контролируемым содержанием кислорода

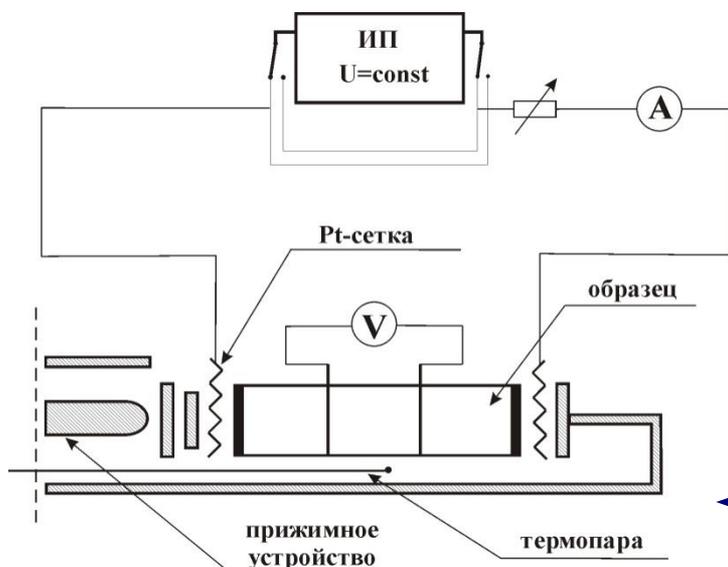
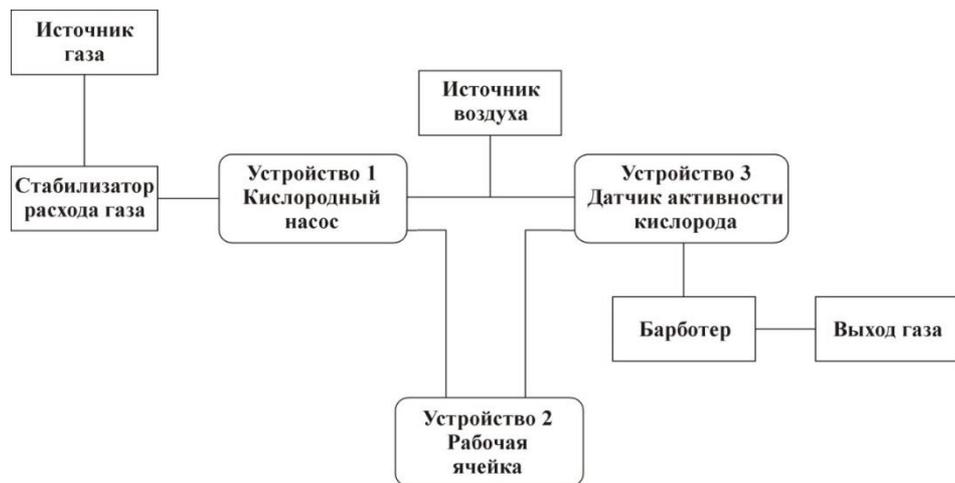
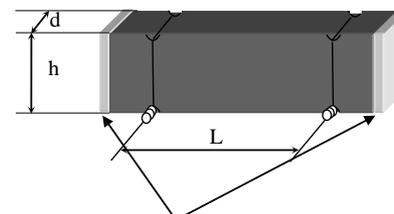


Схема размещения электродов и зондов на образце



Pt - электроды

L - расстояние между зондами, см;

h - толщина образца, см;

d - ширина образца, см.

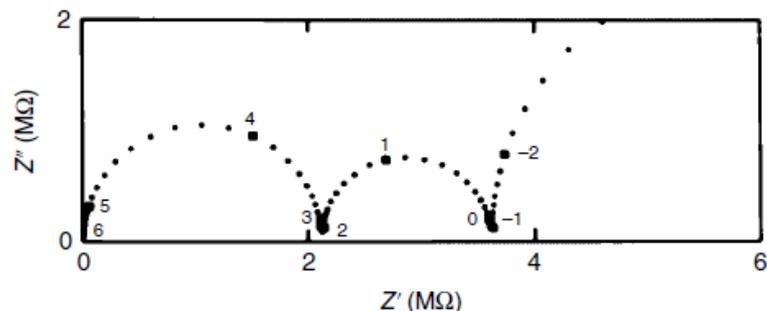
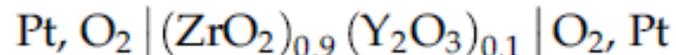
Схема рабочей ячейки

Измерение ионной проводимости твердых электролитов



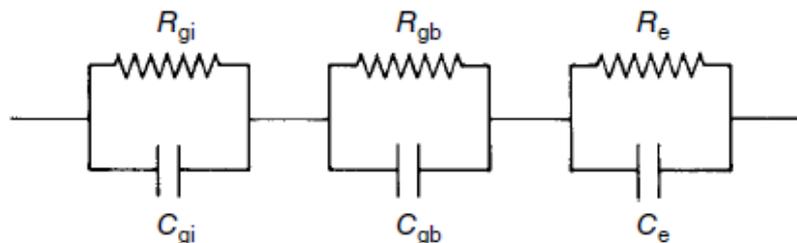
Исследуемый образец

Pt-токоподводы



Импедансный спектр керамики ZrO_2 (6 мольн. % Y_2O_3) при 240°C

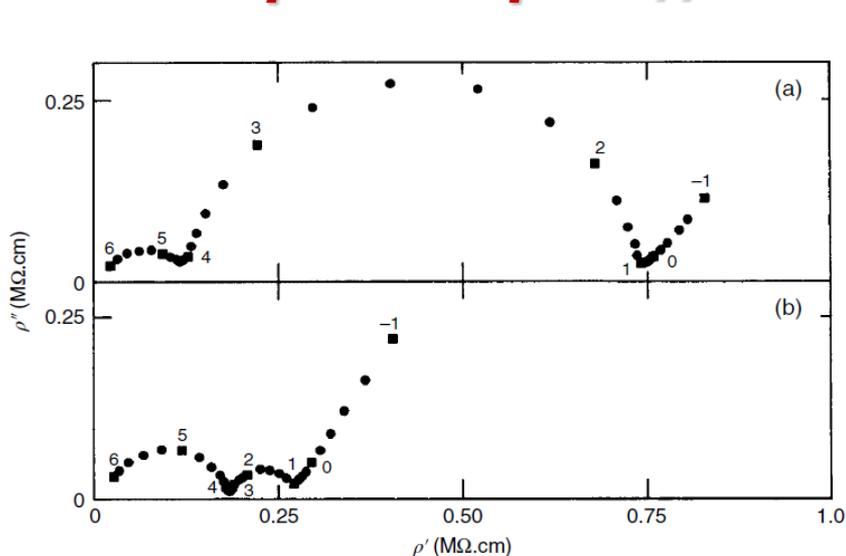
Фотография измерительной ячейки



Эквивалентная электрическая цепь, моделирующая импеданс объема зерен (gi), границ зерен (gb) и электрода (e)

$C_{gi} = 4.8 \text{ pF}$	$C_{gb} = 1.7 \text{ nF}$	$C_e = 2.0 \text{ }\mu\text{F}$
$R_{gi} = 2.1 \text{ M}\Omega$	$R_{gb} = 1.5 \text{ M}\Omega$	$R_e = 5.0 \text{ M}\Omega$

Измерение проводимости твердых электролитов

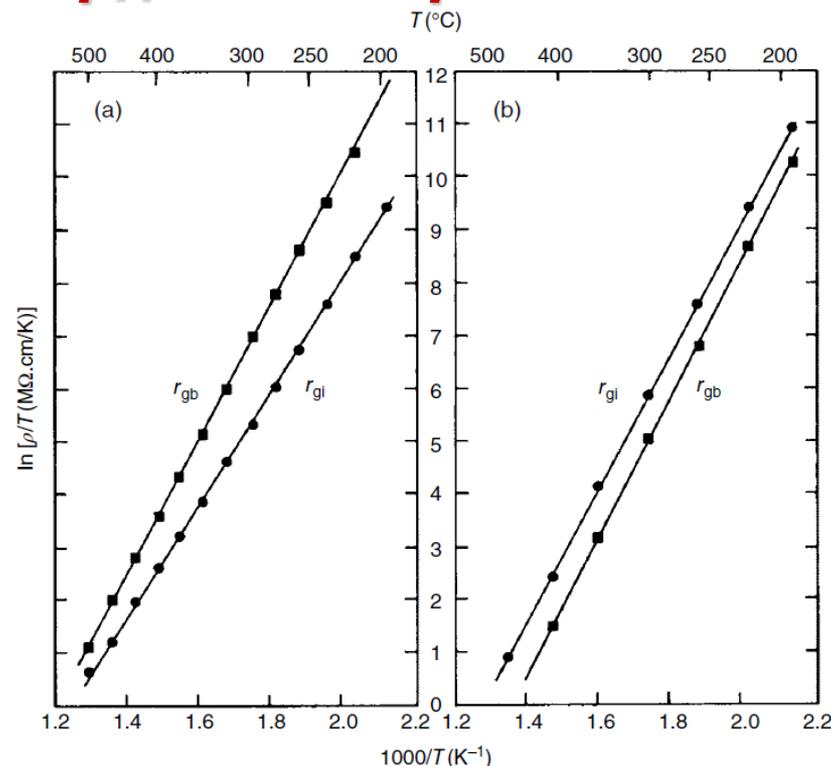


Импедансные спектры циркониевой керамики при 300°C:

(a) Тетрагональный ZrO_2+3 мол.% Y_2O_3 ;

(b) Частично стабилизированный ZrO_2+6 мол.% Y_2O_3 .

$$\sigma = \left(\frac{\sigma_0}{T}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_m}{kT}\right)$$



Температурные зависимости объемного и зернограничного сопротивления керамики на основе ZrO_2 :

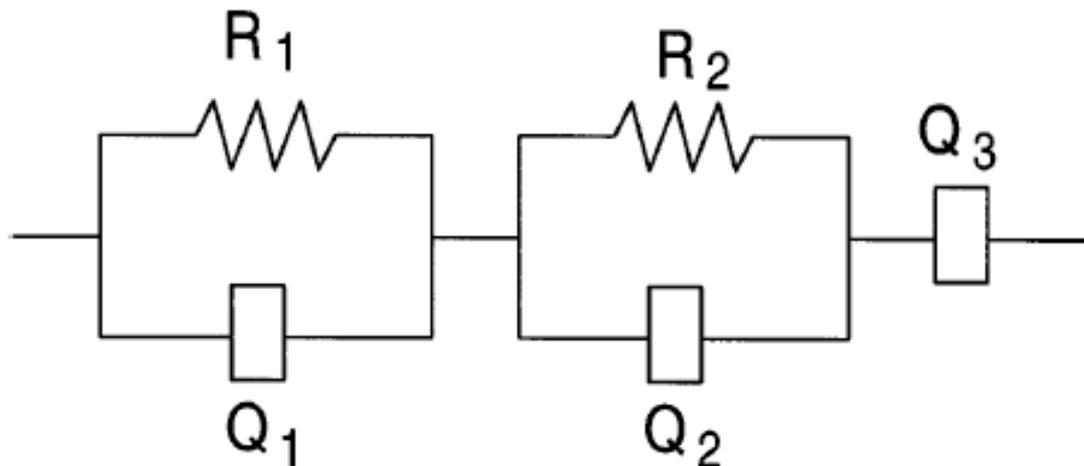
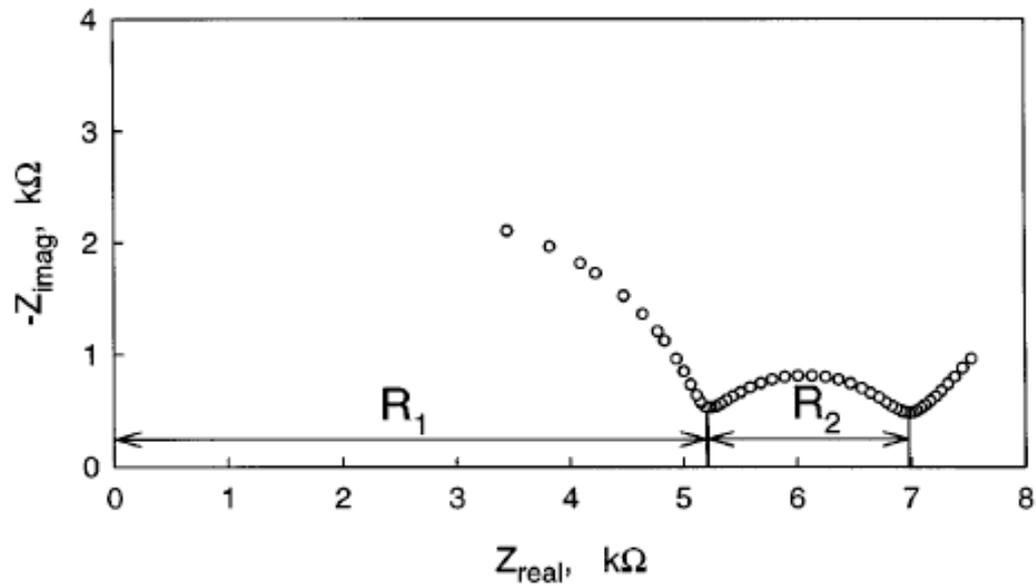
(a) Тетрагональный ZrO_2+3 мол.% Y_2O_3 ;

(b) Частично стабилизированный ZrO_2+6 мол.% Y_2O_3 .

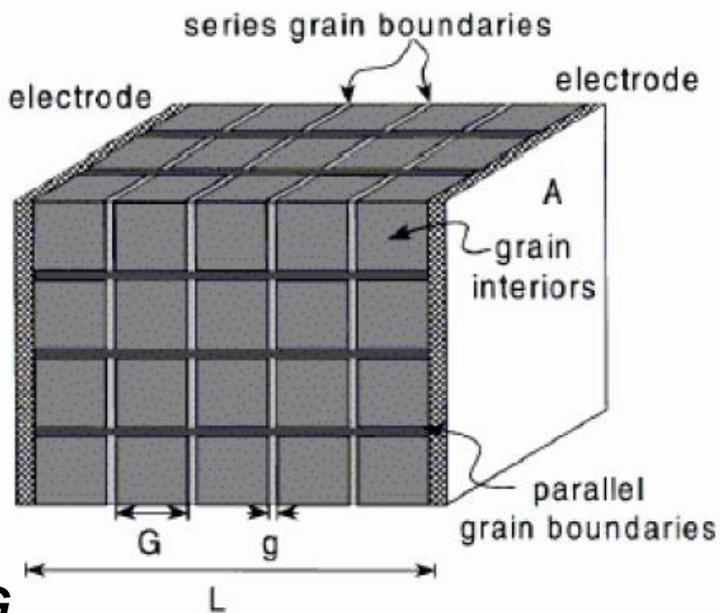
TABLE 4.1.6 Activation Energies for Conduction for Three $ZrO_2:Y_2O_3$ Ceramics of Different Composition and Structure

Sample	Composition	Structure	ΔH_{gi} (eV)	ΔH_{gb} (eV)
Y-TZP	3.0 mol % Y_2O_3	Tetragonal	0.92	1.09
Y-PSZ	4.7 mol % Y_2O_3	Cubic + tetragonal	1.07	1.15
Y-PSZ	6.0 mol % Y_2O_3	Cubic + tetragonal	1.07	1.12

Объемная и зернограничная проводимость: блочнослоевая модель (brick layer model)



Объемная и зернограничная проводимость: блочнослоевая модель (brick layer model)



$$g \ll G$$

Последовательные границы зерен:

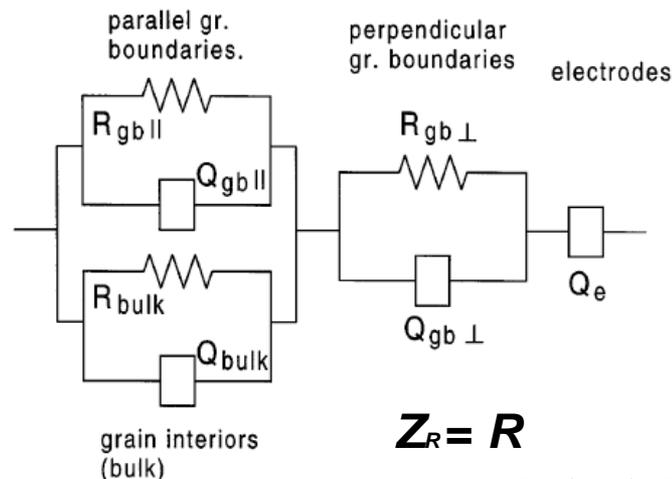
$$L_{\perp} = (g/G)L,$$

$$A_{\perp} = A.$$

Параллельные границы зерен:

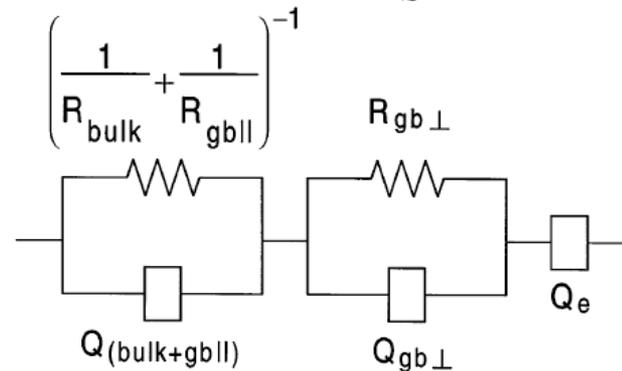
$$L_{\parallel} = L,$$

$$A_{\parallel} = (2g/G)A.$$



$$Z_R = R$$

$$Z_Q = [Y(j\omega)^n]^{-1}$$



$$Y = Y_{\text{bulk}} + Y_{\text{gb||}}$$

$$n = n_{\text{bulk}} \sim n_{\text{gb||}}$$

Объемная и зернограничная проводимость: блочнослоевая модель (*brick layer model*)

$$\frac{1}{R_1} = \frac{1}{R_{gb\parallel}} + \frac{1}{R_{\text{bulk}}} = \frac{A}{L} \left\{ \frac{2g}{G} \sigma_{gb} + \sigma_{\text{bulk}} \right\},$$

$$\frac{1}{R_2} = \frac{1}{R_{gb\perp}} = \frac{A}{L} \left\{ \frac{G}{g} \sigma_{gb} \right\}.$$

$$\sigma_i = \frac{L}{AR_i} \quad \sigma_1 = \frac{2g}{G} \sigma_{gb} + \sigma_{\text{bulk}} \quad \frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{R_2}{R_1} = 2 \left(\frac{g}{G} \right)^2 + \left(\frac{g}{G} \right) \frac{\sigma_{\text{bulk}}}{\sigma_{gb}}$$

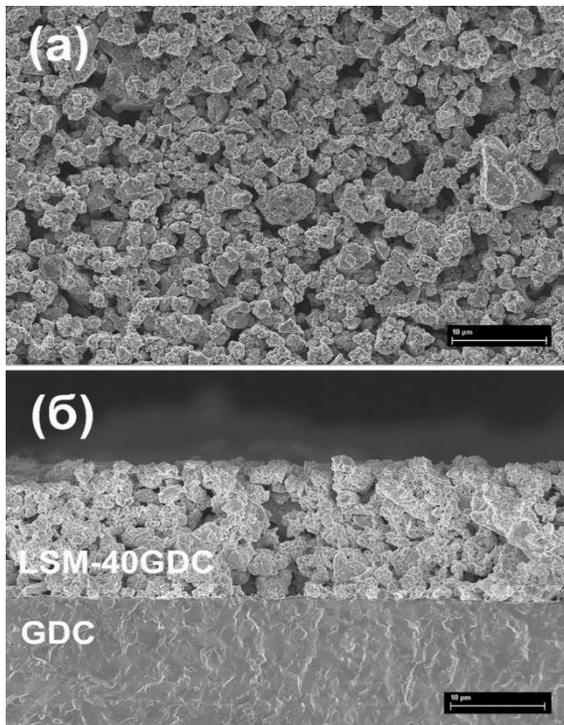
$$\sigma_2 = \frac{G}{g} \sigma_{gb}$$

$$\sigma_{\text{bulk}} > \sigma_{gb} \quad \Rightarrow \quad \sigma_{\text{bulk}} = \sigma_1$$

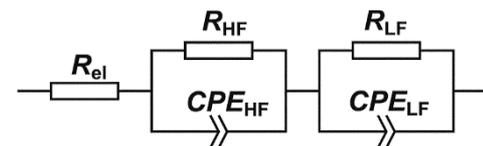
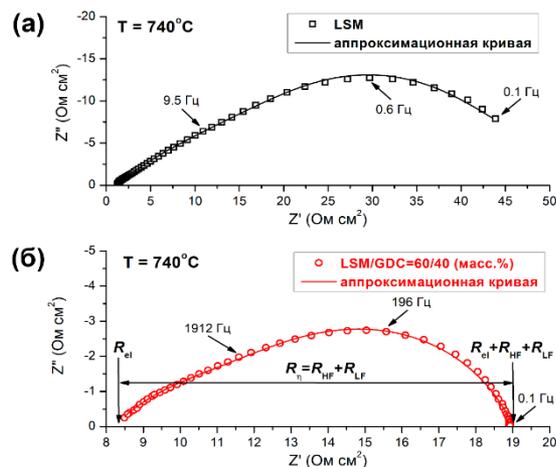
$$C_1 \approx C_{\text{bulk}} = \frac{A}{L} \varepsilon_{\text{bulk}} \quad \varepsilon_{\text{bulk}} = \varepsilon_{gb}$$

$$C_2 \approx C_{gb,\perp} = \frac{AG}{Lg} \varepsilon_{gb} \quad g/G = C_1/C_2 \quad \Rightarrow \quad \sigma_{gb} = \sigma_2 \frac{C_1}{C_2}.$$

Исследование электродных процессов на границе электрод/электролит

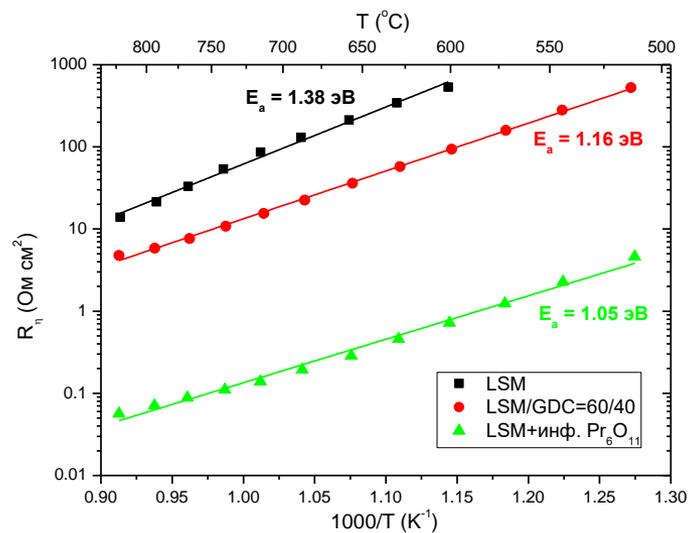


РЭМ-изображения микроструктуры поверхности электродного слоя LSM-GDC (а) и границы LSM-GDC/GDC (б).

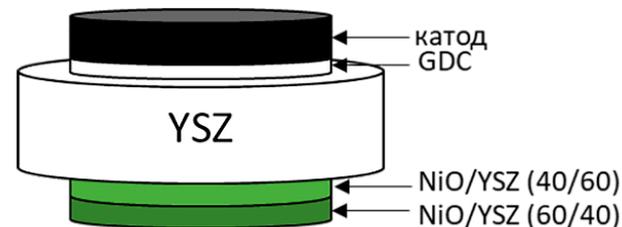
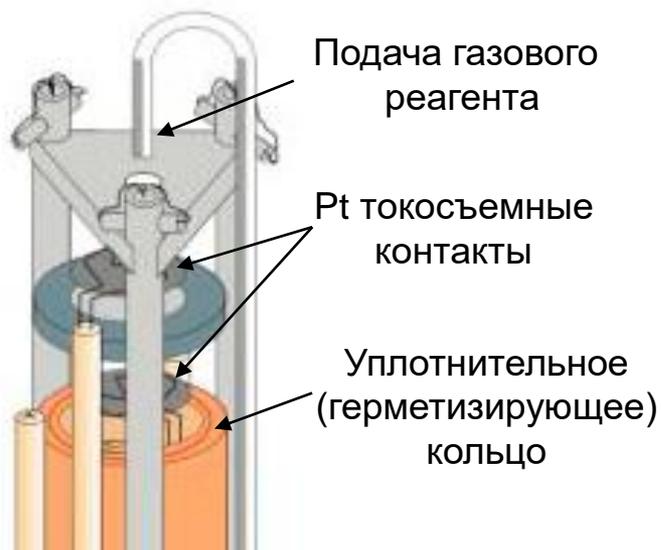


Эквивалентная электрическая схема, использованная для аппроксимации импедансных спектров.

Спектры электродного импеданса границы «электрод/электролит» при 740 °C на воздухе: (а) LSM/GDC; (б) LSM-GDC/GDC.



Исследование мощностных характеристик планарных ТОТЭ



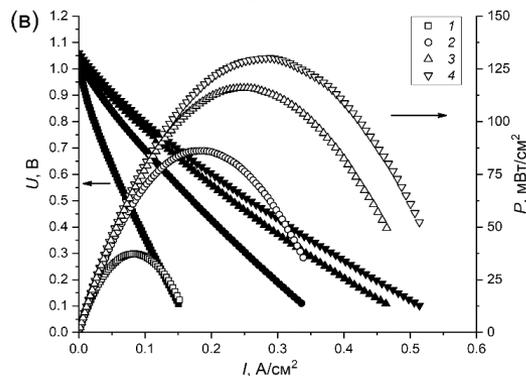
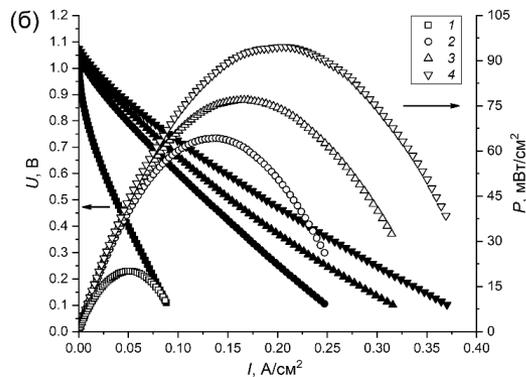
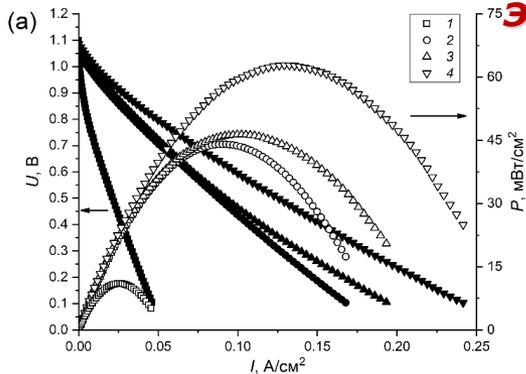
Особенности:

- Двухэлектродная четырехпроводная схема подключения;
- Необходимость надежного разделения анодного и катодного газовых пространств.

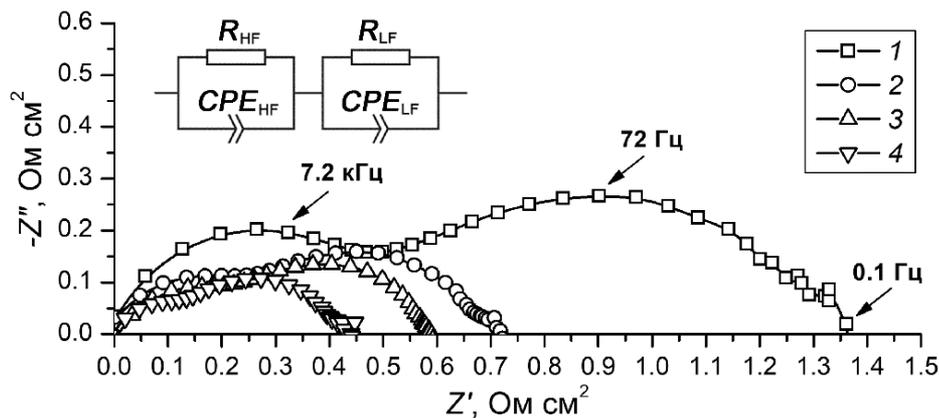
Варианты герметизации:

- Кольцевые уплотнители из благородных металлов (серебро, золото);
- Высокотемпературные стеклогерметики (Kerafol, Schott и т.д.);
- Керамические клеи на водной основе (Ceratabond, Aron Ceramic).

Влияние способа формирования катода на основе Pr_2CuO_4 на электрохимические характеристики планарного ТОТЭ электролит-несущей конструкции*



Маркировка ячейки	Обозначение состава катодного слоя	Примечание
(1)	2×PCO	Двукратное нанесение катодного слоя PCO.
(2)	2×PCO (+10 масс. % рисового крахмала)	Двукратное нанесение катодного слоя PCO с добавкой порообразователя - 10 масс. % рисового крахмала*.
(3)	4×PCO	Четырехкратное нанесение катодного слоя PCO.
(4)	4×PCO/GDC (60/40 масс. %)	Четырехкратное нанесение композитного катодного слоя PCO/GDC (60/40 масс. %).



* Ю.О. Добровольский, Н.В. Лысков, Г.Н. Мазо. Влияние способа формирования катода на основе Pr_2CuO_4 на электрохимические характеристики планарного ТОТЭ электролит-несущей конструкции // Электрохимия, 2023, т. 59, № 12, с. 1–13. DOI: 10.31857/S0424857023120046.

Исследование электрохимических характеристик микротрубчатых ТОТЭ

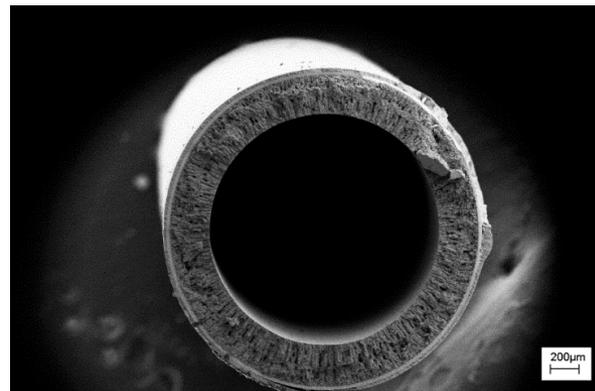
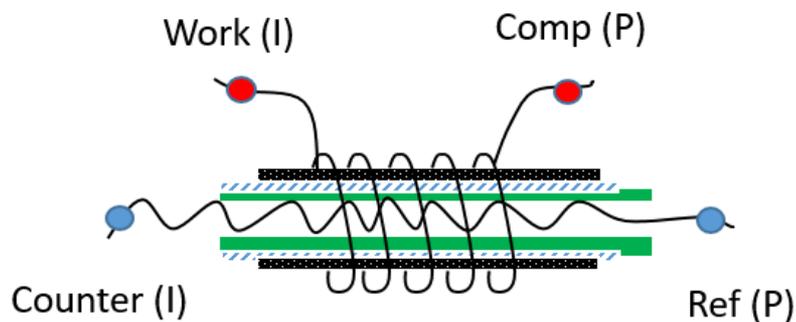
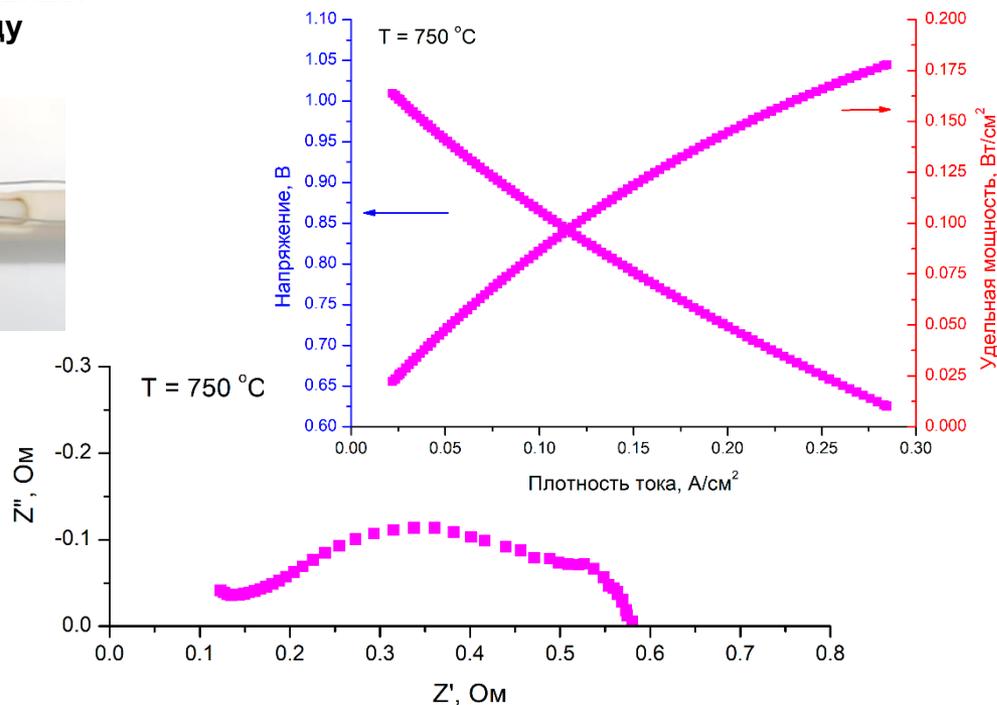
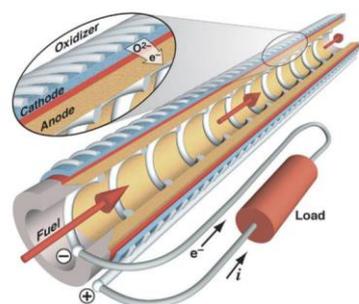


Схема организации подключения измерительных электродов по четырехзондовому методу при тестировании мт-ТОТЭ



Проблема: не удается измерить ВАХ в максимально широком диапазоне напряжений при больших плотностях тока.



Спасибо за внимание!