

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДОКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С YSZ/CGO ЭЛЕКТРОЛИТОМ

М.Р. Ромбаева

Научный руководитель: А.Н. Ковальчук
 Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 E-mail: mrr2@tpu.ru

В ТОТЭ, работающих при пониженных температурах, в качестве катода используют LaSrCoFeO_3 (LSCF), который имеет достаточно высокую электронную проводимость даже при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$ [1]. Использование LSCF катода влечет за собой необходимость нанесения защитных слоев, например из CGO между YSZ-электролитом и катодом с целью предотвращения взаимной диффузии материалов, приводящей к формированию непроводящих оксидных слоев [2]. Среди методов получения тонких и плотных слоев YSZ и CGO одним из наиболее перспективных является метод магнетронного распыления [3–5].

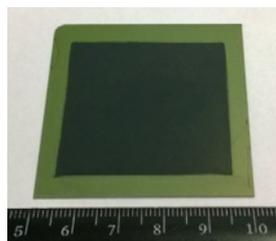


Рис. 1. Внешний вид топливной ячейки ТОТЭ $S = 25\text{ см}^2$

Формирование единичной ячейки ТОТЭ (рис. 1) осуществлялось следующим образом. В качестве подложек использовались NiO-YSZ аноды, толщиной 400 мкм и площадью $5 \times 5\text{ см}^2$. Осаждение слоев YSZ и CGO электролитов осуществлялось методом реактивного магнетронного распыления $\text{Zr}_{0,86}\text{Y}_{0,14}$ и $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}$ мишеней. Средняя мощность разряда составляла 2 кВт для Zr-Y мишени и $1,3\text{ кВт}$ для Ce-Gd мишени. После напыления образцы с двухслойным YSZ/CGO электролитом отжигались в воздушной атмосфере при температуре $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. Формирование катодного слоя топливной ячейки (ТЯ) осуществлялось методом трафаретной печати с использованием пасты $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3\text{-Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_3$ (LSCF-CGO). Для образцов № 1–3 (табл. 1) катодный слой предварительно высушивался при температуре $100\text{ }^\circ\text{C}$, а затем спекался при рабочей температуре ($750\text{ }^\circ\text{C}$) ячейки в процессе её первого включения. Для образцов № 4–6 (табл. 1) катод спекали в воздушной атмосфере при температуре $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 2 ч.

Для исследования и сравнения электрохимических характеристик был изготовлен ряд образцов с различным соотношением толщин слоев YSZ и CGO. Описание топливных ячеек и результаты измерения их вольтамперных характеристик представлены в таблице 1. Результаты экспериментов, полученные авторами ранее [6] показали, что для используемого типа анодных подложек, минимальная толщина электролита должна составлять не менее 3 мкм для обеспечения достаточной величины его газонепроницаемости. Известно, что высокая газонепроницаемость слоя YSZ положительно скажется не только на эффективности работы ТЯ, но также обеспечит условия для сохранения химической стабильности слоя CGO, исключив возможность его взаимодействия с водородом.

Таблица 1. Описание и характеристики исследуемых ТЯ при температуре $750\text{ }^\circ\text{C}$

ТЯ, №	Электролит		Катод LSCF-CGO, S – площадь катода	$U_{\text{хх}}, \text{ В}$	$P_{\text{max}}, \text{ мВт см}^{-2}$	$P_{0,7 \text{ В}}, \text{ мВт см}^{-2}$
	YSZ, мкм	CGO, мкм				
1	5	1,8	$S=12\text{ см}^2$, спечен при $750\text{ }^\circ\text{C}$	1,11	467	323
2	6	3		1,09	591	374
3	4	2,5		1,04	516	324
4	5	0,8	$S=16\text{ см}^2$, спечен при $1100\text{ }^\circ\text{C}$	1,05	443	272
5	3,4	0,7		1,05	522	434
6	3,2	11		1,05	462	288

Напряжение холостого хода ячеек в первые часы испытаний для всех образцов находилось в интервале от 1,04 до 1,1 В, что близко к теоретически возможным значениям при данной температуре и расходах газов. Это свидетельствует о достаточной газонепроницаемости сформированного электролита, и о том, что слой YSZ выполняет свою блокирующую функцию по предотвращению контакта CGO с водородом. После 24 ч испытаний напряжение холостого хода немного увеличивалось (на 0,01–0,03 В), что может быть связано с более полным восстановлением Ni в аноде.

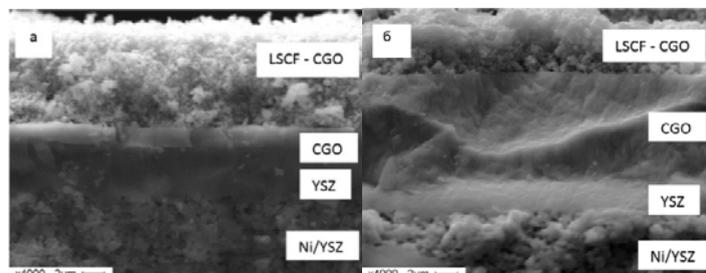


Рис. 2. Изображение поперечных сечений топливных ячеек со структурой NiO-YSZ анод/ YSZ/CGO электролит/ LSCF-CGO катод: топливная ячейка №1 (а); топливная ячейка №6 (б).

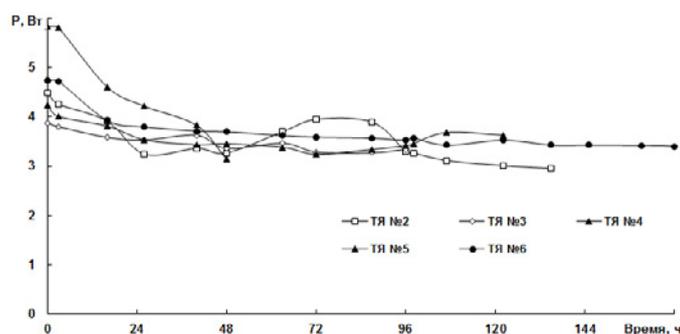


Рис. 3. Зависимость мощности топливных ячеек от времени работы под постоянной нагрузкой ($U = 0,7$ В). Расход H_2 – 250 мл/мин, N_2 – 350 мл/мин, воздуха 600 мл/мин, $t = 750$ °С

На рисунке 2 представлено изображение поперечного сечения ТЯ № 1 и 6. Видно, что слои двухслойного электролита, наносимые методом магнетронного распыления на пористый NiO/YSZ анод, имеют достаточно плотную и однородную структуру без трещин и отслаиваний, а также хорошую адгезию, как с анодом, так и между собой.

Чтобы определить стабильность работы ТЯ, измерялась зависимость их мощности от времени непрерывной работы (рис. 3). При этом электронная нагрузка поддерживала постоянное напряжение на нагрузке 0,7 В. Из графика видно, что для всех топливных ячеек в первые 24 ч работы происходит существенное снижение мощности (примерно на 20%). В дальнейшем падение мощности хоть и не прекращается, но становится более медленным. Очевидно, падение мощности в первые часы работы связано с окислением нержавеющей токовой коллектора со стороны катода, которое приводит к увеличению омического сопротивления на границе катода с токосъемом. После формирования оксидной пленки доступ кислорода к металлу затрудняется, и рост оксидной пленки замедляется.

Двухслойный электролит с суммарной толщиной более 4 мкм обладает необходимой газонепроницаемостью, что подтверждается измерением напряжения холостого хода ТЯ и снимками поперечного излома топливных ячеек. Независимо от температуры спекания LSCF-CGO катода и соотношения толщин YSZ и CGO электролита исследуемые ТЯ при 750 °С продемонстрировали близкие по величине значения максимальной удельной мощности 450–550 мВт·см⁻². Спекание LSCF-CGO катода при температуре 1100 °С позволяет снизить активационные потери.

Список литературы

1. Petric A., Huang P., Tietz F. Evaluation of La-Sr-Co-Fe-O perovskites for solid oxide fuel cells and gas separation membranes // Solid State Ion. – 2005. – Vol. 135(1–4). – P. 719–725.

2. Sønderby S., Klemenso T., Christensen B.H. et al. magnetron sputtered gadolinia-doped ceria diffusion barriers for metal-supported solid oxide fuel cells // *J. of Power Sources*. – 2014. – Vol. 267. – P. 452–458.
3. Brahim C., Ringuede A., Gourba E. et al. Electrical properties of thin bilayered YSZ/GDC SOFC electrolyte elaborated by sputtering // *Journal of Power Sources*. – 2006. – Vol. 156. – P. 45–49.
4. Solovyev A.A., Rabotkin S.V., Shipilova A.V. et al. Application of PVD methods to solid oxide fuel cells // *Applied Surface Science*. – 2014. – Vol. 310. – P. 272–277.
5. Solovyev A.A., Rabotkin S.V., Shipilova A.V. et al. Solid oxide fuel cell with Ni–Al support // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2015. – Vol. 40. – P. 14077–14084.
6. Sochugov N.S., Soloviev A.A., Shipilova A.V. et al. The effect of pulsed electron beam pretreatment of magnetron sputtered ZrO₂:Y₂O₃ films on the performance of IT-SOFC // *Solid State Ionics*. – 2013. – Vol. 231. – P. 11–17.