

Матеріали та пристрої водневої енергетики

УДК 661.96:53.088.6

<https://doi.org/10.15407/materials2021.03.119>

Вплив швидкості потоків модельного палива та окисника на електричні властивості керамічних паливних комірок

Н. О. Лисуненко^{1*}, Є. М. Бродніковський¹, В. І. Чедрик²,
Д. М. Бродніковський¹, І. О. Полішко¹, О. Д. Васильєв¹

¹Інститут проблем матеріалознавства імені І. М. Францевича НАН України
Україна, 03142, Київ, вул. Кржижановського, 3

*E-mail: lysunenکو@ukr.net

²Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
Україна, 03028, Київ, проспект Науки, 31

Досліджено електричні властивості керамічних паливних комірок залежно від швидкостей потоків подачі модельного палива 5% H₂—Ar і окисника та встановлено режим швидкості подачі потоків, за яким будуть забезпечуватись максимальні показники питомої електричної потужності паливної комірки.

Ключові слова: керамічна паливна комірка, електричні властивості, модельне паливо, водень, окисник.

Вступ

Керамічні паливні комірки (КПК) є одними з найефективніших пристроїв для прямого перетворення хімічної енергії в електричну та теплову. Основною перевагою КПК є те, що вони мають незначний вплив на навколишнє середовище у порівнянні з традиційними системами виготовлення енергії. Порівняно з іншими типами паливних комірок КПК можуть працювати на різноманітних видах палива (C_nH_m, CO, H₂ тощо), що дає їм значну перевагу та робить ще більш конкурентоспроможними [1, 2]. Крім того, КПК не потребують електрокаталізаторів з металів платинової групи через високі робочі температури.

За останнє десятиліття багато зусиль було докладено до вивчення електричних властивостей КПК за різних робочих температур в діапазоні 600—1000 °C [3] та дослідження впливу різних видів палива на електричні властивості КПК. Існує чимало показників, що чинять помітний вплив на ефективність роботи і, відповідно, на електричні показники КПК, основними з них є: вид палива, концентрація палива та окисника, швидкість потоків подачі палива та окисника, робоча температура [4—8].

Встановлення закономірностей впливу параметрів роботи КПК на її властивості дозволить знайти найкращі умови експлуатації як окремих КПК, так і енергетичних систем масштабного застосування на їх основі. Крім того, оптимізація параметрів експлуатації КПК дозволить значно ефективніше використовувати паливо та окисник.

Здатність перетворювати певні об'єми палива і окисника у різних КПК відрізняється, тому робота по пошуку оптимальних умов дослідження має проводитись для кожної КПК окремо. Щоб оптимізувати робочі параметри комірки, необхідно провести аналіз електричних показників, що дозволить отримати результати для визначення відповідних співвідношень палива та окисника через накопичення інформації та досвіду з дослідження електричних властивостей КПК за різних умов роботи.

Основною метою роботи є встановлення взаємозв'язку електричних властивостей КПК зі швидкістю потоків подачі модельного палива і окисника, а також режиму їхньої подачі, за якого будуть забезпечуватись максимальні показники питомої електричної потужності комірки.

Матеріали та методи досліджень

Електричні властивості КПК досліджують на спеціальних випробувальних стендах, за допомогою яких контролюють температуру, тиск і швидкість подачі палива та окиснювача, зволоженість палива. За отриманими даними будують вольт-амперну характеристику (ВАХ) КПК. Оцінку електричних показників КПК проводять на її лінійній частині. Використовуючи ВАХ, розраховують основні електричні показники для оцінки ефективності роботи КПК, до яких відносяться: напруга розімкненого кола, питома потужність за напруження 0,7 В, максимальне значення питомого напруження, загальний питомий опір всієї КПК.

В даній роботі електричні властивості КПК досліджували за допомогою випробувального стенду Scribner Teledyne Medusa RD 890CL (США). Стенд для випробування комірок складається з системи підведення палива та окисника, за допомогою якої можна встановлювати різні швидкості їх потоків; системи зволоження палива; системи контролю робочої температури; пічки зі спеціальним кріпленням комірок; системи вимірювання електричних показників КПК. Контроль робочих умов та вимірювання електричних характеристик здійснюється за допомогою комп'ютера та необхідного програмного забезпечення [9, 10].

Дослідження проводили на комерційній КПК, побудованій на основі анода. Температура дослідження була обрана 800 °С. Робочу поверхню комірки вимірювали по найменшому електроду — катоду, вона становила 3 см². Матеріали КПК, що досліджувались, були наступними: електроліт — 8YSZ, анод — 8YSZ—NiO, катод — LSM (La_{1-x}Sr_xMn_yO_{3-δ}).

Електричні властивості КПК досліджували на модельному паливі, яке виготовляли в лабораторії змішуванням у необхідній пропорції водню та аргону. Водень виробляли за допомогою генератора водню Kengo Digital 15.50. Суміш одержували, застосовуючи формувач газових потоків META-XPOM, з якого модельне паливо подавалось з відповідною швидкістю подачі безпосередньо на КПК. Як окисник використовувалось повітря, швидкість подачі якого контролювалась на випробувальному стенді Scribner Teledyne Medusa RD 890CL.

Випробування КПК починалось з її нагріву в печі в атмосфері аргону з кроком 3 °С/хв до температури 800 °С. Після досягнення відповідної температури подавалось паливо на анод і повітря (окисник) на катод. Для забезпечення відновлення нікелю до металічного стану на аноді застосовували витримку 30—40 хв. Коли напруга розімкненого кола досягала потрібного рівня, розпочинали вимірювання електричної напруги і сили струму для побудови ВАХ.

Дослідження електричних властивостей КПК залежно від швидкості потоків подачі повітря та палива проводили за режимами:

1) за сталого потоку лабораторного модельного палива (5% H₂—Ar) 0,35 л/хв та зі зміною швидкості потоку окисника (повітря) в межах 0,15—1,15 л/хв, а саме: 0,15-; 0,3-; 0,45-; 0,7-; 1- та 1,15- л/хв.

2) за сталої швидкості потоку окисника (повітря) 1 л/хв та зі зміною швидкості потоку лабораторного модельного палива (5% H₂—Ar) в межах 0,1—0,7 л/хв, а саме 0,1-; 0,2-; 0,35- та 0,7 л/хв.

Результати досліджень та їх обговорення

Дослідження впливу швидкості потоку подачі повітря на електричні властивості КПК за постійної швидкості потоку подачі палива

В процесі роботи КПК протікає електрохімічна реакція окиснення палива і, відповідно до неї, має зберігатись співвідношення реагентів, водню та кисню, які подаються на комірку. Теоретично співвідношення газів окисника та палива, що підводяться до працюючої КПК, мають бути в певному співвідношенні (1 : 2) для забезпечення проходження хімічної реакції. На практиці, під час дослідження електричних властивостей КПК, кількість (потік газів) окисника і палива, що подаються на комірку, не відповідає співвідношенню реагентів хімічної реакції окиснення палива. Ця різниця пояснюється тим, що ефективність роботи КПК залежить не лише від властивостей кожної з її складових: анода, катода, електроліту, а і від того, що зазвичай паливо і окисник подаються в суміші з іншими газами, це також створює певну перешкоду потраплянню на реакційну зону електродів молекул окисника та палива. Крім цього, кожна з складових комірки має свою “пропускну” здатність і, досліджуючи електричні властивості КПК, важливо визначити режими подачі палива та окисника, за яких комірка буде демонструвати найвищі значення питомої потужності. Знайдені режими можуть бути обрані як експлуатаційні режими роботи КПК.

На рис. 1 наведено ВАХ та залежності питомої потужності від сили струму для КПК, яка була випробувана за різними швидкостями потоку подачі повітря. Залежно від зміни швидкості потоку повітря електричні показники роботи КПК суттєво змінювались. Так, максимальне значення питомої електричної потужності КПК збільшилось майже утричі — від 11,6 до 34,2 мВт/см² із зростанням швидкості потоку подачі повітря, яке змінювалось від 0,15 до 1,15 л/хв. Цей факт вказує на те, що КПК забезпечує проходження реакції відновлення кисню на катоді за вищих швидкостей потоку кисню та має здатність проводити крізь електроліт більше іонів кисню до реакційної зони анода, де відбувається реакція окиснення палива з вивільненням електронів у зовнішнє електричне коло.

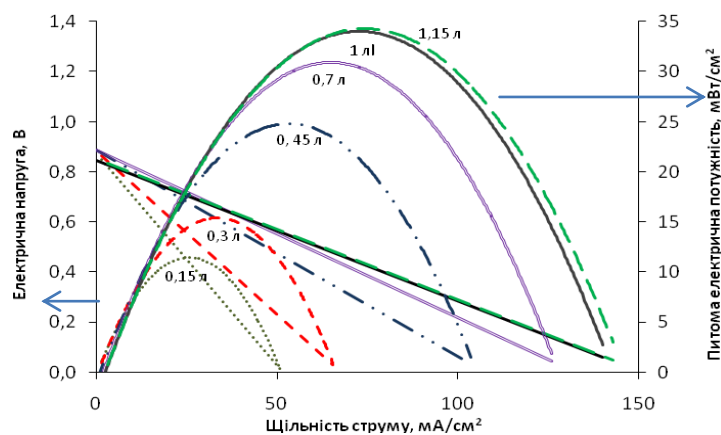


Рис. 1. Залежності електричних властивостей КПК від швидкості потоку подачі повітря (окисника) 0,15—1,15 л/хв за постійної швидкості потоку подачі палива 5% H_2 —95% Ar 0,35 л/хв.

Зміна значень максимальної питомої електричної потужності КПК залежно від швидкості потоку подачі повітря має пропорційну залежність зі значеннями її питомого електричного опору. Значення питомого електричного опору комірки зменшувалось з 16,9 до 5,6 мОм/см² залежно від зростання швидкості потоку подачі окисника. Зниження питомого опору КПК зі збільшенням швидкості потоку подачі повітря обумовлено зменшенням дифузійних втрат, які є наслідком обмеження швидкості подачі реагентів, їхньої активності, щільності струму та структури електродів.

Важливо відмітити, що значення електричної потужності і електричного опору КПК за швидкостей подачі повітря 1 та 1,15 л/хв є майже однаковими — 34 мВт/см² (5,6 мОм/см²) та 34,2 мВт/см² (5,6 мОм/см²) відповідно. Це свідчить про те, що збільшення швидкості потоку подачі повітря на КПК вище 1 л/хв за незмінної швидкості подачі палива 0,35 л/хв майже не впливає на ефективність її роботи і, відповідно, на проходження електрохімічної реакції окиснення палива. Таку поведінку КПК, ймовірно, можна пояснити сукупністю факторів:

- катод нездатний забезпечити використання всього кисню з повітря, що подається;
- електроліт нездатний проводити утворену кількість іонів кисню до реакційної зони анода;
- на анод не подається необхідна кількість палива для проходження електрохімічної реакції з усіма утвореними іонами кисню.

На перші два фактори можливо вплинути через структурне вдосконалення КПК або застосування більш ефективних матеріалів для її складових. Що стосується останнього, то визначення оптимальної швидкості потоку подачі палива, за якої КПК буде демонструвати вищі показники електричної потужності, має бути обов'язковим завданням в процесі дослідження окремої КПК або батареї з декількох КПК.

Дослідження впливу швидкості потоку подачі палива на електричні властивості КПК за постійної швидкості потоку подачі повітря

Електричні показники комірки досліджувались за постійної швидкості потоку подачі повітря. Беручи до уваги результати дослідження КПК за

різних швидкостей потоку подачі повітря, що наведено на рис. 1, була обрана швидкість 1 л/хв. На рис. 2 представлено ВАХ та залежності питомої потужності від сили струму для КПК, яка була випробувана за різними швидкостями потоку подачі палива.

Одним з показників, який свідчить про працездатність КПК, є значення напруги розімкнутого кола. Відповідно до рівняння В. Нернста [4] низьке значення напруги розімкнутого кола може свідчити про нещільність електроліту, коли не зберігається відповідність парціальних тисків реагентів електрохімічної реакції. В нашому випадку під час дослідження електричних властивостей КПК залежно від швидкості потоку подачі палива спостерігається зріст напруги розімкнутого кола. Так, значення напруги розімкнутого кола під час дослідження КПК зростало від 0,59 до 0,75 В з підвищенням швидкості потоку подачі палива від 0,1 до 0,7 л/хв. Якщо взяти до уваги той факт, що напруга розімкнутого кола зі зростанням швидкості потоку подачі палива збільшується майже до значень, які КПК мала в процесі дослідження впливу швидкості потоку повітря, можна припустити, що низьке значення напруги розімкнутого кола пов'язано з умовами дослідження КПК на випробувальному стенді, а саме з нещільним кріпленням комірки до патрубків підведення пального. Зі зміною швидкості подачі пального цей ефект став більш помітним, ймовірно, через те, що модельне паливо має малу концентрацію водню — лише 5%. Отже, на малих швидкостях потоків подачі модельного палива (0,1—0,2 л/хв) водню може не вистачати для коректного відображення значень напруги розімкнутого кола. У випадку зміни швидкості потоку подачі повітря значення напруги розімкнутого кола не змінюються суттєво через те, що наявність кисню в повітрі складає біля 21%.

Залежно від зміни швидкості потоку палива електричні показники роботи КПК змінювались не так суттєво у порівнянні зі зміною швидкості потоку повітря. Максимальне значення питомої електричної потужності КПК збільшилось на третину, від 18,3 до 27,2 мВт/см², з підвищенням швидкості потоку подачі палива 5% Н₂—Аг з 0,1 до 0,7 л/хв. Реагування

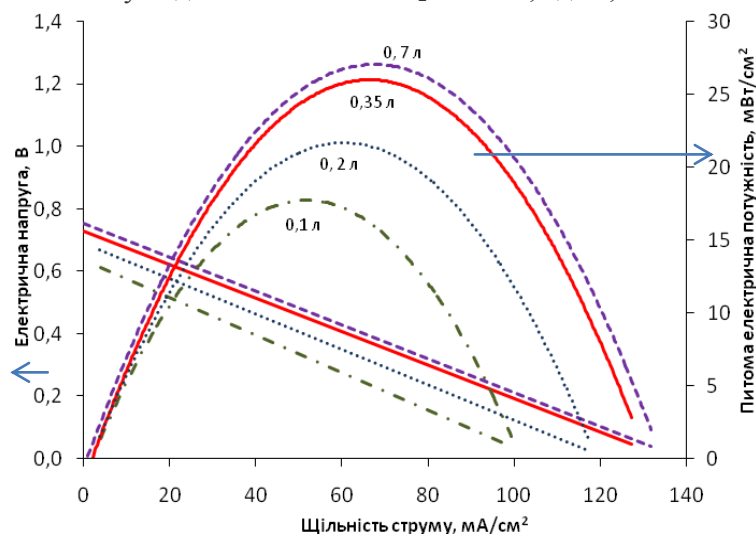


Рис. 2. Залежності електричних властивостей КПК від швидкості потоку подачі палива 5% Н₂—Аг 0,1—0,7 л/хв за постійної швидкості потоку подачі повітря (окисника) 1 л/хв.

КПК у вигляді збільшення електричної потужності на зростання швидкості потоку палива свідчить про те, що комірка забезпечує проходження електрохімічної реакції окиснення палива, яке подається. Керамічна паливна комірка з різницею швидкостей потоку модельного палива удвічі, а саме 0,35 та 0,7 л/хв, показала близькі значення максимальної питомої електричної потужності — 26,3 та 27,2 мВт/см² відповідно. Беручи до уваги наведене і те, що зі швидкостями потоку подачі палива на комірку на рівні 0,7 л/хв та повітря 1 л/хв вона не здатна забезпечувати проходження електрохімічної реакції окиснення палива в повній мірі, навіть коли всі реагенти мають можливість вступити в реакцію. Тобто не спостерігалось очікуваного “відклику” КПК на підвищення швидкості подачі палива. Зважаючи на те, що, за попередніми результатами досліджень, за обраної швидкості потоку подачі повітря на рівні 1 л/хв КПК не мала значного збільшення значень максимальної питомої потужності, можна зробити висновок: подача модельного палива зі швидкістю потоку 0,7 л/хв не є раціональною. Швидкість потоку подачі палива на КПК 0,35 л/хв можна вважати за доцільну для досягнення найвищих електричних показників роботи КПК.

Варто відмітити, що значення питомого електричного опору КПК є майже однаковими за різних швидкостей потоку подачі модельного палива, а саме — 6,1 мОм/см², якщо швидкість 0,1 л/хв; 5,6 мОм/см², якщо швидкість 0,2 л/хв; 5,4 мОм/см², якщо швидкість 0,35 л/хв; 5,4 мОм/см², якщо швидкість 0,7 л/хв. Тобто під час дослідження електричних властивостей КПК встановлено, що її питомий електричний опір має різну залежність від зміни швидкості потоку подачі палива та окисника. Так, зі збільшенням швидкості подачі повітря на комірку її питомий опір зменшився з 16,9 до 5,6 мОм/см². Це підтверджує той факт, що ефективна робота КПК у більшому ступені залежить від здатності катода та електродолу забезпечувати проходження реакції відновлення кисню та транспортування іонів кисню на анод.

Висновки

Проведено дослідження електричних властивостей КПК залежно від швидкостей потоків подачі модельного палива 5% Н₂—Аг і окисника (повітря) та проаналізовано роботу КПК. За результатами досліджень встановлено, що:

максимальне значення питомої електричної потужності КПК за сталої швидкості подачі окисника 0,35 л/хв збільшилось майже утричі, від 11,6 до 34,2 мВт/см², з підвищенням швидкості потоку подачі повітря з 0,15 до 1,15 л/хв;

максимальне значення питомої електричної потужності КПК за сталої швидкості подачі окисника (повітря) 1 л/хв збільшилось на третину, від 18,3 до 27,2 мВт/см², із зростанням швидкості потоку подачі палива 5% Н₂—Аг, яке змінювалось з 0,1 до 0,7 л/хв;

залежність питомого електричного опору КПК від зміни швидкості потоку подачі палива та окисника має різний характер. Так, значення питомого електричного опору КПК зменшувалось з 16,9 до 5,6 мОм/см² залежно від зростання швидкості потоку подачі окисника. В той же час значення питомого електричного опору КПК є майже однаковими за різної швидкості потоку подачі модельного палива, а саме — 6,1 мОм/см², якщо

швидкість 0,1 л/хв; 5,6 мОм/см², якщо 0,2 л/хв; 5,4 мОм/см², якщо 0,35 л/хв; 5,4 мОм/см², якщо 0,7 л/хв.

оптимальний режим швидкостей потоків подачі палива та окисника, за яких досліджувана КПК продемонструвала найвищі значення питомої електричної потужності (34 мВ/см²): модельне паливо (5% H₂—Ar) — 0,35 л/хв, окисник (повітря) — 1 л/хв.

Цитована література

1. Xi H., Sun J., Tsourapas V. A control oriented low order dynamic model for planar SOFC using minimum Gibbs free energy method. *J. Power Sources*. 2006. Vol. 165. P. 253—266. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.12.009>
2. Haberman B.A., Young J.B. Three-dimensional simulation of chemically reacting gas flows in the porous support structure of an integrated-planar solid oxide fuel cell. *Int. J. Heat. Mass. Transf.* 2004. Vol. 47. P. 3617—3629. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2004.04.010>
3. Mori T., Wepf R., Jiang San P. Future prospects for the design of 'state-of-the-art' solid oxide fuel cells. *J. Physics—Energy*. 2020. Vol. 2 (3). 031001. doi: <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ab8f05>
4. Fuel Cell Handbook. Seven ed. EG&G Technical Services. Inc., 2004. 427 p. doi: <https://doi.org/10.2172/834188>
5. Leng Y.L., Chan S.H., Khor K.A., Jiang S.P. Performance evaluation of anode-supported solid oxide fuel cells with thin film YSZ electrolyte. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2004. Vol. 29. P. 1025—1033. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.01.009>
6. Wang Z. Anode-supported SOFC with 1Ce10ScZr modified cathode/electrolyte interface. *J. Power Sources*. 2005. Vol. 156. P. 306—310. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.06.035>
7. Kim Y., Holme T., Gür T., Prinz F. Surface-modified low-temperature solid oxide fuel cell. *Adv. Funct. Mater.* 2011. Vol. 21. P. 4684—4690. doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201101058>
8. DiGiuseppe G., Sun L. On the identification of impedance spectroscopy processes of an SOFC under different hydrogen concentration. *J. Fuel. Cell. Sci. Technol.* 2012. Vol. 9, is. 5. P. 051004. doi: <https://doi.org/10.1115/1.4007220>
9. Лисуненко Н.О., Бродніковський Є.М., Мокійчук В.М., Полішко І.О., Бродніковський Д.М., Чедрик В.І., Васильєв О.Д. Вплив концентрації водню у суміші Ar—H₂ на електричні властивості керамічних паливних комірок. ISSN 0032-4795. *Порошкова металургія*. 2021. № 5/6. С. 118—127.
10. Мокійчук В.М., Лисуненко Н.О. Дослідження вольт-амперної характеристики керамічної паливної комірки. *Системи обробки інформації*. 2014. Вип. 4. С. 45—47.

References

1. Xi, H., Sun, J., Tsourapas V. (2007). A control oriented low order dynamic model for planar SOFC using minimum Gibbs free energy method. *J. Power Sources*, Vol. 165, pp. 253—266. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.12.009>
2. Haberman, B. A., Young, J. B. (2004). Three-dimensional simulation of chemically reacting gas flows in the porous support structure of an integrated-planar solid oxide fuel cell. *Int. J. Heat. Mass. Transf.*, Vol. 47, pp. 3617—3629. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2004.04.010>
3. Mori, T., Wepf, R., Jiang San, P. (2020). Future prospects for the design of 'state-of-the-art' solid oxide fuel cells. *J. Physics-Energy*, Vol. 2 (3), pp. 031001. doi: <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ab8f05>
4. Fuel Cell Handbook. (2004). Sevens ed. EG&G Technical Services. 427 p. doi: <https://doi.org/10.2172/834188>
5. Leng, Y. L., Chan, S. H., Khor, K. A., Jiang, S. P. (2004). Performance evaluation of anode-supported solid oxide fuel cells with thin film YSZ electrolyte. *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 29, pp. 1025—1033. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.01.009>
6. Wang, Z. (2006). Anode-supported SOFC with 1Ce10ScZr modified cathode/electrolyte interface. *J. Power Sources*, Vol. 156, pp. 306—310. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.06.035>
7. Kim, Y., Holme, T., Gür, T., Prinz, F. (2011). Surface-modified low-temperature solid oxide fuel cell. *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 21, pp. 4684—4690. doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201101058>
8. DiGiuseppe, G., Sun, L. (2012). On the identification of impedance spectroscopy processes of an SOFC under different hydrogen concentration. *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, Vol. 9, is. 5, pp. 051004. doi: <https://doi.org/10.1115/1.4007220>
9. Lysunencko, N. O., Brodnykovskyy, Y. M., Mokiichuk, V. M., Polishko, I. O., Brodnykovskyy, D. M., Chedryk, V. I., Vasylyev, O. D. (2021). Influence of hydrogen concentration in

an Ar—H₂ mixture on the electrical properties of solid oxide fuel cells. ISSN 0032-4795. Poroshkova metalurhiia, No. 5/6, pp. 118—127 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.1007/s11106-021-00245-x>

10. Mokiichuk, V. M., Lysunenko, N. O. (2014). Research of current-voltage characteristics of solid oxide fuel cells. Systemy obrobky in formatsii, Is. 4, pp. 45—47 [in Ukrainian].

The effect of fuel gas mixtures and air flow rates on electrical properties of solid oxide fuel cell

N. O. Lysunenko^{1*}, Y. M. Brodnikovskiy¹, V. I. Chedryk²,
D. M. Brodnikovskiy¹, I. O. Polishko¹, O. D. Vasylyev¹

¹I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the NAS of Ukraine

*E-mail: lysunenko@ukr.net

²L.V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv

Fuel Cells are one of the most efficient and environmentally friendly devices for electricity generation, which are developing rapidly and are already in the early stages of commercialization. Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) are one of the most promising their types due to the highest efficiency, fuel flexibility (H₂, C_nH_m, CO etc.) and no needs in platinum group catalysts. The performance of SOFC is affected by various polarization losses, which are dependant on selected materials, their structure and SOFC operation parameters. Over the last decade, much attention is given to the study of SOFC's electrochemical properties at different operating regimes: temperatures, fuels, fuel and oxidant flow rates etc. The work is devoted to studying the influence of the model fuel (5% H₂—Ar) and air (oxidant) flow rates on electrical properties of Solid Oxide Fuel Cell at 800 °C to determine the best combination of gas flow rates, which provide the maximum values of specific electric power. The fuel (0,35 l/min) and oxidant (1 l/min) flow rates was found as the optimal operation regime of fuel and air supply for the SOFC tested. The highest electrical density to be ensured by the model fuel was determined as 34 mW/cm². The amount / flow rate of oxidant and fuel gases supplied to the fuel cell does not correspond to the ratio of the reagents of the chemical reaction of oxidation of the fuel. This difference is explained by the fact that the SOFC effectiveness of fuel and oxidant utilization depends not only from the properties structure and materials of each components: anode, cathode, electrolyte, but also from concentration of fuel and oxidant in model fuel or air, which also creates a barrier for oxidant and fuel molecules to reach the reaction zone.

Keywords: solid oxide fuel cell, electrical properties, fuel gas mixtures, hydrogen, oxidant.