

ты, внесены необходимые изменения в схему утилизации пара. Все эти шаги приведут к снижению энергоэкономических потерь, а также позволят снизить величину сбросов пара в атмосферу.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОАКТИВАТОРА НА КИНЕТИКУ ДЕГРАДАЦИИ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ LSM–YSZ

Фарленков А.С.^{1,2}, Ананьев М.В.^{1,2}, Антонова Е.П.²,
Еремин В.А.², Поротникова Н.М.², Курумчин Э.Х.²,

¹ УрФУ, ² Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
a.farlenkov@yandex.ru

Введение

Одним из важнейших и перспективных направлений развития мировой энергетики и энергосбережения является создание и изучение твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Они относятся к классу химических источников тока, в которых без каких-либо механических устройств химическая энергия реагентов (топлива и окислителя) электрохимическим способом преобразуется в электрическую. В роли окислителя обычно выступает кислород из воздуха, в роли топлива – водород. ТОТЭ сохраняет способность генерировать электроэнергию все время, пока в него извне поступают реагенты, и отводятся продукты их взаимодействия. Существенное преимущество ТОТЭ – это отсутствие вредных выбросов (продукт реакции – вода) и бесшумность работы при их функционировании. Существует ряд проблем, препятствующих коммерческому внедрению этих устройств, одной из которых является их недостаточный ресурс работы. Для успешной эксплуатации в промышленных масштабах необходима стабильность компонентов и параметров ТОТЭ на протяжении как минимум 20-40 тыс. часов в рабочих условиях [1]. Деградация функциональных свойств электролита и электродов (ухудшение свойств материала во времени) – одна из основных причин падения характеристик ТОТЭ во времени.

В настоящее время детально не изучен процесс укрупнения частиц катода LSM–YSZ, как один из процессов деградации, проявляющий себя во время длительных испытаний при отсутствии влияния процессов, приводящих к образованию диэлектрических фаз. Процесс огрубления микроструктуры можно количественно охарактеризовать с помощью ряда параметров, таких как пористость, функции распределения размеров фаз и пор, входящих в состав исследуемого материала, протяженность трехфазной границы, площади контакта зерен, фактор извилистости и т. д. Эволюция микроструктуры во времени приводит к изменению физико-химических свойств функциональных материалов. Данная работа посвящена поиску корреляций между параметрами микроструктуры и поляризационным сопротивлением катодных материалов LSM–YSZ как при использовании электроактивирующей добавки, так и без нее.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования выбраны образцы симметричных ячеек LSM–YSZ | YSZ | LSM–YSZ производства Riso (DTU, Датский технический университет), рис. 1. Длительную выдержку симметричных ячеек проводили при $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 10^{-2}$ атм. Для исследования использовали по два образца

симметричных ячеек. Первую партию симметричных ячеек испытывали в течение 300 часов, вторую – в течение 700 часов.

Для увеличения электрохимической активности электродов в их пористую структуру вводили мелкодисперсный оксид празеодима, рис. 2.

Поляризационное сопротивление измеряли методом импедансной спектроскопии с использованием измерительного комплекса, состоящего из анализатора частотного отклика FRA-1260 и электрохимического интерфейса EI-1287 (Solartron Instruments Inc.).

Для получения микрофотографий поперечных сечений образцов исследуемых симметричных ячеек готовили шлифы на шлифовально-полировальном станке Allied (США), с использованием алмазных суспензий. Предварительно образец под вакуумом заливали в эпоксидную смолу для сохранения пористой структуры. Съемку микрофотографий проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на растровом электронном микроскопе MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия) в излучении вторичных и обратно рассеянных электронов. Анализ микрофотографий проводили с помощью оригинального программного обеспечения. Более подробно алгоритм сегментации приведен в работах [2].

Результаты и обсуждение

На рис. 3 приведена зависимость поляризационного сопротивления от времени, из которой видно, что при использовании электроактиватора поляризационное сопротивление катодного материала LSM–YSZ оказывается значительно ниже, чем без его использования. Данную зависимость можно объяснить отличием в механизме деградации катодных материалов. Без использования активатора происходит процесс огрубления фазы LSM. Это подтверждается уменьшением фактора извилистости этой фазы, рис. 4, что приводит к уменьшению поляризационного сопротивления. Процесс огрубления фазы сопровождается уменьшением ее свободной поверхностной энергии. При этом микроструктура фазы YSZ в составе композиционного материала за проведенное время испытаний практически не изменилась.

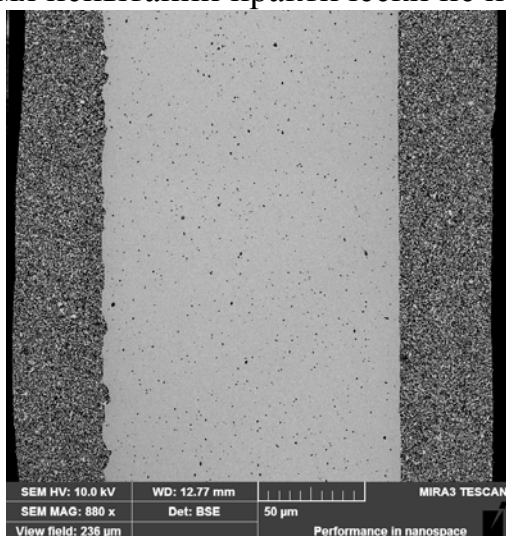


Рис. 1. Микрофотография сечения LSM–YSZ | YSZ | LSM–YSZ, толщина электролита 135 ± 5 мкм, электрода – 48 ± 5 мкм

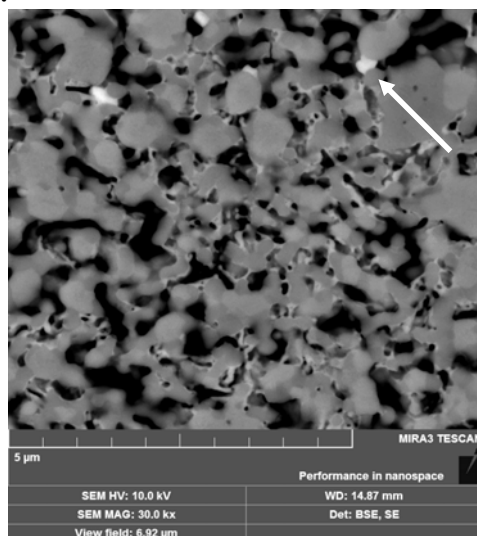


Рис. 2. Микрофотография сечения LSM–YSZ | YSZ | LSM–YSZ с активатором после 1000 часов испытаний, $T = 850$ °C, $P_{O_2} = 10^{-2}$ атм

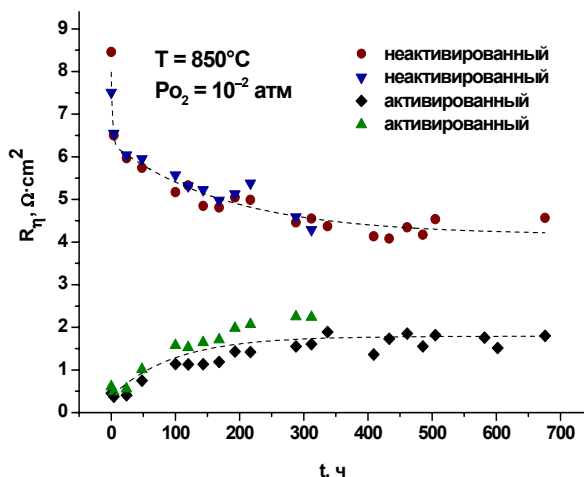


Рис. 3. Зависимость поляризационного сопротивления от времени испытаний, $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 10^{-2}$ атм

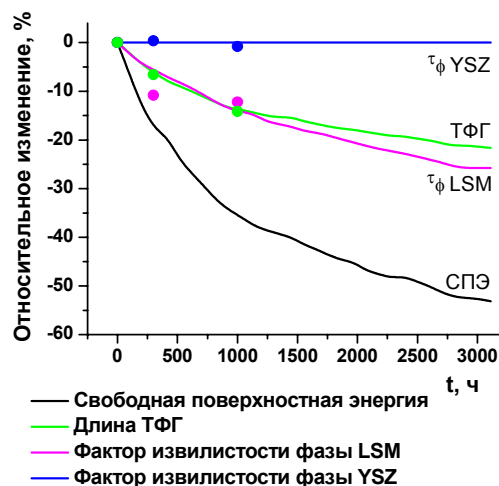


Рис. 4. Зависимость относительного изменения длины ТФГ, свободной поверхностной энергии, факторов извилистости фаз LSM и YSZ от времени, $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 10^{-2}$ атм

В случае с активатором, кинетика деградации, по-видимому, определяется деградацией микроструктуры самой активирующей добавки. Происходит процесс перекристаллизации оксида празеодима с образованием сравнительно более крупных частиц (показано стрелкой на рис. 2). Укрупнение частиц приводит к уменьшению протяженности трехфазной границы (ТФГ) – активной зоны электрохимической реакции. На фоне данного процесса влияние огрубления фазы LSM на поляризационное сопротивление активированных ячеек обнаружить не удалось. Возможно, это влияние проявится при более длительных временах испытания.

Библиографический список

1. Ni M., Zhao T. Solid Oxide Fuel Cells: From Materials to System Modeling // The Royal Society of Chemistry. 2013. P. 510.
2. Ananyev M., Gavrilyuk A., Bronin D., Steinberger-Wilckens R., Mertens J. SOFC degradation quantification using image analysis // Proceedings of 15th European Fuel Cell Forum. 2011. P. 21–34.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ СОВРЕМЕННЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Федотова А.М., Горелов М.В.

Московский энергетический институт, gorelov_mikhail@mail.ru

Основным видом применяемых в России утеплителей являются минераловатные изделия, доля которых в общем объеме производства и потребления составляет более 65 %, около 8 % приходится на стекловатные материалы, 20 % – на пенополистирол и другие пенопласты, доля теплоизоляционных ячеистых бетонов не превышает 3 %, вспученного перлита, вермикулита и изделия на их основе – 2...3 % (по вспученному продукту).