

УДК 544.431

ДЕГИДРИРОВАНИЕ МЕТАНА И УСТОЙЧИВОСТЬ К ЗАКОКСОВЫВАНИЮ ПОВЕРХНОСТИ Ni(111) АНОДОВ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ ЛЕГИРОВАНИЯ Cu В СООТВЕТСТВИИ С СОГЛАСОВАННОЙ СТРУКТУРОЙ DFT

© 2023 г. Xin Ding^{a, b}, Jie Yu^{a, b, *}, Feng Yu Chen^{a, b}, Shu Qiu Hu^{a, b}, Wei Tian Yang^{a, b},
Cui Qiao^{a, b}, Xiu Min Chen^{a, b}, Wen Hui Ma^{a, b, c}

^aFaculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology,
Yunnan Kunming, 650093 China

^bThe Key Laboratory of Vacuum Metallurgy of Non-Ferrous Metals of Yunnan Province,
Yunnan Kunming, 650093 China

^cSchool of Science and Technology, Pu'er University, Yunnan Puer, 665000 China

*e-mail: kgyujie@kust.edu.cn

Поступила в редакцию 13.10.2022 г.

После доработки 13.01.2023 г.

Принята к публикации 23.01.2023 г.

Отложение углерода на анодах на основе никеля является ключевой проблемой для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), использующих углеводородное топливо. Одним из решений является легирование другими элементами. В настоящей работе методом DFT были проведены систематические исследования процессов последовательного дегидрирования CH_4 , образования и удаления углерода с поверхности Ni(111), легированной различным количеством Cu. Легирующие концентрации Cu на поверхности Ni были 0, 1/9, 4/9, 5/9, 8/9 и 1 м.л Ni(111), то есть Ni(111), NiCu₁, NiCu₄, NiCu₅, NiCu₈ и Cu₉. Энергии адсорбции и центры адсорбции важных веществ были определены расчетным путем. Кроме того, в работе обсуждаются кинетика и термодинамика основных реакций и возможные пути удаления углерода. Предыдущие исследования показали, что введение меди ослабляет взаимодействие между поверхностью на основе никеля и адсорбатом, тем самым повышая активность различных частиц на поверхности катализаторов на основе никеля. Во-вторых, крекинг метана на поверхности на основе никеля происходит путем $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}$, а пути на остальных пяти поверхностях такие же. Обнаружено, что добавление Cu может ослаблять адсорбцию C, ингибировать активность дегидрирования CH_4 и способствовать связыванию C с промежуточной средой на поверхности на основе Ni, тем самым улучшая сопротивляемость к отложению углерода. Наконец, на основе расчетов DFT подробно обсуждаются несколько потенциальных путей удаления углерода, и сделан вывод, что проблема удаления углерода на анодах ТОТЭ должна быть сосредоточена на окислении CH, предотвращая прямой крекинг.

Ключевые слова: DFT, Ni легированный Cu, устойчивость к зауглероживанию, дегидрирование CH_4 , ТОТЭ

DOI: 10.31857/S0453881123040159, **EDN:** RSLVSO

¹ Полная версия статьи опубликована в “Kinetics and Catalysis” в № 4-2023 г.

Methane Dehydrogenation and Coking Resistance on Ni(111) Surfaces of SOFC Anodes with Different Cu Doping Ratios under a Consistent DFT Framework

Xin Ding^{1, 2}, Jie Yu^{1, 2, *}, Feng Yu Chen^{1, 2}, Shu Qiu Hu^{1, 2}, Wei Tian Yang^{1, 2}, Cui Qiao^{1, 2}, Xiu Min Chen^{1, 2}, and Wen Hui Ma^{1, 2, 3}

¹*Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Yunnan Kunming, 650093 China*

²*The Key Laboratory of Vacuum Metallurgy of Non-Ferrous Metals of Yunnan Province, Yunnan Kunming, 650093 China*

³*School of Science and Technology, Pu'er University, Yunnan Puer, 665000 China*

*e-mail: kgyujie@kust.edu.cn

Carbon deposition on nickel-based anodes is a key problem for solid oxide fuel cells (SOFCs) using hydrocarbon fuels. One of the solutions is doping with other elements. In this work, DFT calculations were used to systematically study the processes of continuous CH₄ dehydrogenation, carbon formation, and carbon elimination on Ni(111) surfaces doped with different amounts of Cu. The Cu doping concentrations on the Ni surface are set as 0, 1/9, 4/9, 5/9, 8/9, and 1 ml, namely Ni(111), NiCu₁, NiCu₄, NiCu₅, NiCu₈, and Cu₉. The adsorption energies and adsorption sites of the important substances were obtained by calculation. In addition, the kinetics and thermodynamics of the main reactions and potential carbon removal pathways are discussed. Prior studies have shown that the introduction of Cu weakens the interaction between the Ni-based surface and the adsorbent, thereby enhancing the activity of various species on the surface of Ni-based catalysts. Second, the methane cracking path on the Ni-based surface is CH₄ → CH₃ → CH₂ → CH, and the paths on the other five surfaces are the same. We found that the addition of Cu can weaken the adsorption of C, inhibit the activity of CH₄ dehydrogenation, and promote the binding of C to the intermediate medium on the Ni-based surface, thus improving the ability of carbon deposition resistance. Finally, based on our DFT calculations, several potential carbon removal pathways are discussed in detail, and it is believed that the problem of carbon removal on SOFC anodes should focus on the oxidation of CH while preventing its direct cracking.

Keywords: DFT, Cu-doped Ni, Anti-coking, CH₄ dehydrogenation, SOFC