УДК 621.352.6

ИЗГОТОВЛЕНИЕ МЕМБРАННО-ЭЛЕКТРОДНЫХ БЛОКОВ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ СОВМЕСТНОГО СПЕКАНИЯ ЭЛЕКТРОДОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2017 г. И. Н. Бурмистров*, Д. А. Агарков, Е. В. Коровкин, Д. В. Яловенко, С. И. Бредихин

Институт физики твердого тела РАН 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, 2, Россия *e-mail: buril@issp.ac.ru

> Поступила в редакцию 01.09.2016 г. Подписана в печать 10.01.2017 г.

Приведены результаты оптимизации методики изготовления электродной системы мембранно-электродных блоков (МЭБ) твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), полученных методом совместного спекания электродов при повышенной температуре, близкой к температуре спекания анодного электрода. МЭБ изготавливали на базе мембран анионного проводника HionicTM (Fuel Cell Materials, CША), катод формировали на базе катион-дефицитного манганита лантана-стронция – $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}MnO_3$ с добавлением активированного угля для оптимизации микроструктуры, а анодный электрод – на базе кермета NiO/10Sc1CeSZ (89 мол.% ZrO₂–10 мол.% Sc₂O₃–1 мол.% CeO₂). Также даны результаты электрохимических испытаний модельных МЭБ.

Ключевые слова: твердооксидные топливные элементы, мембранно-электродные блоки, совместное спекание, электроды, вольтамперные характеристики.

DOI:

ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее перспективных технологий прямого преобразования химической энергии углеводородных топлив в электрическую энергию являются топливные элементы [1]. Коэффициент полезного действия топливных элементов по электроэнергии достигает 60% [2], а в гибридном цикле с газовыми турбинами – до 65–70% [3]. Эффективность при использовании тепловой энергии может достигать 85–90% [4].

К числу наиболее многообещающих типов топливных элементов принадлежат твердооксидные топливные элементы (**ТОТЭ**) [5]. Они позволяют получить рекордные значения коэффициента полезного действия за счет высокой рабочей температуры, а также дают возможность использовать различные углеводородные топлива с минимальным предварительным риформингом [6]. Среди наиболее близких к коммерциализации типов твердооксидных топливных элементов следует отметить планарные электролит-поддерживающие ТОТЭ [7]. Планарная геометрия позволяет использовать технологичные методы изготовления мембран анионного проводника и методы нанесения многослойных электродов [8], а использование в качестве механической поддержки мембраны твердого электролита позволяет избежать применения дорогостоящих методов изготовления тонких слоев и снимает ограничения по температуре спекания следующих компонентов.

Разработчики планарных электролит-поддерживающих ТОТЭ стараются, с одной стороны, повысить площадь несущей мембраны для снижения доли электрохимически неактивных полей, а с другой — снизить толщину с целью понижения вклада такой мембраны в полное внутреннее сопротивление элемента. В этом случае при спекании мембраны, нанесении многослойных электродов или в процессе работы возникают проблемы механической деформации [9] или даже разрушения отдельных мембранно-электродных блоков.

¹ Публикуется по докладу на 13-м Совещании "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела", Черноголовка, 2016.

Основной метод решения указанной выше проблемы — использование метода совместного спекания электродов, позволяющего компенсировать механические нагрузки от катодного и анодного электродов. При использовании данного пути особенно остро стоит вопрос выбора оптимальной температуры и режима совместного высокотемпературного отжига, поскольку температура должна позволять сформировать оба электрода при существенном различии предъявляемых к ним требований.

Ранее нами были получены результаты по оптимизации методики изготовления мембранно-электродных блоков (МЭБ) твердооксидных топливных элементов методами раздельного [10] и совместного спекания электродов [11]. При совместном спекании электродов высокотемпературный отжиг проводился при температуре, близкой к оптимальной для катодного электрода, - 1170 °C. В результате были изготовлены плоские МЭБ с многослойными катодным и анодным электродами. Электрохимические исследования показали, что плотность снимаемой мощности при рабочей температуре 850 °С и напряжении на элементе 0.7 В составляет 225 мВт/см² при использовании воздушной окислительной смеси и топлива, состояшего из азота и водорода с равными парциальными давлениями. При этом указанные характеристики элемента нестабильны на временах порядка нескольких суток. Мы связываем ланный результат с нелостаточной связностью композиционного анодного электрода, вызванной низкой температурой высокотемпературного отжига.

В данной работе приводятся результаты оптимизации процедуры изготовления мембранно-электродных блоков твердооксидных топливных элементов методом совместного спекания электродов при температурах, близких к оптимальным для анодного электрода.

МЕТОДИКИ И ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Подробное описание процедуры подготовки исходных материалов, используемых технологических подходов и исследовательских методик было опубликовано ранее [11–13].

Образцы МЭБ изготавливали на базе мембран анионного проводника производства компании Fuel Cell Materials (США) размером 50х50 мм. Анодные слои формировали на основе композитов NiO (Sigma Aldrich) и 89 мол.% ZrO_2-10 мол.% Sc_2O_3-1 мол.% CeO₂ (**10Sc1CeSZ**) (DKKK, Япония). Исходный порошок NiO проходил процедуру предварительного отжига для удаления сверхстехиометрического кислорода и других адсорбированных компонентов [12]. Микроструктуру токосъемного анодного слоя контролировали с помощью введения рисового крахмала (Beneo, Бельгия) [13].



Рис. 1. СЭМ-изображение частиц порошка анионного проводника GDC.



Рис. 2. СЭМ-изображение частиц порообразователя активированного угля.

Катодные слои готовили с использованием катион-дефицитного манганита лантана-стронция (La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}MnO₃ (LSM), приготовленного методом цитратного синтеза [14, 15]. Для изготовления защитного подслоя, а также функционального слоя катодного электрода использовали порошок анионного проводника $Gd_{0,1}Ce_{0,9}O_{1,95}$ (GDC) (Fuel Cell Materials, США). Изображение порошка, полученное методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показано на рис. 1. Из рисунка видно, что средний размер частиц составляет около 100 нм. Данный размер хорошо подходит для приготовления гомогенного композита с материалом LSM. Для оптимизации микроструктуры функционального катодного слоя использовали активированный уголь. СЭМ-изображение частиц порошка показано на рис. 2. Размер частиц не превышает 10 мкм и составляет в среднем 3-5 мкм, что позволяет создать развитую систему пор.

Смеси порошков подвергали многостадийным перемолам в планетарной мельнице Pulverisette 6 classic line (Fritsch, Германия) с использованием чашек из стабилизированного диоксида циркония и шаров из того же материала. Перемолы проводились для приготовления композитов и получения гомогенных смесей с порообразователями.

Пасты для трафаретной печати готовили на базе органического связующего Негаеus V-006А (Германия). Соотношения порошок: связующее были оптимизированы отдельно [16]. Гомогенизацию и дегазацию паст для трафаретной печати проводили в планетарном миксере ARE-250 (Thinky, Япония). Пасты наносили на подложки методом трафаретной печати с помощью установки Mat S45 (Ekra, Германия) с использованием трафаретов производства компании А-Десайн (Россия). Геометрическая площадь нанесенных электродов составляла 40 × 40 мм.

Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ исходных порошков проводили с помощью дифрактометра D-500-Braun (Siemens, Германия). Исследования методом сканирующей микроскопии выполняли с использованием микроскопа Leo Supra 50VP (Oxford Instruments, Великобритания). Термогравиметрические исследования проводили с помощью анализатора Setsys Evo 16/18 (Setaram, Франция).

Электрохимические характеристики МЭБ исследовали с помощью стенда TrueXessory-HT (FuelCon, Германия) и газо-температурного стенда. Годографы импедансных спектров были измерены в диапазоне частот от 0.1 Гц до 1 МГц с помощью потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT 302N (Autolab, Нидерланды) с модулем FRA32M 2-электродным 4-контактным методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами было показано, что основной недостаток МЭБ, изготовленных методом совместного спекания электродов при температурах, приближенных к оптимальной температуре спекания катодного электрода (< 1200°C). – нестабильность электрохимических характеристик во времени. Исследования импедансных спектров и электронной микроскопии электродов ТОТЭ показали, что наиболее вероятной причиной деградации является снижение связности электронпроводящего кластера анода ТОТЭ и, как следствие, одновременный рост омического вклада в полное внутреннее сопротивление и снижение эффективной площади электродов элемента. Причина такого поведения анода ТОТЭ заключается в низкой плотности анодного электрода, формируемого при высокотемпературном отжиге. Далее, при работе в атмосфере топлива, оксид никеля восстанавливается до металлического никеля, что приводит к дальнейшему снижению плотности и связности электронпроводящей подсистемы анодного электрода ТОТЭ.

Очевидно, что для увеличения стабильности характеристик ТОТЭ необходимо увеличить исходную плотность электродных слоев, для чего необходимо повысить температуру формирования анодного электрода.

При повышении температуры отжигов выше 1200 °С необходимо избегать прямого контакта ионных проводников на основе стабилизированного оксида циркония и манганита-лантана стронция, для чего в конструкцию МЭБ был внесен ряд изменений: введен дополнительный защитный слой из GDC (рис. 3), а также проведена замена анионного проводника 10Sc1CeSZ на GDC в функциональном слое катода. В результате термообработки при температурах выше 1200 °С в местах контакта анионных проводников на основе циркония и церия наблюдается диффузия церия в материал анионной мембраны. Стоит отметить, что при взаимодействии оксидов циркония и церия образуются промежуточные фазы, обладающие более низкой проводимостью, что может увеличивать полное внутреннее сопротивление элемента [17]. Для сохранения высокой пористости функционального слоя катода в его состав вводили активированный уголь. Такая замена позволила повысить температуру совместного спекания электродов до 1350 °C. Процедура подготовки исходных материалов и анодных паст аналогична изложенной в работе [11].

Большое количество органических соединений, используемых при приготовлении электродных паст, приводит к необходимости уделить особое внимание процедуре нагрева при высокотемпературном отжиге. Были проведены предварительные исследования зависимости потери массы используемых соединений при нагреве в атмосфере воздуха. На рис. 4а показана суммарная зависимость потери массы сгораемых компонентов с учетом их доли в электродных пастах и толщины наносимых слоев. Основная потеря массы (более 80%) происходит до 200 °С (на рис. не показано) и связана с испарением терпинеола, используемого в качестве одного из компонентов электродного связующего. Основной объем терпинеола удаляется во время промежуточных технологических сушек электродных слоев. График нагрева мембраны с нанесенной полной электродной системой приводится на рис. 4б. Вертикальными пунктирами на рисунке показаны области преимущественной потери массы используемых компонентов.

Введение защитного подслоя и замена анионного проводника в композиционном катоде позволили поднять температуру совместного отжига электродов до 1350 °C, определенную нами ранее [10, 18, 19] как оптимальную для формирования анода с устойчивой развитой трехфазной границей. Стоит отметить, что в программу высокотемпературного отжига на участке охлаждения были введены часовые выдержки на температурах 1200 и 1100 °C, что позволяет частично снять термомеханические напряжения, возникающие при уплотнении электродных слоев.

На рис. 5а показано СЭМ-изображение поперечного сечения катодного электрода изготовленного ТОТЭ. На несущий электролит (снизу) последовательно нанесены защитный GDC-подслой, функциональный и токосъемный катодные слои. Защитный GDC-подслой показывает наличие открытой пористости и требует дальнейшей доработки с целью повышения его плотности. Для сравнения изменений в микроструктуре функционального катодного слоя на рис. 56 приводится СЭМ-изображение поперечного сечения катодного электрода, изготовленного при 1170 °C. Функциональный катодный слой приготовленного при 1350 °С ТОТЭ показывает существенно более развитую трехфазную границу, что обеспечивается наличием связной системы мелких пор (< 1 мкм) при отсутствии крупных агломератов и среднем размере кристаллитов менее 1 мкм. Крупноблочный токосъемный слой катода обеспечивает высокие значения слоевой электронной проводимости при сохранении магистральной пористости. Все внутренние интерфейсы показывают хорошую алгезию, что необходимо для транспорта заряда в поперечном направлении в рабочем режиме ТОТЭ.

Как видно из рис. 6, повышение температуры совместного спекания электродов от 1170 °C (б) до 1350 °C (а) ожидаемо позволило существенно увеличить плотность функционального анодного слоя, что должно положительно сказаться на стабильности электрохимических характеристик ТОТЭ. При этом токосъемный слой анода сохранил магистральную пористость, необходимую для подвода топлива и отвода газообразных продуктов реакции.

Для исследования электрохимических характеристик изготовленные МЭБ помещали в измерительную ячейку TrueXessory-HT (FuelCon, Германия). Исследования проводили при температуре 850 °C. Как видно из рис. 7, совокупность внесенных изменений позволила существенно улучшить характеристики элемента. Так, при рабочем



Рис. 3. Схематическое изображение поперечного сечения мембранно-электродного блока, приготовленного при повышенных температурах методом совместного спекания электродов.



Рис. 4. Потеря массы сгораемых компонентов электродных паст с учетом их доли (а) и программа высокотемпературного отжига электродной системы ТОТЭ (б).

напряжении 0.8 В снимаемая с элемента мощность возрастает практически в 2 раза, от 2.75 Вт для элемента с финальной температурой отжига электродов 1170 °С до 4.5 Вт в случае ТОТЭ с температурой отжига 1350 °С. Исследование импедансных спектров (рис. 8) показывает, что основной вклад в полное внутреннее сопротивление исследуемого элемента дают процессы, протекающие на электродах ТОТЭ, в то время как вклад омических потерь не превышает 18 мОм.

Для выяснения природы процессов, доминирующих в интерфейсной части импедансного спектра ТОТЭ, проводили измерения при различных составах топливной и окислительной атмосфер. Как видно из рис. 8, повышение давления кислорода в окислительной камере испытательной сборки приводит к существенным изменениям



Рис. 5. СЭМ-изображение поперечного сечения катодного электрода мембранно-электродного блока, приготовленного методом совместного спекания при температурах 1170°С (а) и 1350°С (б). СС – катодный токосъемный слой; СГ – катодный функциональный слой.

среднечастотной области годографа импеданса, которую исследователи обычно связывают с протеканием реакций смены вида носителя заряда. Таким образом, можно сделать вывод о недостаточности каталитической активности функционального слоя катодного электрода ТОТЭ. Уменьшение же давления водорода в катодной камере предсказуемо приводит к незначительному росту вклада низкочастотной области импеданса, отвечающей снижению скорости диффузии водорода к области протекания реакции. Таким образом, можно сделать вывод, что для улучшения электрохимических характеристик ТОТЭ необходимо увеличение каталитической активности катодного электрода.

Для проверки временной стабильности проводились краткосрочные ресурсные испытания, для чего исследуемый образец оставляли под постоянной токовой нагрузкой 5 А. Далее проводили повторные измерения электрохимических

Рис. 6. СЭМ-изображение поперечного сечения анодного электрода мембранно-электродного блока, приготовленного методом совместного спекания при температурах 1350° С (а) и 1170° С (б). АС – анодный токосъемный слой; АF – анодный функциональный слой.

характеристик изготовленных ТОТЭ через 100 ч от начала ресурсных испытаний. Хорошо видно (рис. 7), что вольт-амперная характеристика показывает незначительное уменьшение наклона, что приводит к росту снимаемой с элемента мощности. Сравнение импедансных спектров в начале испытаний и через 100 ч приводится на рис. 9. Стоит отметить, что уменьшение внутреннего сопротивления составляет около 9% и обусловлено уменьшением как омического вклада, так и интерфейсной части годографа импеданса ТОТЭ. Вклад омических потерь составляет 16.5 мОм и согласуется с расчетным значением потерь на перенос ионного тока через анионную мембрану ТОТЭ. Можно сделать заключение о хорошем соответствии эффективной рабочей площади геометрической площади нанесенных электродов.

Таким образом, импедансные спектры показывают, что улучшение электрохимических характеристик исследуемых элементов за время краткосрочных ресурсных испытаний происходит как за счет улучшения электрического контакта на внутренних интерфейсах экспериментальной сборки, так и за счет роста каталитических свойств электродов. На рис. 10 показано СЭМ-изображение поперечного сечения анода ТОТЭ в разных



Рис. 7. Вольт-амперные (1, 2, 3) и мощностные (1', 2', 3') характеристики МЭБ ТОТЭ, изготовленного методом совместного спекания электродов при температуре 1170°С (точки) и 1350°С сразу после запуска (прямая) и через 100 ч от начала эксперимента (пунктир).



Рис. 8. Импедансные спектры ТОТЭ, полученные при различных составах топливной и окислительной смеси.



Рис. 9. Импедансные спектры ТОТЭ, измеренные непосредственно после (черная сплошная линия) выхода на рабочий режим (850°С, воздух, $P(H_2)=0.5$ атм.) и через 100 ч после начала испытаний (красная пунктирная линия).

(a)





Рис. 10. СЭМ-изображение поперечного сечения анода ТОТЭ после 100 ч работы.

масштабах. Из рисунка видно, что, благодаря восстановлению оксида никеля функциональный слой анода ТОТЭ показывает наличие развитой системы мелких пор. Изменение претерпела также и морфология частиц никеля, что привело к появлению большого количества наноразмерных частиц металла, значительно увеличивающиего площадь протекания реакции окисления топлива.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты оптимизации технологии изготовления мембранно-электродных блоков твердооксидных топливных элементов методом совместного спекания электродов при повышенных температурах, близких к оптимальным для спекания анодного электрода. Переход к более высоким температурам совместного спекания электродов обусловлен нестабильностью электрохимических характеристик МЭБ ТОТЭ, электродная система которых сформирована при пониженных температурах [11].

С целью предотврашения химического взаимодействия между катодным материалом и анионным проводником на базе стабилизированного диоксида циркония в конструкцию был введен защитный подслой, проведена также замена анионного проводника в композиционном функциональном катодном электроде. Незначительные изменения были внесены и в другие параметры изготовления электродов. В результате проведенной оптимизации удалось получить плоские образцы с многослойными электродами оптимизированного состава и микроструктуры. Полученные МЭБ демонстрируют стабильные высокие электрохимические характеристики. Плотность снимаемой с элемента мощности при рабочей температуре 850 °С и рабочем напряжении 0.8 В составляет 280 мВт/см². За время краткосрочных ресурсных испытаний внутреннее сопротивление ТОТЭ уменьшилось на 9%, что объясняется как улучшением электрического контакта на внутренних интерфейсах экспериментальной сборки, так и увеличением каталитической активности анодного электрода. Исследования импедансных спектров, полученных при различных парциальных давлениях кислорода и водорода. показали, что для дальнейшего улучшения характеристик МЭБ ТОТЭ необходимо уделить особое внимание уменьшению вклада во внутреннее сопротивление элемента реакций, протекающих на катоде ТОТЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям науки и технологий", уникальный идентификатор Соглашения RFMEFI61014X0007.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Carrette L., Friedrich K.A., Stimming U. // Fuel Cells. 2001. V. 1. P. 5.
- Stambouli A.B. // Reew Sust Energ Rev. 2002. V. 6. P. 433.
- 3. Palsson J., Selimovic A., Sjunnesson L. // J. Power Sources. 2000. V. 86. P. 442.
- 4. Fontell E., Kivisaari T., Christiansen N., Hansen J.-B., Pålsson J. // J. Power Sources. 2004. V. 131. P. 49.

- Wachsman E.D., Lee K. T. // Science. 2011. V. 334. P. 935.
- 6. Zhan Z., Barnett S.A. // Science. 2005. V. 308. P. 844.
- 7. *Singhal S.C.* // Solid State Ionics. 2002. V. 152–153. P. 405.
- Ivers-Tiffée E., Wersing W., Schießl M., Greiner H. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 978.
- 9. Savignat S.B., Chiron M., Barthet C. // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. P. 673.
- Burmistrov I., Agarkov D., Bredikhin S., Nepochatov Yu., Tiunova O., Zadorozhnaya O. // ECST. 2013. V. 57. P. 917.
- Бурмистров И.Н., Агарков Д.А., Цыбров Ф. М., Бредихин С. И. // Электрохимия. 2016. Т. 52. С. 749. [Burmistrov I. N., Agarkov D.A., Tsybrov F. M., Bredikhin S. I. // Russ. J. Electrochem. 2016. V. 52. P. 669.]
- Burmistrov I.N., Agarkov D.A., Tartakovskii I.I., Kharton V.V., Bredikhin S. I. ECST. 2015. V. 68. P. 1265.
- Зайцева Д.В., Агарков Д.А., Бурмистров И. Н., Бредихин С. И. // Тез. докл. конф. Всероссийская конф. с международн. участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе". Черноголовка: ИФТТ РАН, 2015. С. 128.
- 14. Kolotygin V.A., Tsipis E. V., Ivanov A. I., Fedotov Y.A., Burmistrov I. N., Agarkov D. A., Sinitsyn V. V., Bredikhin S. I., Kharton V. V. // J. Solid State Electrochem. 2012. V. 16. P. 2335.
- Иванов А.И., Агарков Д.А., Бурмистров И. Н., Кудренко Е.А., Бредихин С.И., Хартон В. В. // Электрохимия. 2014. Т. 50. С. 814. [Ivanov A. I., Agarkov D.A., Burmistrov I. N., Kudrenko E. A., Bredikhin S. I., Kharton V. V. // Russ. J. Electrochem. 2014. V. 50. P. 730.]
- 16. *Агарков Д.А.* // Дис. магистра. Черноголовка: ИФТТ РАН, 2013.
- 17. Kusnezoff M., Trofimenko N., Müller M., Michaelis A. // Materials. 2016. V. 9. P. 906.
- Bredikhin I., Bredikhin S., Kveder V. // ECST. 2009. V. 25. P. 1967.
- 19. Bredikhin I., Sinitsyn V., Aronin A., Kuritsyna I., Bredikhin S. // ECST. 2007. V. 7. P. 1533.