

Министерство образования и науки Российской Федерации

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский физико-технический институт (государственный университет)» (Государственный университет)
Факультет общей и прикладной физики

Кафедра физики твердого тела

Магистерская диссертация по направлению 010600
Прикладные математика и физика:

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ С
ИОННО-ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ И СОЗДАНИЕ НА ИХ ОСНОВЕ
ТОТЭ ПЛАНАРНОЙ КОНСТРУКЦИИ**

Студент _____ Д.А. Агарков

Научный руководитель
д.ф.-м.н. _____ С.И. Бредихин

Рецензент
к.ф.-м.н. _____ Д.В. Матвеев

Черноголовка 2013

Оглавление

0.1	Используемые сокращения и обозначения	2
1	Обзор литературы	3
1.1	Топливные элементы и их классификация	3
1.2	Твердооксидные топливные элементы	4
1.3	Постановка задачи	11
2	Методики и образцы	12
2.1	Исходные материалы и компоненты	12
2.2	Используемые методики	15
2.3	Приготовление образцов	23
3	Разработка элементной базы батареи ТОТЭ планарной геометрии	28
3.1	Отработка изготовления мембранно-электродных блоков	29
3.2	Разработка конструкции биполярных пластин	38
3.3	Электрохимические испытания мембранно-электродных блоков	44
3.4	Основные результаты	47
4	Исследование электрохимических характеристик элементов анод-поддерживающей конструкции с катодом на основе материала LSM	49
4.1	Сравнение электрохимических характеристик элементов электролит-поддерживающей и анод-поддерживающей геометрии с катодом на основе материала LSM	49
4.2	Исследование резко нелинейного участка вольтамперной характеристики при больших токах нагрузки	52
4.3	Основные результаты	57
5	Выводы	58
	Литература	59
6	Приложения	63
6.1	Чертежи модуля для тестирования мембранно-электродных блоков	63
6.2	Чертежи биполярных пластины	68

0.1 Используемые сокращения и обозначения

ТОТЭ - твердооксидный топливный элемент

ЭУ - энергоустановка

ESC - Electrolyte supported cell, электролит-поддерживающий элемент

ASC - Anode supported cell, анод-поддерживающий элемент

КПД – коэффициент полезного действия

КТР - коэффициент теплового расширения

SEM – сканирующая электронная микроскопия

МЭБ - мембранно-электродный блок

РФА - рентгено-фазовый анализ

ПАВ - поверхностно-активное вещество

Кермет – керамика – металл

Хаузинг - модуль для тестирования мембранно-электродных блоков

YSZ – (8 mol % Y_2O_3 - 92 mol % ZrO_2) материал анионного проводника ZrO_2 , допированный 8 мол % Y_2O_3

10Sc1CeSZ - 10 мол. % Sc_2O_3 + 1 мол. % CeO_2 + 89 мол. % ZrO_2

10Sc1YSZ - 10 мол. % Sc_2O_3 + 1 мол. % Y_2O_3 + 89 мол. % ZrO_2

LSM – катодный материал состава $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}MnO_{3-\delta}$

GDC – анионный проводник состава 20 mol % Gd_2O_3 - 80 mol % CeO_2

LSGM – анионный проводник состава $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-d}$

LSTM - семейство новых анодных материалов $(La_{0.5+x}Sr_{0.5-x})_{1-y}Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$

ПВС - поливиниловый спирт

Глава 1

Обзор литературы

1.1 Топливные элементы и их классификация

Топливный элемент – это электрохимическая ячейка, напрямую преобразующая химическую энергию реакции восстановителя (топлива) и окислителя в электрическую энергию [1] [2]. Для работы топливного элемента требуется постоянный подвод окислителя и восстановителя.

Основными составляющими частями топливного элемента являются электролитическая мембрана, катод и анод. На катоде топливного элемента происходит восстановление окислителя с образованием аниона (например, иона O^{2-}), а на аноде – окисление восстановителя с образованием катиона (например, иона H^+). Ион транспортируется через электролитическую мембрану. Далее на одном из электродов происходит реакция окисления топлива с образованием продуктов реакции. Электроны при этом проходят через внешнюю цепь, создавая полезную энергию электрического тока.

История разработки топливных элементов началась около 200 лет назад, когда Майкл Фарадей (Michael Faraday, 1791-1861) ввел понятия «электролит» и «электрод», а также подготовил базу для описания разнообразных электрохимических процессов [3]. В 1839 году Сэр Уильям Гров (Sir William Robert Grove, 1811-1896) впервые провел процесс обратного электролиза [4], [5]. При этом он опирался на собственные исследования и на наработки Фридриха Шёнбайна (Christian Friedrich Schonbein, 1799-1868) [6]. Вильгельм Оствальд (Wilhelm Ostwald, 1853-1932) внес основной вклад в построение электрохимии как теоретической науки [7]. В начале 20го века (1902-1913) VARTA впервые патентовала разработки, основанные на топливных элементах.

Современные топливные элементы можно условно разделить на две большие группы - низкотемпературные и высокотемпературные. К первым относятся элементы, рабочие температуры которых лежат в интервале $80 - 200^{\circ}C$. Ко второй группе относятся элементы с рабочей температурой от $600^{\circ}C$ до $1000^{\circ}C$.

По типу используемого электролита топливные элементы можно разделить на 5

основных групп. К низкотемпературным при таком разделении относятся щелочные, твердополимерные и фосфорнокислые топливные элементы. К высокотемпературным относятся расплавкарбонатные и твердооксидные топливные элементы.

В таблице 1.1 приведены основные характеристики разных видов низкотемпературных топливных элементов, такие как используемый электролит, диапазон рабочих температур, используемое топливо, окислитель, а также коэффициент полезного действия для низкотемпературных элементов [8].

Таблица 1.1: Классификация низкотемпературных топливных элементов

Тип	Щелочные	Твердополимерные	Фосфорнокислые
Электролит	раствор $NaOH$, KOH	полимерная мембрана	H_3PO_4
Рабочая температура	$80 - 200^\circ C$	$80 - 100^\circ C$	$200^\circ C$
Топливо	H_2	H_2	H_2
Окислитель	O_2 /воздух	O_2 /воздух	O_2 /воздух
КПД	$50 - 60\%$	$40 - 45\%$	$40 - 45\%$

В таблице 1.2 приведены основные характеристики для высокотемпературных элементов [8]

Таблица 1.2: Классификация высокотемпературных топливных элементов

Тип	Твердооксидные	Расплавкарбонатные
Электролит	$ZrO_2(Y_2O_3)$ и другие	соли $Li_2CO_3/Na_2CO_3/K_2CO_3$
Рабочая температура	$700 - 1000^\circ C$	$650^\circ C$
Топливо	$H_2/CO/CH_4$	$H_2/CO/CO_2/CH_4$
Окислитель	O_2 /воздух	O_2 /воздух
КПД	$50 - 55\%$	$50 - 55\%$

1.2 Твердооксидные топливные элементы

В твердооксидных топливных элементах в качестве электролитов используются кислород-проводящие керамики. Это позволяет использовать в качестве восстановителя довольно широкий класс топлив: от водорода и угля до сложных углеводородов и спиртов. Данная работа посвящена исследованию новых материалов, обладающих смешанной кислородно-электронной проводимостью. Такие материалы используются для изготовления электродов твердооксидных топливных элементов. Остановимся подробнее на конструкции этих топливных элементов.

На рисунке 1.1 схематически представлено поперечное сечение твердооксидного топливного элемента.

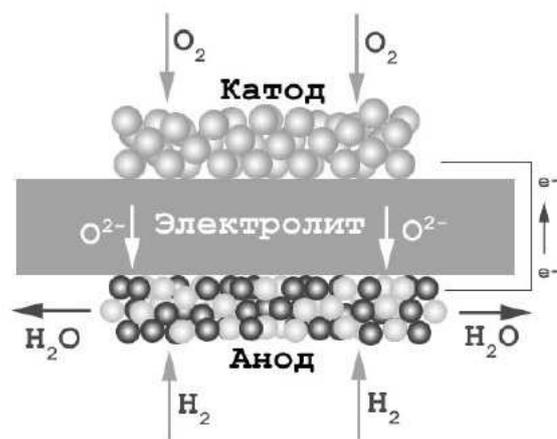


Рис. 1.1: Схематическое изображение поперечного сечения твердооксидного топливного элемента

Твердооксидный топливный элемент представляет собой многослойный керамический пакет, слои в котором можно разделить на три основные группы:

- 1 электролитные слои, основная задача которых - обеспечение транспорта ионов кислорода из окислительной камеры в топливную;
- 2 катодные слои, обеспечивающие преобразование молекулярного кислорода окислительной камеры в ионы кислорода;
- 3 анодные слои, которые отвечают за окисления топлива в топливной камере.

Современные твердооксидные топливные элементы имеют многослойные электроды. Каждый из слоев при этом оптимизируют для выполнения определенных функций. Основными параметрами оптимизации электродных слоев являются: состав (выбор используемых материалов и соотношение фаз в случае композиционных электродов), микроструктура (размер кристаллитов и пор, а так же процент пористости), геометрия (толщина) слоя. Для нанесения электродных слоев используют технологичный и хорошо отработанный метод трафаретной печати.

Анод современных ТОТЭ имеет не менее двух слоёв: функциональный - слой, на котором протекает реакция окисления топлива, и токосъемный. И функциональный, и токосъемный слои анодного электрода изготавливают на основе композита оксида никеля и анионного проводника (обычно материал несущей мембраны), но с разным соотношением фаз и микроструктурой. Так как реакция окисления топлива протекает на трехфазной границе «NiO - анионный проводник - газ», исследователи стараются уменьшить размер кристаллитов ($d < 1\mu m$) в функциональном слое анода, при этом спекая его до максимально возможной плотности. В восстановительной атмосфере топливной камеры оксид никеля восстанавливается до металлического никеля (объемный эффект 40%), тем самым обеспечивая требуемую пористость анода в рабочих условиях. С другой стороны, токосъемный слой анода должен обеспечивать кроме низкого слоевого сопротивления ещё и доступ топлива к функцио-

нальному слою анода, поэтому должен обладать развитой системой магистральных пор большого диаметра (до нескольких микрон). Такого результата добиваются выбором исходных порошков более крупного размера, чем для функционального слоя, и добавлением порообразователей. Тщательный подбор состава электродных паст и режимов температурной обработки позволяет добиться требуемых характеристик для обоих слоев за одно спекание.

Катод современного ТОТЭ также имеет не менее двух слоев. На несущем электролите последовательно нанесены катодные слои: функциональный (нижний), токосъемный (средний) и контактный (верхний). В задачи функционального слоя входит уменьшение сопротивления реакции восстановления молекулярного кислорода до ионов O^{2-} . Если катод ТОТЭ изготавливают на основе манганита лантана-стронция, существенным недостатком которого является низкое значение ионной проводимости, то для функционального слоя используют композит манганита лантана-стронция с материалом ионного проводника. Таким образом, функциональный слой катодного электрода должен обладать развитой поверхностью (трехфазной границы), сохраняя при этом перколяцию по 3D-сеткам катодного материала, анионного проводника и системы мелких пор.

В задачи токосъемного слоя катода входит не только уменьшение слоевого сопротивления электрода, но и обеспечение подвода газа к функциональному слою катода. Поэтому токосъемный слой катода изготавливают из более крупного порошка с использованием порообразователей (сажа, крахмал, ПВС и т.д.). В результате, процент пористости токосъемного слоя существенно выше, чем у функционального, а поры крупнее.

Контактный слой катода ТОТЭ необходим для улучшения электрического контакта между катодом ТОТЭ и биполярной пластиной. Его спекание должно проходить при температурах не выше температуры герметизации ЭУ ($< 1000^{\circ}C$). Поэтому для изготовления контактного слоя катода ТОТЭ используют пасты на основе порошков субмикронного и нано размера, часто с добавлением катализаторов спекания.

Твердооксидные топливные элементы можно классифицировать по ряду важных характеристик. Остановимся на этой классификации подробнее.

Классификация ТОТЭ по диапазону рабочих температур

Твердооксидные топливные элементы разделяют по диапазону рабочих температур на три основные группы. К первой группе относятся высокотемпературные ТОТЭ с рабочей температурой $T > 800^{\circ}C$. К среднетемпературным ТОТЭ относятся элементы с рабочей температурой в интервале $600^{\circ}C < T < 800^{\circ}C$. Низкотемпературными называют ТОТЭ с рабочей температурой $T < 600^{\circ}C$.

Хорошо исследована группа высокотемпературных ТОТЭ. Высокая температура существенно ускоряет ионный транспорт и кинетику окислительно-восстановительных реакций. Эти процессы приводят к понижению внутреннего со-

противления топливного элемента. Помимо этого, к преимуществам высокотемпературных ТОТЭ относят возможность прямой конверсии углеводов.

Основным недостатком высокотемпературных ТОТЭ является тот факт, что высокая температура ускоряет химические реакции между материалами элемента. Это отрицательно сказывается на временной стабильности ТОТЭ. Помимо этого, высокая температура накладывает дополнительные жесткие требования на материалы токовых коллекторов и других технологических частей. Деградация контакта токовый коллектор - катод на данный момент является одной из главных проблем на пути коммерциализации ТОТЭ.

В настоящее время наиболее широко используемым электролитическим материалом для ТОТЭ является оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия – $YSZ (ZrO_2 + 8mol.\%Y_2O_3)$. Он обладает высокой ионной проводимостью и достаточно низкой электронной проводимостью. В качестве катодного материала чаще всего используется манганит лантана-стронция, $LSM (La_{1-x}Sr_xMnO_3)$. До температуры $1200^\circ C$ он не вступает в реакцию с YSZ и имеет близкий к нему КТР (коэффициент теплового расширения), обладает высокой каталитической активностью и электронной проводимостью. При этом основным недостатком LSM является резкое понижение ионной проводимости с понижением температуры. Стандартный анодный материал – это кермет на основе оксида никеля NiO и анионного проводника $YSZ (NiO/YSZ)$. Он обеспечивает высокую плотность трехфазной границы, что в совокупности с высокой каталитической активностью NiO обеспечивает рекордные характеристики этого катода для ТОТЭ.

При понижении температуры характеристики ТОТЭ на традиционных материалах ($LSM - YSZ - NiO/YSZ$) резко ухудшаются. На рисунке 1.2 приведены вольтамперные и мощностные характеристики ТОТЭ на стандартных материалах ($LSM - YSZ - NiO/YSZ$) [9]. Видно, что при понижении температуры от $900^\circ C$ до $700^\circ C$ снимаемая мощность падает в 5-6 раз.

Основная причина ухудшения характеристик – это повышение внутреннего сопротивления элемента за счет понижения ионной проводимости электролитического материала. Поэтому для перехода на среднетемпературный диапазон необходимо перейти на материалы с более высокой ионной проводимостью или уменьшить толщину электролитической мембраны. В 90е годы Ишикарой [10] был получен новый электролитический материал $LSGM (La - Sr - Ga - Mg)$, который может быть использован в качестве электролита ТОТЭ. Проводимость $LSGM$ существенно превышает проводимость традиционного YSZ (рисунок 1.3)

Основная трудность, которая возникает при использовании нового электролита – отсутствие подходящих анодных и катодных материалов. Традиционный анодный материал на основе NiO не может быть использован по причине химического взаимодействия между NiO и $LSGM$, а проводимость катодного материала существенно падает с понижением температуры.

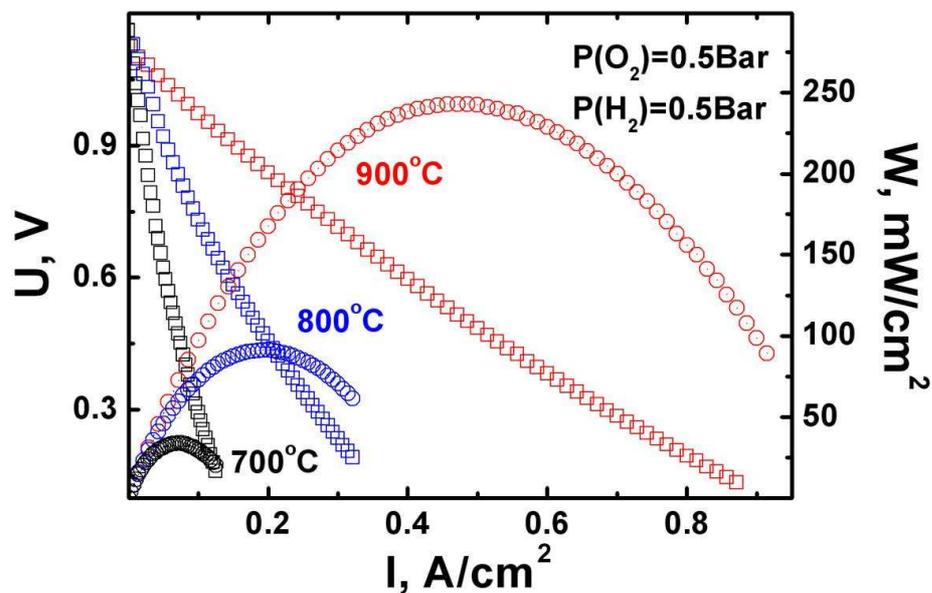


Рис. 1.2: Температурная зависимость вольтамперных и мощностных характеристик ТОТЭ на основе традиционных материалов

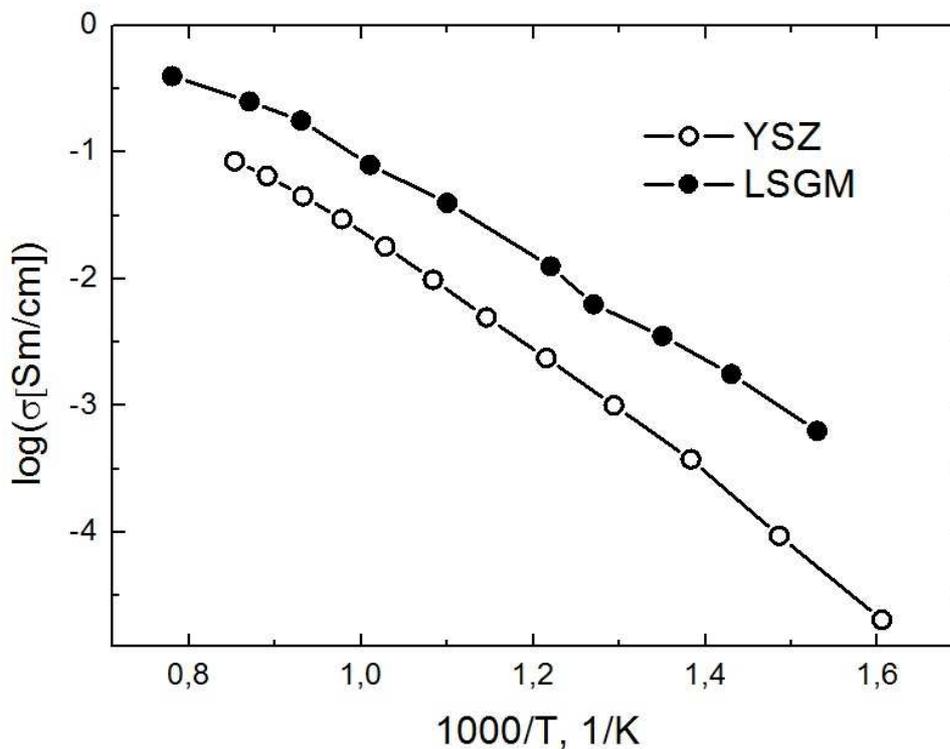


Рис. 1.3: Сравнение ионной проводимости YSZ и LSGM

В связи с этим разработка среднетемпературных ТОТЭ и других электрохимических ячеек с твердооксидным электролитом связана с поиском новых электродных материалов, обладающих высокой электрохимической активностью и термодинамической стабильностью в восстановительной и окислительной атмосферах [11–15] Для анодов ТОТЭ основные требования также включают высокую электронную проводи-

мость в широком диапазоне давлений кислорода, каталитическую активность по отношению к конкретной реакции, инертность по отношению к разложению углерода, серотолерантность, термомеханическая и химическая совместимость с материалом электролитической мембраны.

Обычные керметы, содержащие никель, подвергаются деградации по причине зауглераживания в ТОТЭ, работающих на углеводородном топливе. Помимо этого, деградация происходит по причине изменений объема при циклировании, отравлении серой. Поскольку все эти проблемы не могут быть решены замещением никеля другими металлами, внимание уделяется оксидным соединениям, таких как перовскитоподобные титанаты и хроматы, где нет металлической компоненты или ее содержание мало. [11–21]

Классификация по геометрии элемента

Существует множество подходов к геометрии изготавливаемых твердооксидных топливных элементов. Среди них можно выделить два основных подхода: ТОТЭ планарной и трубчатой геометрии.

К основным достоинствам планарной геометрии следует отнести тот факт, что она позволяет использовать более технологичные методы изготовления несущего элемента и функциональных слоев. К методам изготовления несущего электролита относят одноосное пресование и *tape casting*. К методам нанесения функциональных можно отнести метод трафаретной печати (*print screen*) и *spin coating*.

К преимуществам трубчатой геометрии относят отсутствие большого количества герметизирующих швов, меньшие механические напряжения при использовании трубок с одним закрепленным концом.

Разнообразие геометрического решения при изготовлении ТОТЭ не исчерпывается этими двумя вариантами.

Нами была выбрана планарная геометрия элемента с поддерживающим электролитом. Одной из целей данной работы является разработка элементной базы (мембранно-электродных блоков и биполярных токосъемных пластин) для изготовления батареи твердооксидных топливных элементов планарной геометрии электролит-поддерживающей конструкции.

Классификация по несущему элементу

С точки зрения изготовления батареи ТОТЭ важным является вопрос выбора элемента, который будет нести основную механическую нагрузку. Наблюдается широкое разнообразие в этом вопросе.

Ниже представлены основные варианты конструкции ТОТЭ:

- 1 Электролит-поддерживающие
- 2 Катод-поддерживающие

3 Анод-поддерживающие

4 Элементы с внешней поддержкой

В ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции основную механическую нагрузку несет электролитическая мембрана. На нынешнем этапе развития именно эта конструкция наиболее распространена. Следует отметить, что все коммерчески доступные батареи ТОТЭ используют электролит-поддерживающую конструкцию. При этом к основным ее недостаткам относят большие потери на транспорт ионов через мембрану. Омические потери на электролите составляют около половину общих потерь. Основным путем, позволяющим снизить потери, - снижение толщины электролитической мембраны. При толщине пластины около $150\mu m$ она перестает быть достаточно прочной, дальнейшее снижение толщины мембраны невозможно.

В связи с этим одним из путей развития ТОТЭ является переход на элементы, в которых основную механическую нагрузку несет один из электродов или внешняя поддержка. К ним относятся катод- и анод-поддерживающие элементы, элементы с внешней поддержкой.

В таблице 1.3 приводятся сравнительные характеристики батарей ТОТЭ планарной геометрии нескольких типов поддержки.

Таблица 1.3: Сравнительные характеристики основных видов геометрии стеков ТОТЭ

Поддержка	Электролит	Катод	Анод	T(°C)	P(W/cm ²)	Ссылка
Электролит	<i>LSGM</i>	<i>SSC</i>	<i>Ni</i>	800	0.44	[22]
Катод	<i>GDC – ScSZ</i>	<i>LSM</i>	<i>NiO – GDC</i>	750	0.38	[23]
Анод	<i>YSZ</i>	<i>YSZ – LSM</i>	<i>Ni – YSZ</i>	800	0.7	[24]
Металл	<i>CGO</i>	<i>LaFe – CGO</i>	<i>NiO – CGO</i>	650	0.23	[25]

При изготовлении ТОТЭ катод-поддерживающей конструкции первым этапом является изготовление пористой подложки на основе катодного материала (например, *LSM* или другого манганита). После этого на нее наносятся электролитический слой и анодный электрод. Известно, что при температурах выше $1200^{\circ}C$ манганитные соединения взаимодействуют со стандартными электролитическими материалами. В результате образуются непроводящие соединения. Но для спекания электролитического слоя требуются температуры около $1500^{\circ}C$. Этот факт существенно затрудняет изготовление катод-поддерживающих элементов.

В современном элемент анод-поддерживающей конструкции основные механические нагрузки несет толстая пористая подложка на основе анодного материала - субстрат, богатый *NiO*. Ее толщина составляет от $0.5mm$ до $2mm$. Подложка обеспечивает газоподвод к функциональному анодному слою и токосъем. Функциональный слой анодного электрода наносится на толстую пористую подложку. Его толщина

составляет около $10\mu m$. Далее на функциональный анодный слой наносится газоплотный слой электролитического материала. Его толщина также составляет около $10\mu m$. Снижение толщины электролитической мембраны позволяет значительно снизить потери на транспорт анионного тока на элементе. Последним наносится катодный электрод. Его толщина варьируется от 20 до $50\mu m$.

Из таблицы 1.3 видно, что существенное снижение толщины электролитической мембраны позволяет существенно повысить мощность, снимаемую с элемента. При этом стоит отметить, что изготовление газоплотного слоя анионного проводника является сложной технической задачей. По этой причине батареи ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции получили ограниченную распространенность.

При изготовлении элементов с внешней поддержкой возникают существенные технологические трудности. Роль внешней поддержки могут нести или непроводящая подложка, или подложка на основе нержавеющей сталей. В случае непроводящей подложки возникают проблемы токосъема с электродов ТОТЭ. При использовании подложек на основе нержавеющей сталей проблемы связаны с деградации контакта и механическим откалыванием элемента от поддержки.

1.3 Постановка задачи

Целью данной работы стало создание высокоэффективной батареи ТОТЭ планарной геометрии.

В связи с этим были поставлены следующие задачи:

- 1 Исследование процессов переноса заряда в композиционных материалах со смешанной ионно-электронной проводимостью. Оптимизация состава и микроструктуры электродов ТОТЭ.
- 2 Газодинамический расчет основных параметров протекания газов в катодном и анодном пространствах батареи ТОТЭ. Разработка на его основе конструкции биполярных токовых коллекторов.
- 3 Исследование изменения структуры вкладов в полное внутреннее сопротивление топливного элемента при переходе к анод-поддерживающей конструкции. Сравнительные исследования электрохимических характеристики ТОТЭ электролит-поддерживающей и анод-поддерживающей конструкции.

Глава 2

Методики и образцы

2.1 Исходные материалы и компоненты

2.1.1 Порошок оксида никеля

При изготовлении анодных электродов использовался порошок Nickel (II) Oxide 99.99% 203882-100G производства компании Sigma-Aldrich (США)

2.1.2 Органическое связующее

Для изготовления паст для трафаретной печати использовалось органическое связующее Heraeus V006A. Оно состоит из жидкого растворителя (Терпинеол) и твердой органической основы. При спекании слоев компоненты испаряются последовательно при разных температурах.

2.1.3 Жидкий растворитель

Для окончательного доведения консистенции паст для трафаретной печати на основе органического связующего Heraeus V-006A до требуемой использовалась жидкая компонента этого органического связующего, растворитель Heraeus RV-372. Растворитель представляет собой Терпинеол.

2.1.4 Катодный материал *LSM*

Для синтеза твердых растворов состава $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}MnO_3$ (LSM) в качестве исходных веществ использовали соответствующие нитраты, смесь которых растворяли в лимонной кислоте, также добавив 5% раствор поливинилового спирта. Полученный раствор был испарен при интенсивном перемешивании при температуре 300°. При этом происходил частичный распад солей с образованием соответствующих окислов. Окончательное разложение проводилось при 700°C в течение 5 часов на воздухе до полного сжигания остаточных органических веществ. Далее полученный порошок с

этиловым спиртом перемалывали на планетарной шаровой мельнице. Порошкообразную смесь отжигали в печи при различных температурах для поиска оптимального режима.

2.1.5 Порошок электролитического материала $10Sc1CeSZ$ производства ДККК, Япония

Основные характеристики порошка приведены в таблице 2.1

Таблица 2.1: Основные характеристики порошка $10Sc1CeSZ$ производства ДККК, Япония

Состав	
ZrO_2	87.51%
Sc_2O_3	11.14%
CeO_2	1.35%
Fe_2O_3	0.004%
TiO_2	0.002%
SiO_2	0.007%
CaO	0.003%
Na_2O	0.004%
Средний размер зерна порошка	$0.58\mu m$
Площадь поверхности одного грамма порошка	$10.5m^2$

2.1.6 Порошок электролитического материала $10Sc1CeSZ$ производства Terio Corporation, Китай

Основные характеристики данного порошка приведены в таблице 2.2

2.1.7 Мембрана твердого электролита производства компании Fuel Cell Materials (Огайо, США)

Использовались пластины производства подразделения NexTech Materials компании Fuel Cell Materials. Основные характеристики пластин производства Fuel Cell Materials представлены в таблице 2.3

Пластины твердого электролита представлены на рисунке 2.1

2.1.8 Мембраны твердого электролита производства ЗАО «НЭВЗ-Керамикс»

Мембраны твердого электролита изготовлены из материала $10Sc1CeSZ$ производства Terio Corporation (Китай).

Таблица 2.2: Основные характеристики порошка $10Sc1CeSZ$ производства Terio Corporation, Китай

Температура плавления	$2700^{\circ}C$
Плотность	$5.98 \frac{g}{cm^3}$
Размер частиц	0.5-0.7 мкм
Удельная поверхность	$10 - 20 \frac{m^2}{g}$
Размер агломерации	$30 - 80 \mu m$
Кристаллическая структура	кубическая
Содержание Y_2O_3	$1.1 \pm 0.2\%$
Содержание Sc_2O_3	$11.1 \pm 0.5\%$
Содержание Al_2O_3	не более 0.01%
Содержание Fe_2O_3	не более 0.005%
Содержание TiO_2	не более 0.01%
Содержание SiO_2	не более 0.01%
Содержание CaO	не более 0.01%
Содержание Na_2O	не более 0.01%
Содержание H_2O	не более 0.5%
Кислотность, pH	7 ± 1

Таблица 2.3: Основные технические характеристики пластин твердого электролита компании Fuel Cell Materials

Температура плавления	$2700^{\circ}C$
Характеристика	Значение
Форма	Квадрат
Размер	$50 \times 50 mm$
Толщина	$150 \mu m$
Углы	Скругленные
Материал	Hionic
Состав	ZrO_2, Sc_2O_3, Y_2O_3

Из предоставленного порошка компанией ЗАО «НЭВЗ-Керамикс» (Новосибирск, Российская Федерация) были изготовлены квадратные пластины со стороной $50 mm$. Для выпуска керамических подложек ЗАО «НЭВЗ - КЕРАМИКС» использует метод пленочного литья, который наиболее приемлем для производства керамических подложек из диоксида циркония. Технологическая схема включает в себя следующие операции: приготовление шликера, литье керамической ленты, ламинирование, резка на пластины любых размеров, удаление связки и спекание (рисунок 2.2).

Пластины твердого электролита показаны на рисунке 2.3.

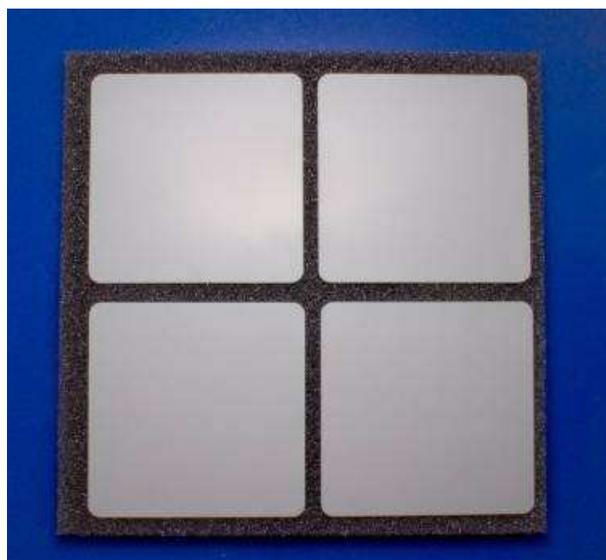


Рис. 2.1: Пластины твердого электролита компании Fuel Cell Materials



Рис. 2.2: Схема изготовления пластин твердого электролита

2.2 Используемые методики

2.2.1 Рентгеновские исследования

Рентгеновские спектры снимались при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре Siemens D-500 с использованием FeK_{α} излучения в интервале углов $20 - 90^{\circ}$. Шаг измерения угла составлял 0.05° . Для идентификации фаз использовался банк эталонов дифракционных спектров JCPDC с использованием программного обеспечения, являющегося частью базы данных JCPDC.

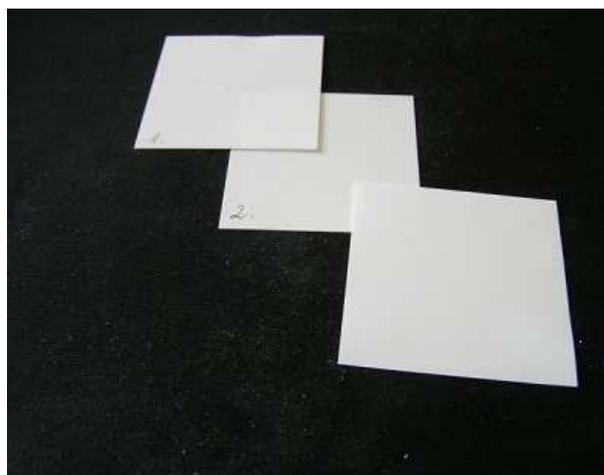


Рис. 2.3: Пластины твердого электролита, изготовленные компанией "НЭВЗ-Керамикс"

2.2.2 Электронная микроскопия

Изображения были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа ультравысокого разрешения Supra 50/VP (Zeiss)

2.2.3 Оптическая микроскопия

Для микроскопических исследований в оптическом диапазоне использовался оптический микроскоп Olympus BX51 TRF, оснащенный цифровой камерой ALTRA.

2.2.4 Метод нанесения многослойных функциональных электродов

Основным способом нанесения анодных и катодных слоев ТОТЭ является метод трафаретной печати. При использовании этого метода паста из используемого материала и связующего проникает через полиэстерную сетку-трафарет на образец [26]. Процесс представлен на рисунке 2.4.

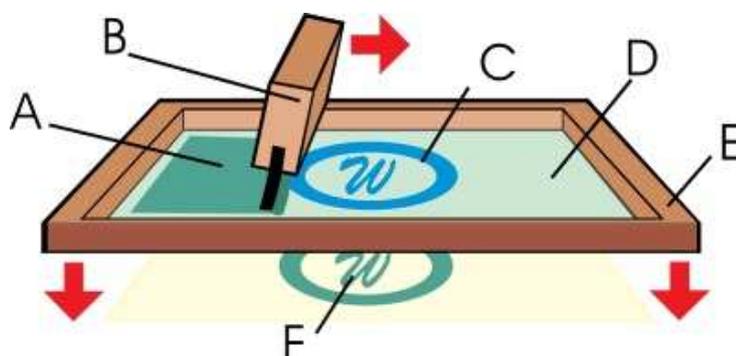


Рис. 2.4: Метод трафаретной печати для нанесения электродных слоев (А – Паста, В – Шпатель, С – Трафарет, D – Сетка, E – Рама, F – Наносимый слой (электрод))

Нанесение композиционных электродов на несущие газоплотные электроды анодного проводника проводилось на полупромышленном станке «EKRA MAT S45», имеющим рабочее поле $100 \times 200 \text{ mm}^2$ и позволяющим наносить электроды с толщиной сырого слоя $10 - 70 \mu\text{m}$ при точности нанесения $1 \mu\text{m}$. Станок для трафаретной печати показан на рисунке 2.5.



Рис. 2.5: Станок трафаретной печати «EKRA MAT S45»

2.2.5 Трехмерное фрезерование

Одним из основных методов изготовления токовых коллекторов из ферритной нержавеющей стали является трехмерное фрезерование. Для фрезерования токовых коллекторов был использован гравировально-фрезерный станок Роутер 3020 компании ООО "СК Роутер". Станок Роутер 3020 показан на рисунке 2.6.

Основные технические характеристики данного гравировально-фрезерного станка представлена в таблице 2.4.

2.2.6 Электрохимические испытания модельных ТОТЭ

Транспортные свойства модельных ТОТЭ исследовались на автоматизированном газо-температурной стенде. Основные элементы данного стенда были описаны в работах [27] и [9]. Состав и скорость потока газов управлялись с помощью «контролеров



Рис. 2.6: Гравировально-фрезерный станок Роутер 3020

Таблица 2.4: Основные технические характеристики гравировально-фрезерного станка Роутер 3020

Рабочая область	300 × 200mm
Перемещение по оси Z	120mm
Частота вращения шпинделя	10000 – 29000rev/min
Мощность шпинделя	1,05kW
Скорость перемещения	3500mm/min
Точность позиционирования	0.00325mm
Точность повторяемости	0.05mm

потока» (mass-flow controlers), подключенных к персональному компьютеру. В качестве балластного газа использовался азот. Стенд позволяет управляемо изменять температуру рабочей зоны (300 - 1300K), состав топливной и окислительной газовых смесей, а также скорость их подачи (до $1 \frac{l}{min}$).

Схема газо-температурного стенда показана на рисунке 2.7.

Схема подачи газов на измерительную ячейку показана на рисунке 2.8.

Вольтамперные и мощностные характеристики модельных ТОТЭ снимались четырехконтактным методом по схеме, представленной на рисунке 2.9.

Для измерений использовался изготовленный в лаборатории высокоточный стабилизатор тока, управляемый при помощи цифро-аналогового преобразователя.

Импедансные спектры модельных ТОТЭ были получены при помощи измерителя импеданса, изготовленного в Институте проблем управления (ИПУ), в диапазоне частот от 0.1Hz до 1MHz с амплитудой измерительного сигнала 10 – 50mV как в режиме открытой цепи, так и при различных токах смещения в диапазоне до 450mA при температурах (700 – 900)°C четырехконтактным методом ([1], [28]).

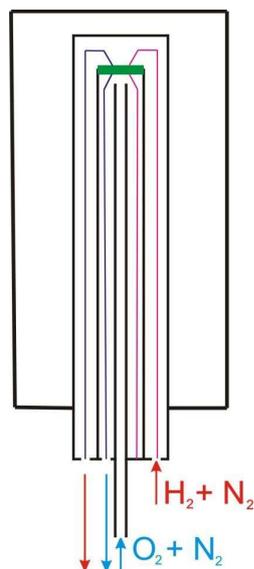


Рис. 2.7: Принципиальная схема работы автоматизированного газо-температурного стенда

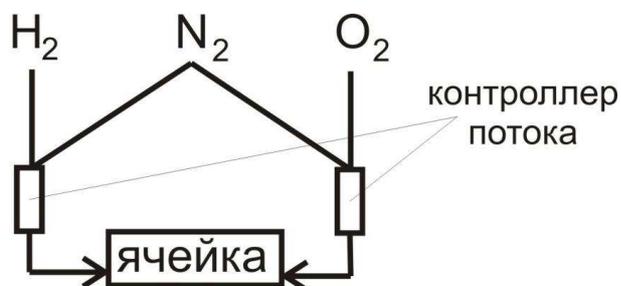


Рис. 2.8: Схема подачи газов в измерительную ячейку

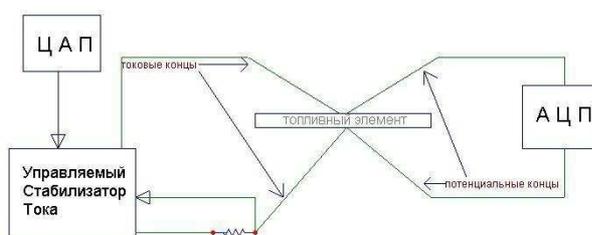


Рис. 2.9: Блок-схема установки для измерения вольтамперных характеристик

2.2.7 Электрохимические испытания мембранно-электродных блоков

Для электрохимических испытаний мембранно-электродных блоков нами был разработан специальный автоматизированный стенд. Он состоит из следующих компонент:

- 1 Автоматизированный газораспределительный стенд
- 2 Устройство стабилизации тока
- 3 Высокотемпературная печь

4 Модуль для крепления мембранно-электродных блоков

Автоматизированный газораспределительный стенд

Автоматизированный газораспределительный стенд предназначен для управления составом и скоростью подачи газовых потоков, поступающих в катодную и топливную камеру модуля для тестирования мембранно-электродных блоков размером $50 \times 50 \text{ mm}^2$ и прототипов батарей ТОТЭ. Он представлен на рисунке 2.10.



Рис. 2.10: Фотография газораспределительного стенда

Схема газового стенда, предназначенного для управления составом и скоростью подачи газовых потоков представлена на рисунке 2.11

В газовом стенде использованы mass-flow контроллеры позволяющие обеспечивать газовые потоки до 2 литров в минуту по каждому из каналов, то есть суммарный поток в каждую из газовых камер до 4 литров в минуту. Таких значений газовых потоков достаточно для исследования характеристик мембранно-электродных блоков размером $50 \times 50 \text{ mm}^2$ и прототипов батарей ТОТЭ мощностью до 100W.

Устройство стабилизации тока

Для измерения вольтамперных характеристик с использованием четырехконтактного метода было собрано устройство стабилизации тока (УСТ), позволяющее поддерживать постоянным заданный ток (рисунок 2.12) и, таким образом, как показано на приведенной блок-схеме (рисунок 2.13), измерять вольт-амперные характеристики. Для задания тока на УСТ используется ГСПФ-052 (ЦАП), а для снятия значений потенциала – ЛА-1.5РСІ (АЦП).

Для управления УСТ через ЦАП, снятия данных через АЦП и предварительной обработки результатов написано приложение под LabView. Оно позволяет не только

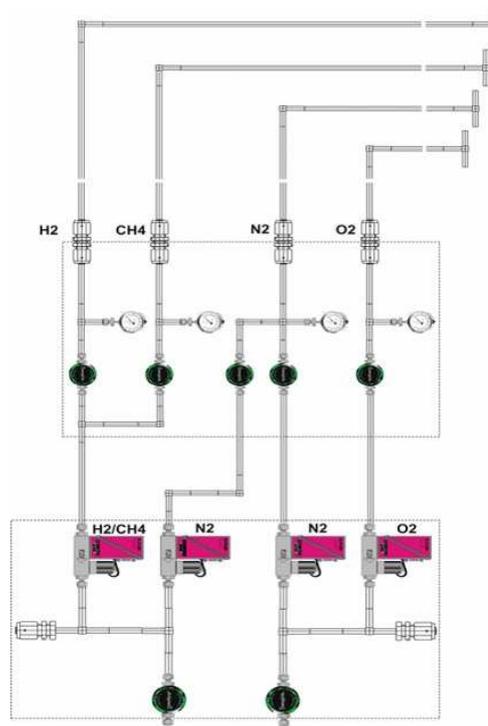


Рис. 2.11: Схема газового стенда, предназначенного для управления составом и скоростью подачи газовых потоков



Рис. 2.12: Фотография электронного устройства стабилизации тока

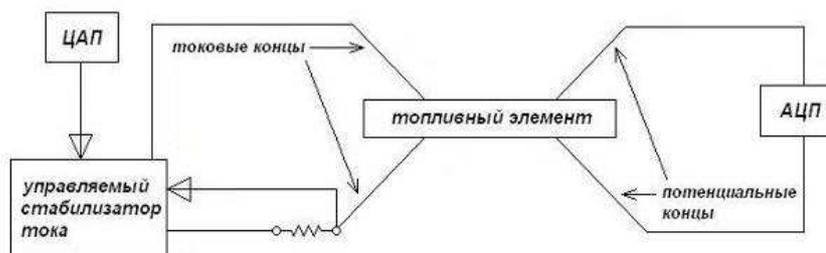


Рис. 2.13: Блок-схема установки для измерения вольтамперных характеристик

вести постоянный мониторинг системы с помощью динамических графиков и таблиц, промерять вольт-амперные характеристики, управляя всеми параметрами, но и

получать данные в виде удобных для дальнейшей обработки таблиц.

Высокотемпературная печь

Внешний вид колпаковой печи производства фирмы Термокерамика представлен на рисунке 2.14. Колпаковая печь имеет размер рабочей зоны $200 \times 200 \times 400\text{mm}^3$, что позволяет размещать в рабочей зоне как модуль для тестирования мембранно-электродных блоков размером $50 \times 50\text{mm}^2$ так и прототипы батареи ТОТЭ с размером мембранно-электродных блоков $100 \times 10\text{mm}^2$. Область рабочих температур в рабочей зоне колпаковой печи от комнатной температуры до 1100°C .



Рис. 2.14: Колпаковая печь для тестирования мембранно-электродных блоков и прототип батареи ТОТЭ

Модуль для крепления мембранно-электродных блоков

Был разработан и изготовлен для крепления и герметизации мембранно-электродных блоков на несущем электролите размером $50 \times 50\text{mm}^2$. Модуль обеспечивает крепление мембранно-электродных блоков без использования герметика и клеев. Конструкция модуля обеспечивает подачу топлива в анодную камеру и искусственной атмосферы в катодную камеру. Токосъем с катода и анода обеспечивается прижимными электродами. Основным конструкционным элементом модуля является анодная часть.

Модуль после установки мембранно-электродного блока показан на рисунке 2.15.

Чертежи модуля для исследования вольтамперных и мощностных характеристик мембранно-электродных блоков на несущем электролите размером $50 \times 50\text{mm}^2$ на-



Рис. 2.15: Модуль после установки мембранно-электродного блока

ходится в Приложении "Чертежи модуля для тестирования мембранно-электродных блоков".

2.3 Приготовление образцов

2.3.1 Изготовление образцов электролит-поддерживающей конструкции на тонком электролите (0.25mm)

Из мембран твердого электролита $10Sc1CeSZ$, полученных от компании «НЭВЗ-Керамикс» в Отделе специальной обработки материалов (ОСОМ) ИФТТ РАН были изготовлены пластины, имеющие форму круга с диаметром 21mm.

Поперечное сечение полученных пластин было исследовано методом сканирующей электронной микроскопии (SEM). Изображение поперечного сечения образца показано на рисунке 2.16

Из изображения видно, что полученные пластины хорошо спечены и газоплотные. Они отвечают всем требованиям, предъявляемым к мембранам твердого электролита для создания ТОТЭ. После получения мембран твердого электролита на них наносились электродные слои методом трафаретной печати. Для этого была использована установка трафаретной печати Ekra Mat S45A.

Анодные слои

Анод современных ТОТЭ имеет не менее двух слоёв: функциональный - слой, на котором протекает реакция окисления топлива, и токосъемный. И функциональный, и токосъемный слои анодного электрода изготавливаются на основе композита оксида никеля и анионного проводника (обычно материал несущей мембраны), но с разным соотношением фаз и микроструктурой. Так как реакция окисления топлива протекает на трехфазной границе " NiO - анионный проводник - газ" размер кристаллитов уменьшают ($d < 1$) в функциональном слое анода, при этом спекая его до максималь-

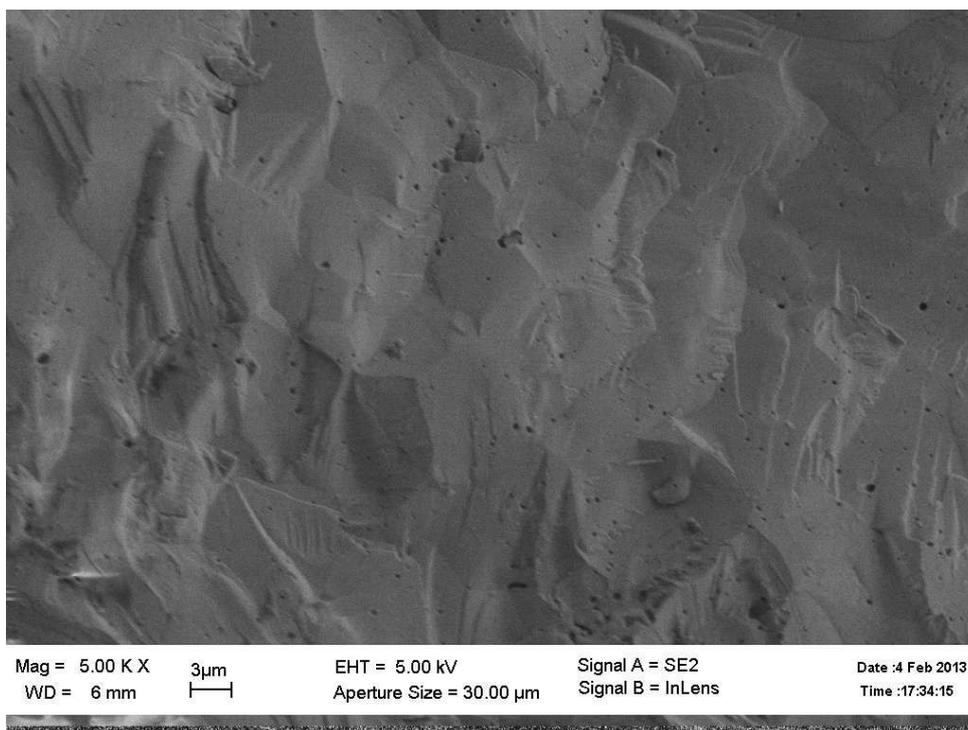


Рис. 2.16: SEM-изображение поперечного сечения мембраны твердого электролита

но возможной плотности. В восстановительной атмосфере топливной камеры оксид никеля восстанавливается до металлического никеля (объемный эффект 40%), тем самым обеспечивая требуемую пористость анода в рабочих условиях. С другой стороны, токосъёмный слой анода должен обеспечивать кроме низкого слоевого сопротивления ещё и доступ топлива к функциональному слою анода, поэтому должен обладать развитой системой магистральных пор большого диаметра (до нескольких микрон).

Для изготовления обоих слоев нами были использованы следующие материалы:

- 1 Оксид никеля NiO.
- 2 Порошок $10Sc1CeSZ$ производства компании DKKK (Япония).

Функциональный слой состоит из композита на основе этих материалов с соотношением фаз $NiO/10Sc1CeSZ = 40/60\%$ об.. Токосъёмный слой состоит из композита на основе этих материалов с соотношением фаз $NiO/10Sc1CeSZ = 60/40\%$ об. В смеси данных порошков добавлялось поверхностно-активное вещество (ПАВ) 1,2-DiaminoPropane в соотношении 97/3 % массы. Далее к смеси порошка и ПАВ добавлялась смесь состава Бутанол/Толуол/DiethylAdipate=70/30/2 % об. Полученный состав перетирался в планетарной мельнице в присутствии циркониевых шаров около часа. После этого смесь высушивалась в сушильном шкафу при температуре $130^{\circ}C$.

Из полученных порошков готовились пасты на основе растворителя Heraeus V-006A (Heraeus, Германия). Порошок смешивался с растворителем в соотношении

1 : 0.4 % масс. При необходимости паста доводилась до необходимой консистенции растворителем Heraeus RV-372 (Heraeus, Германия)

Катодные слои

Для нанесения катодных слоев из порошка *LSM* готовился композит с электролитическим материалом с соотношением фаз $LSM : 10Sc1CeSZ = 60/40\%$ об. Для этого порошки смешивались и проходили двухстадийный перемол в планетарной мельнице. Из порошка композитного порошка и порошка *LSM* готовились пасты на основе связующего Heraeus V-006A с соотношением фаз порошок:связующее = 1:0.8. Полученные пасты последовательно наносились методом трафаретной печати.

Токосъемные слои

При проведении исследований электрохимических характеристик приготовленных ТОТЭ также необходимо обеспечить надежный электрический контакт подводящих проводов, как с катодом, так и анодом исследуемого элемента.

Со стороны анодного электрода токосъем осуществлялся посредством прижимного никелевого контакта.

Для снятия тока с катодного электрода на поверхность катода Print Screen методом наносилась сетка из платиновой пасты Heraeus CL11 (Heraeus, Германия) с последующим отжигом при $950^{\circ}C$ в течение 15 минут. Далее к полученному электроду подклеивались платиновые провода.

2.3.2 Изготовление образцов анод-поддерживающей геометрии

Анод-поддерживающие подложки

Модельные ТОТЭ анод-поддерживающей геометрии были изготовлены на основе анод-поддерживающих подложек, полученных от научного центра Forschung Centrum Juelich (Германия).

Фотография исходного полуэлемента анод-поддерживающей конструкции показана на рисунке 2.17.

Подложки были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии. SEM-изображение представлено на рисунке 2.18.

Полученные подложки состоят из трех основных слоев:

- 1 Подложка поддерживающего анода ($500\mu m$)
- 2 Функциональный анодный слой ($10\mu m$)
- 3 Слой анионного проводника ($5\mu m$)
- 4 Защитный подслой ($5\mu m$)

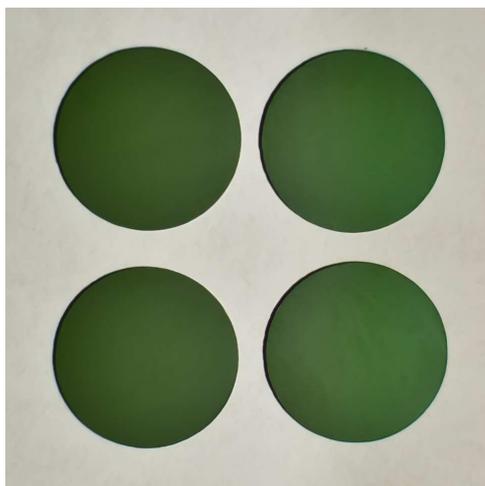


Рис. 2.17: Фотография исходного полуэлемента анод-поддерживающей конструкции

Катодные слои

Для нанесения катодных слоев из порошка *LSM* готовился композит с электролитическим материалом с соотношением фаз $LSM : 10Sc1CeSZ = 60/40\%$ об.. Для этого порошки смешивались и проходили двухстадийный перемол в планетарной мельнице. Из порошка композитного порошка и порошка *LSM* готовились пасты на основе связующего Heraeus V-006A с соотношением фаз порошок:связующее = 1:0.8. Полученные пасты последовательно наносились методом трафаретной печати.

Токосъемные слои

Для снятия тока с катодного электрода на поверхность катода Print Screen методом наносилась сетка из платиновой пасты Heraeus CL11 (Heraeus, Германия) с последующим отжигом при $950^{\circ}C$ в течение 15 минут. Далее к полученному электроду подклеивались платиновые провода.

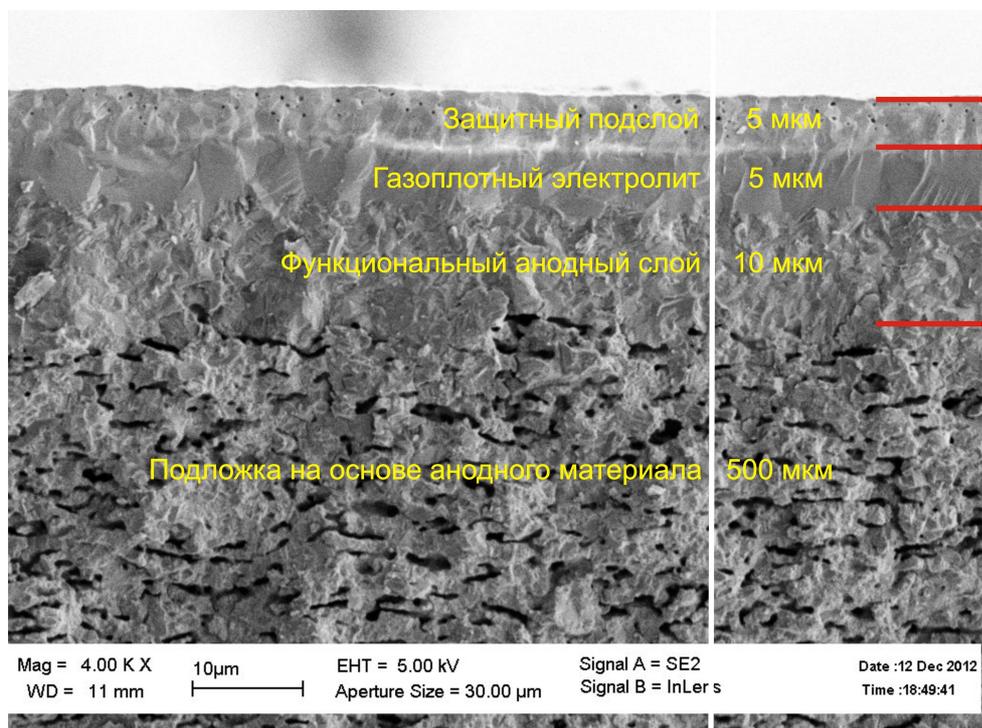


Рис. 2.18: SEM-изображение поперечного сечения анод-поддерживающей подложки

Глава 3

Разработка элементной базы батареи ТОТЭ планарной геометрии

Основными составляющими элементами батареи ТОТЭ являются мембранно-электродные блоки (МЭБ) и биполярные пластины (токовые коллекторы) (Рисунок 3.1).

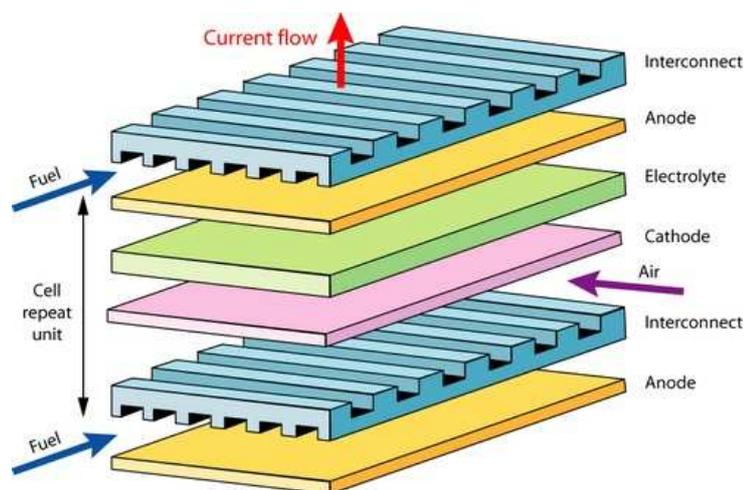


Рис. 3.1: Схематическое изображение последовательности слоев в мембранно-электродном блоке и биполярных пластин при их сборке в стек батареи ТОТЭ

Мембранно-электродный блок обеспечивает высокоэффективное производство электрической энергии. В задачи биполярных пластин входит: разделение анодного и катодного газовых пространств и токосъем с электродов МЭБ. Для герметизации топливного и окислительного объемов применяются герметизирующие стекла. Для улучшения токосъема с электродов используют металлические сетки (например, никелевую для анодного электрода) и электродные клеи (например, наноразмерные порошки LSM, LSC и т.д.) (рисунок 3.2)

Задачами работ данной главы диссертации стали отработка изготовления мембранно-электродных блоков (включая состав и условия приготовления электродных паст, их режимов спекания), а также отработка создания биполярных пластин.

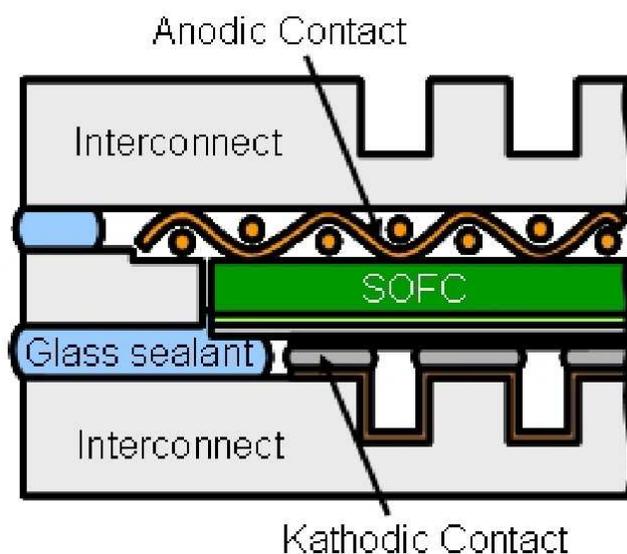


Рис. 3.2: Схематическое изображение секции стека батареи ТОТЭ планарной геометрии в сборе.

3.1 Отработка изготовления мембранно-электродных блоков

Мембранно-электродный блок представляет собой многослойный керамический пакет, который состоит из мембраны твердого электролита, анодного и катодного электродных слоев.

3.1.1 Мембраны твердого электролита

При создании мембранно-электродных блоков были использованы два вида мембран твердого электролита:

- 1 Пластины электролитического материала $10Sc1CeSZ$ производства компании Fuel Cell Materials (Огайо, США)
- 2 Пластины электролитического материала $10Sc1CeSZ$ производства ЗАО "НЭВЗ-Керамикс" (Новосибирск, Российская Федерация)

3.1.2 Анодные слои

Анод современного ТОТЭ двухслойный. Он состоит из функционального и токо-съемного слоев.

На функциональном слое анодного электрода протекает реакция окисления топлива. Эта реакция протекает на трехфазной границе « NiO -анионный проводник-газ». Для подвода электронов и анионов кислорода материал функционального анодного слоя должен обладать высокими ионной и электронной проводимостью. Помимо

этого, для увеличения площади трехфазной границы необходимо уменьшить размер кристаллитов в нем ($d < 1\mu m$), а также спечь его до максимальной плотности. В атмосфере топлива оксид никеля восстанавливается до металлического никеля с объемным эффектом около 40 %. Этого достаточно для обеспечения вентиляции анодного электрода топливом. Таким образом, к функциональному анодному слою предъявляются следующие требования: высокие электронная и ионная проводимость, минимальный размер кристаллитов, высокая плотность.

Токосъемный слой должен обеспечивать доступ топлива к функциональному слою анода. Поэтому он должен обладать развитой системой магистральных пор большого диаметра (до нескольких микрон). Помимо этого, к токосъемному слою предъявляется требование низкого слоевого сопротивления. Исходя из этого требования толщина токосъемного слоя анода обычно составляет около 30 – 50 μm .

В работах [29] и [30] было показано, что в композитных материалах на основе $NiO/10Sc1CeSZ$ бесконечный кластер образуется уже при соотношении фаз 35:65. По этой причине стандартным соотношением фаз для функционального слоя анода является соотношение $NiO/10Sc1CeSZ = 40/60\%$ об., а для токосъемного - $NiO/10Sc1CeSZ = 60/40\%$ об. Соотношение фаз функционального слоя около первого перколяционного предела позволяет получить максимально возможное значение анионной проводимости, а соотношение фаз токосъемного слоя около второго перколяционного предела позволяет достичь максимально возможной электронной проводимости.

С целью достижения минимального размера агломератов и гомогенизации композита в функциональном слое исходный порошок состава $NiO/10Sc1CeSZ = 40/60\%$ об. проходил двухстадийный размол в планетарной мельнице. При этом на первой стадии проводился размол циркониевыми шарами большого диаметра ($\varnothing 10mm$) для разбиения крупных агломератов, а на второй - размол шарами малого диаметра ($\varnothing 2.7mm$) для окончательного снижения размера кристаллитов. Порошок для токосъемного слоя проходил только стадию размола циркониевыми шарами большого диаметра. Благодаря этому в нем сохранились агломераты, достаточные для создания магистральной пористости с большим размером пор.

При изготовлении из исходных порошков паста для трафаретной печати было оптимизировано соотношение фаз анодного порошка и связующего. Это соотношение является важным параметром, влияющим на качество электродного слоя. От доли органического связующего зависят микроструктура полученного слоя и его усадка при высокотемпературном отжиге. Увеличение доли органического связующего приводит к появлению полостей в сформированном после спекания электроде. Помимо этого, оно приводит к увеличению процента усадки спекаемого слоя, что сопровождается возникновением изгибных деформаций в мембранно-электродных блоках.

Для оптимизации соотношения порошка и связующего были приготовлены пасты с соотношением фаз ($NiO/10Sc1YSZ = 40/60\%$.)/*HeraeusV* –

006A = 1 : 0.4, 1 : 0.6, 1 : 0.8, 1 : 0.9, 1 : 1. На рисунках 3.3,3.4 и 3.5 приводятся SEM-изображение поперечного сечения композиционного $Ni - 10Sc1CeSZ$ анода, приготовленного из паст с разным соотношением связующего и сухого порошка и спеченных при температуре 1350° в течение 3 часов.

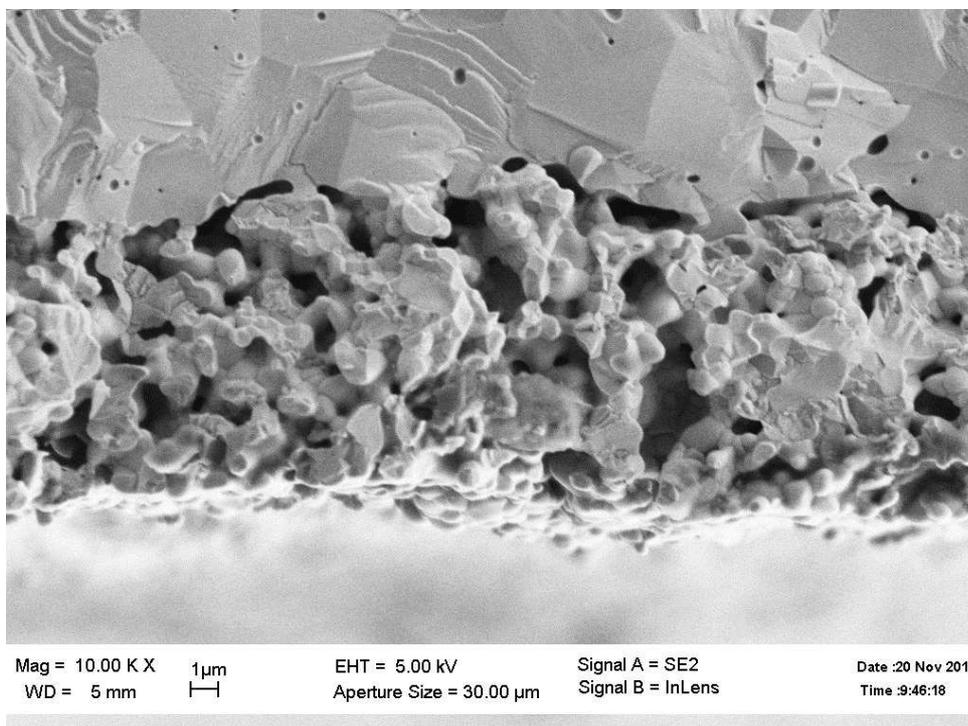


Рис. 3.3: Электронномикроскопическое изображение поперечного сечения Ni-10Sc1CeSZ анода приготовленного из пасты с соотношением связующего к сухому порошку 1 : 1 и спеченного при температуре $1350^{\circ}C$ в течение 3 часов

Из рисунков 3.3,3.4,3.5 видно, что с увеличением доли сухого порошка в пасте количество и размер крупных полостей в спеченном электроде уменьшается. Таким образом, было определено оптимальное соотношение связующего и сухого порошка в электродной пасте, которое составляет 0.4 : 1. При уменьшении доли органического связующего до 0.33 : 1 электродная паста резко меняет консистенцию, что выражается в слабом смачивании поверхности электролита и отсутствии растекания пасты после нанесения. Паста с соотношением 0.33 : 1 не пригодна для нанесения методом трафаретной печати.

При спекании отдельных электродных слоев сложно избежать изгибовых деформаций. В связи с этим было принято решение изготавливать двухслойный анодный электрод за одно спекание.

С целью оптимизации температурных режимов спекания были проведены термогравиметрические исследования органического связующего Heraeus V-006A. В результате исследований было выяснено, что основное снижение массы связующего происходит при прохождении температур $180^{\circ}C$, $450^{\circ}C$ и $750^{\circ}C$. Вероятно, при температуре $180^{\circ}C$ испаряется жидкая компонента связующего (Терпинеол), а при двух

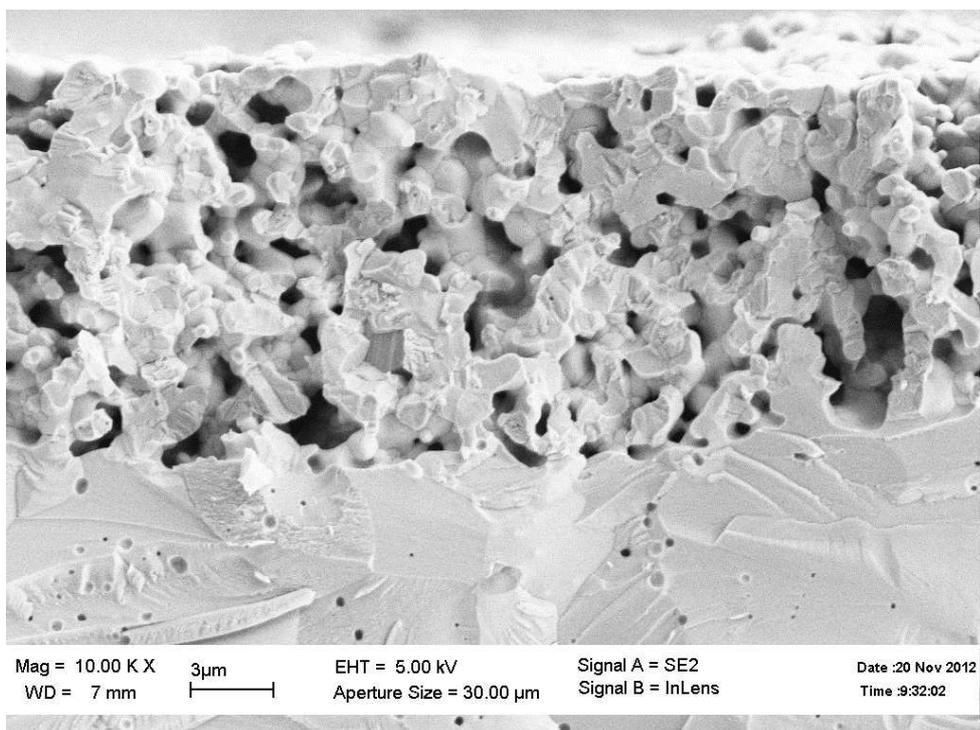


Рис. 3.4: Электронномикроскопическое изображение поперечного сечения Ni-10Sc1CeSZ анода приготовленного из пасты с соотношением связующего к сухому порошку 0.8 : 1 и спеченного при температуре 1350°C в течение 3 часов

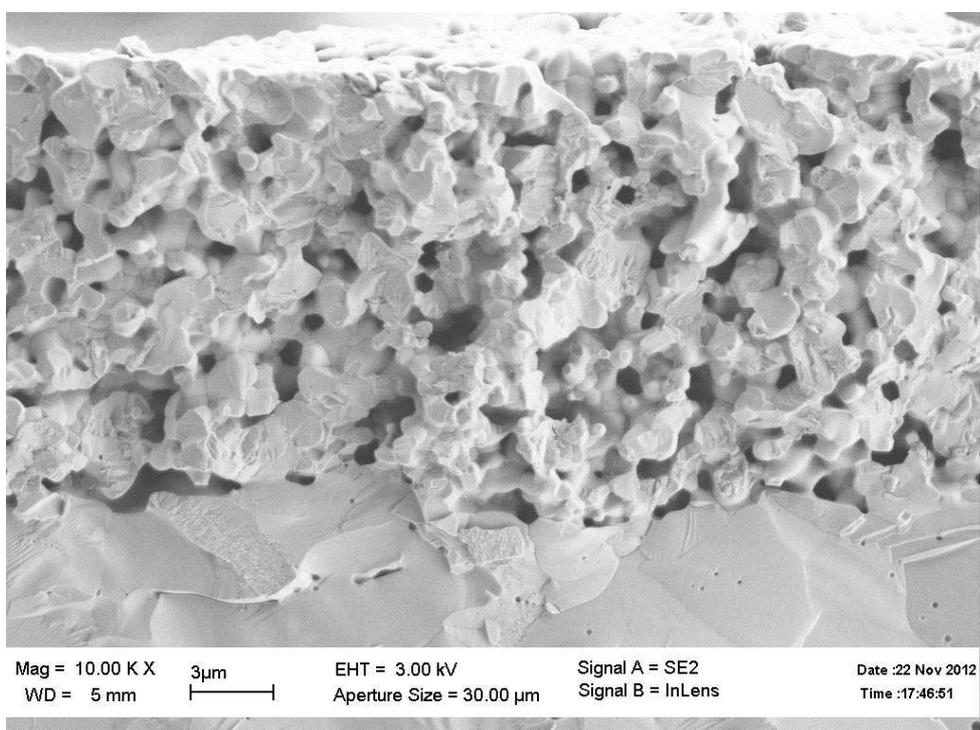


Рис. 3.5: Электронномикроскопическое изображение поперечного сечения Ni-10Sc1CeSZ анода приготовленного из пасты с соотношением связующего к сухому порошку 0.4 : 1 и спеченного при температуре 1350°C в течение 3 часов

других температурах - твердая органическая основа. На основе данных термогравиметрических исследований был использован режим температурного спекания анодного электрода, представленный на рисунке 3.6.

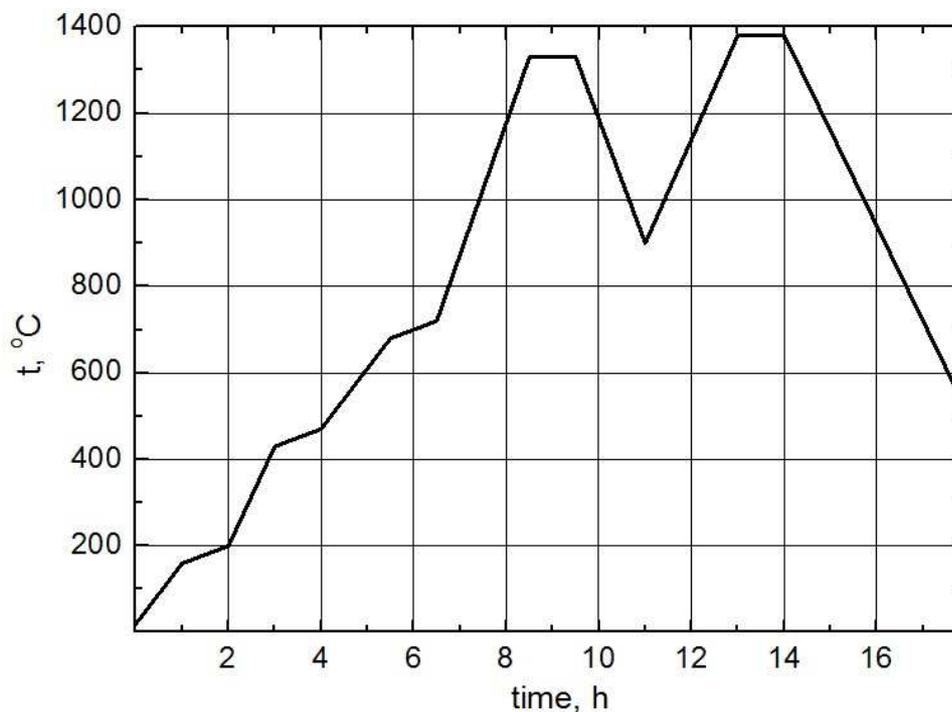


Рис. 3.6: Температурный режим спекания анодного электрода

До температуры первого высокотемпературного отжига (1330°C) происходит медленный нагрев со снижением скорости до значений ниже $\frac{1^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ на участках вокруг температур 180°C , 450°C и 750°C . Такие замедления скорости нагрева необходимы для медленного и полного выжигания органического связующего: сначала его жидкого компонента, а потом твердого. При отжиге на температуре 1330°C происходит формирование границ зерен анодного материала, но не происходит окончательное спекание слоя. Охлаждение до температуры 900°C после первого высокотемпературного спекания при 1330°C необходимо для снятия первичных механических напряжений, возникающих в элементе при спекании слоя. Кроме этого, такое охлаждение останавливает разрастание зерен, происходящее при первом высокотемпературном отжиге. При температуре 1380°C происходит финальное спекание слоя за 1 час. После спекания проходит медленное охлаждение до комнатной температуры.

Фотография мембраны твердого электролита производства компании Fuel Cell Materials с нанесенным и спеченным анодным слоем показана на рисунке 3.7.

Нанесенный слой был исследован методом сканирующей электронной микроскопии. Микрофотографии представлены на рисунке 3.8.

Из рисунка видно, что полученный функциональный слой анодного электрода имеет толщину около $15\mu\text{m}$. Он спечен до высокой плотности, что обеспечивает большую плотность трехфазной границы. Зерна в функциональном слое имеют размер менее $1\mu\text{m}$.

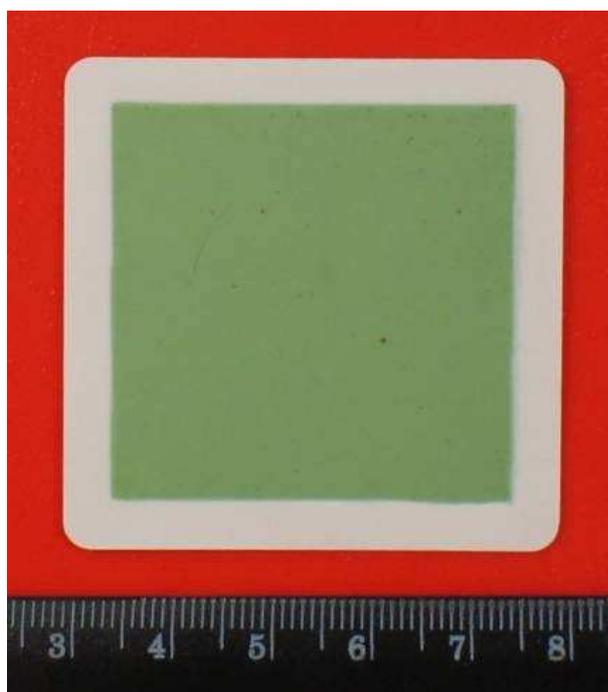


Рис. 3.7: Фотография анодной стороны мембранно-электродного блока

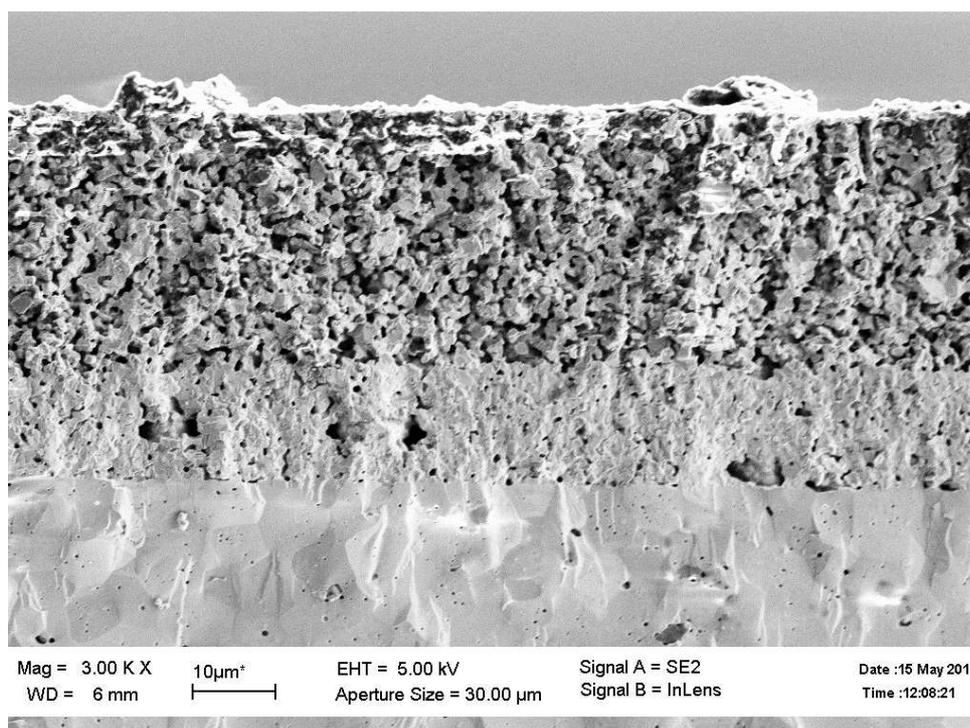


Рис. 3.8: Электронномикроскопическое изображение поперечного сечения двухслойного композиционного анода

Токосъемный слой имеет толщину около $30\mu\text{m}$. В слое присутствует система развитых магистральных пор. Она обеспечивает хороший подвод восстановительной газовой смеси к функциональному слою. Зерна имеют размер больше $1\mu\text{m}$.

Таким образом, при изготовлении анодного слоя были выполнены все требования, предъявляемые к анодным электродам ТОТЭ.

3.1.3 Катодные слои

После нанесения и спекания анодного электрода на противоположную сторону мембраны твердого электролита наносят слои катодного электрода.

Катодный электрод также состоит из функционального слоя и токосъемного.

На функциональном слое катодного электрода протекает реакция восстановления газообразного кислорода до анионов. Эта реакция протекает на трехфазной границе «*LSM*-анионный проводник-газ». Для подвода электронов и отвода ионов кислорода в электролитическую мембрану материал функционального катодного слоя должен обладать высокими ионной и электронной проводимостью. Помимо этого, для увеличения площади трехфазной границы необходимо уменьшить размер кристаллитов в нем. Таким образом, к функциональному катодному слою предъявляются следующие требования: высокие электронная и ионная проводимость, минимальный размер кристаллитов.

Токосъемный слой должен обеспечивать доступ кислорода к функциональному слою катода. Поэтому он должен обладать развитой системой магистральных пор большого диаметра (до нескольких микрон). Помимо этого, к токосъемному слою предъявляется требование низкого слоевого сопротивления. Исходя из этого требования толщина токосъемного слоя анода обычно составляет около 20-50 мкм.

Исходя из требований, предъявляемых к катодам функционального и токосъемного слоев, исходные порошки были приготовлены по разным технологиям. Для функционального катодного слоя был приготовлен композит из катодного материала и анионного проводника с соотношением фаз $LSM/10Sc1CeSZ = 60/40\%$ об. Соотношение фаз мотивировано необходимостью получить бесконечный кластер по обоим компонентам композита ([29]) и необходимостью получить максимально возможную электронную проводимость слоя. В качестве исходного порошка для токосъемного слоя использовался чистый катодный материал *LSM*.

Исходя из требований к размерам агломератов порошок для функционального катодного слоя прошел двухстадийный перемол в планетарной мельнице. На первой стадии для перемолки использовались циркониевые шары большого диаметра ($\varnothing 10\text{mm}$). После этого окончательный перемол осуществлялся шариками меньшего диаметра ($\varnothing 2.7\text{mm}$).

Порошок для токосъемного слоя не перемалывался с целью сохранить агломераты большого размера, обеспечивающие наличие магистральных пор в токосъемном слое для прохода окислительного газа к функциональному катодному слою.

Для нанесения катодного слоя из исходного порошка готовилась паста на основе связующего Негас V-006А.

При это как и в случае анода было оптимизировано соотношение порошка и связующего. Для этого были приготовлены пасты с соотношением порошок-связующее 1 : 1, 1 : 0.9, 1 : 0.8 и 1 : 0.6. Паста 1 : 0.6 уже не была пригодна к нанесению методом трафаретной печати, при переходе к этому соотношению порошок:связующее про-

изошло существенное изменение консистенции. Поэтому паста 1 : 0.8 была выбрана в качестве оптимальной для нанесения функционального слоя катодного электрода.

Для нанесения токосъемного слоя из исходного порошка готовилась паста с соотношением фаз порошок:связующее=1:1. Соотношение объясняется тем, что при изготовлении токосъемного слоя мы должны обеспечить наличие системы магистральных пор, большее количество органического связующего способствует этому.

Данные термогравиметрического анализа связующего Hergaeus V-006A были использованы для определения температурного режима спекания катодного электрода. Нагрев до температуры спекания катода осуществлялся по программе, аналогичной программе, используемой для анодного электрода. До температуры высокотемпературного отжига (1100°C) происходит медленный нагрев со снижением скорости до значений ниже $\frac{1^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ на участках вокруг температур 180°C , 450°C и 750°C . Такие замедления скорости нагрева необходимы для медленного и полного выжигания органического связующего: сначала его жидкого компонента, а потом твердого. При температуре 1100°C производится спекания в течении 3 часов. После спекания проходит медленное охлаждение до комнатной температуры. Температурный режим представлен на рисунке 3.9

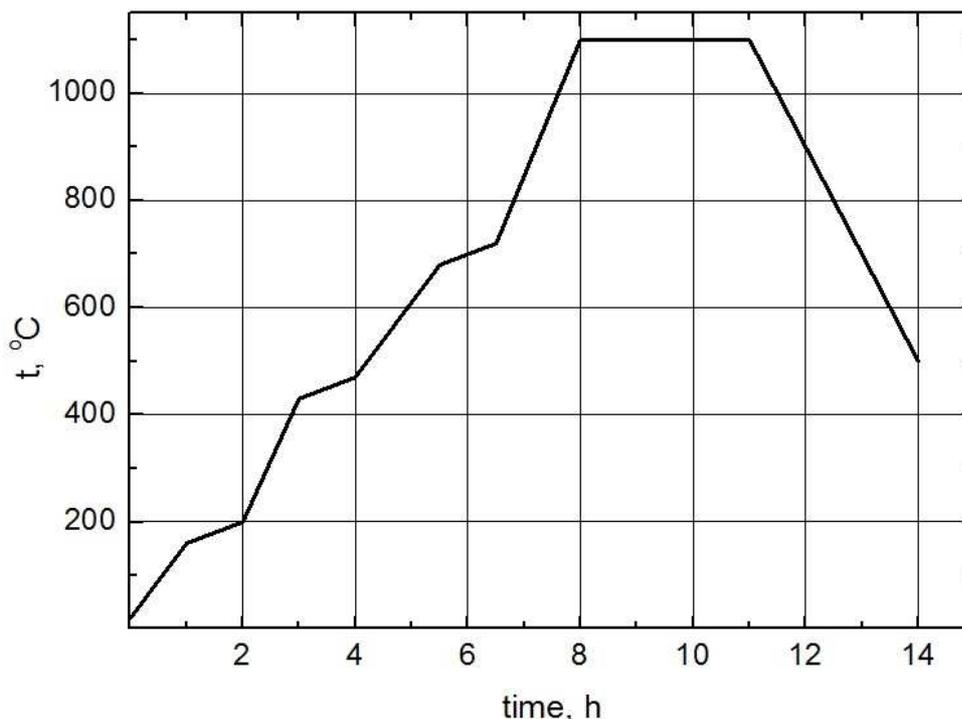


Рис. 3.9: Температурный режим спекания катодного электрода

Фотография мембраны твердого электролита производства компании Fuel Cell Materials с нанесенным и спеченным катодным слоем показана на рисунке 3.10

Нанесенный слой был исследован методом сканирующей электронной микроскопии. Микрофотографии представлены на рисунке 3.11.

Нижний функциональный слой имеет толщину около $20\mu\text{m}$. Его пористость составляет около 30%. Верхний токосъемный слой имеет толщину около $30\mu\text{m}$. Его

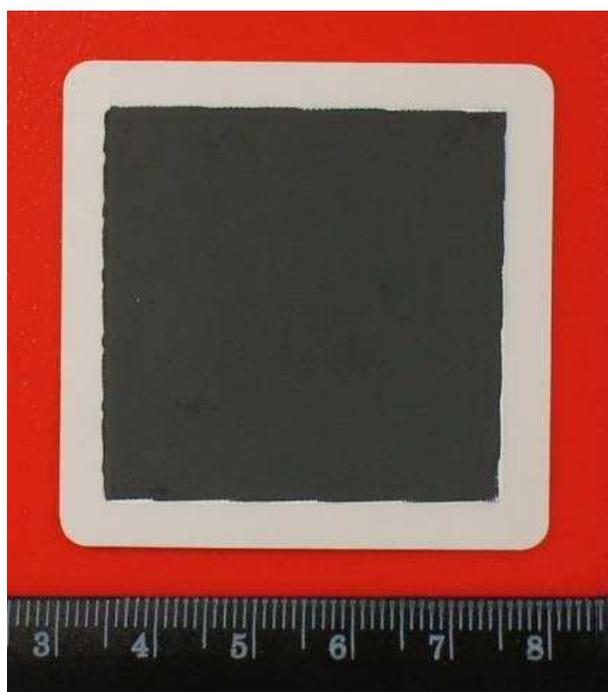


Рис. 3.10: Фотография катодной стороны мембранно-электродного блока

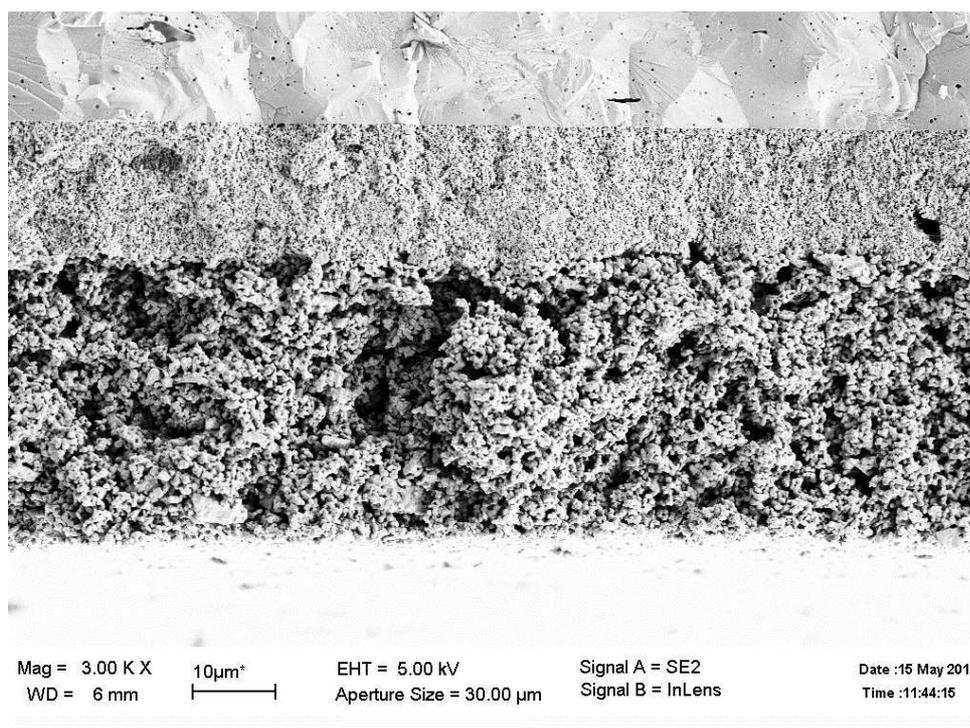


Рис. 3.11: Электронномикроскопическое изображение поперечного сечения двухслойного катода

пористость составляет около 50%. Слои имеют различную микроструктуру. Нижний слой состоит из зерен субмикронного размера, агломераты в верхнем слое имеют размер больше $1\mu\text{m}$. Из рисунка видно, что адгезия слоев хорошая. Это обеспечивает хороший поперечный транспорт в слоях.

Таким образом, полученный катод полностью удовлетворяет требованиям, предъ-

являемым к катодам ТОТЭ.

3.2 Разработка конструкции биполярных пластин

Помимо мембранно-электродных блоков в состав стека твердооксидных топливных элементов входят биполярные токовые коллекторы. Они выполняют функции газораспределения и токосъема с мембранно-электродного блока.

3.2.1 Геометрия биполярной пластины

Были определены общие принципы геометрии биполярной пластины. Пластина представляет собой прямоугольник со сторонами $70 \cdot 74 \text{ mm}$. Вдоль ее сторон проходят магистральные газовые каналы. Вдоль одной пары противоположных сторон проходят входная и выходная магистрали для окислительного газа, а вдоль другой - для топлива. Одна сторона биполярной пластины отвечает за токосъем и газораспределение с катодной стороны мембранно-электродного блока, а вторая - с анодной.

Катодная сторона биполярной пластины

На катодной стороне биполярной пластины сделана выборка площадью $50 \cdot 50 \text{ mm}$. Она предназначена для установки электролитической мембраны мембранно-электродного блока. Внутри площади данной выборки сделана выборка площадью $40 \cdot 40 \text{ mm}$ для "утапливания" катодного электрода МЭБ. Основную площадь катодной стоны биполярной пластины занимают газовые каналы. Их поперечное сечение и количество были рассчитаны. Расчет будет описан ниже. Газовые каналы выходят непосредственно на магистральные газовые каналы, расположенные на вдоль сторон пластины.

Чертеж катодной стороны биполярной пластины приводится в приложении "Чертеж биполярных пластин".

На рисунке 3.12 приводится трехмерное изображение катодной стороны биполярной пластины.

Анодная сторона биполярной пластины

На анодной стороне биполярной пластины отсутствуют выборки большой площади, так как выборки для установки электролитической мембраны и катодного электрода были сделаны на катодной стороне пластины. Основную площадь занимают газовые каналы, соединяющие магистральные каналы. Около магистральных каналов были сделаны выборки под вкладыши, обеспечивающие правильное прохождение газового потока.

Чертеж анодной стороны биполярной пластины приводится в приложении "Чертеж биполярных пластин".

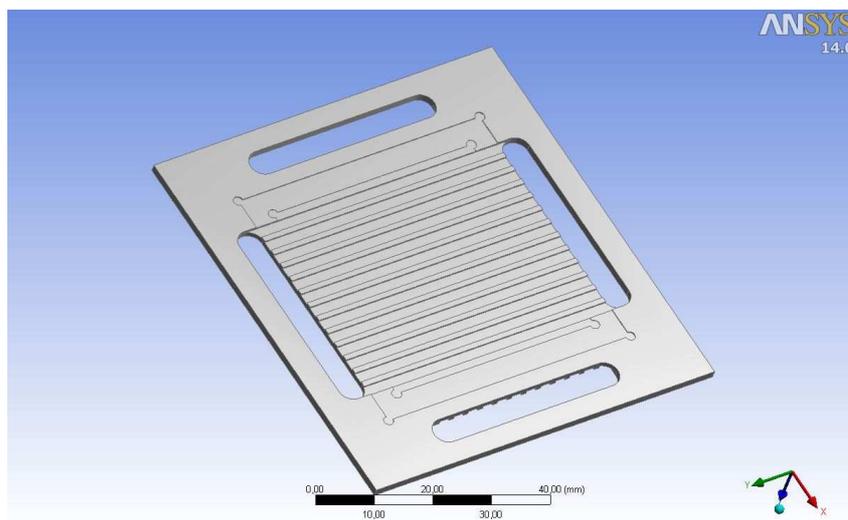


Рис. 3.12: Трехмерное изображение катодной стороны биполярной пластины

На рисунке 3.13 приводится трехмерное изображение анодной стороны биполярной пластины.

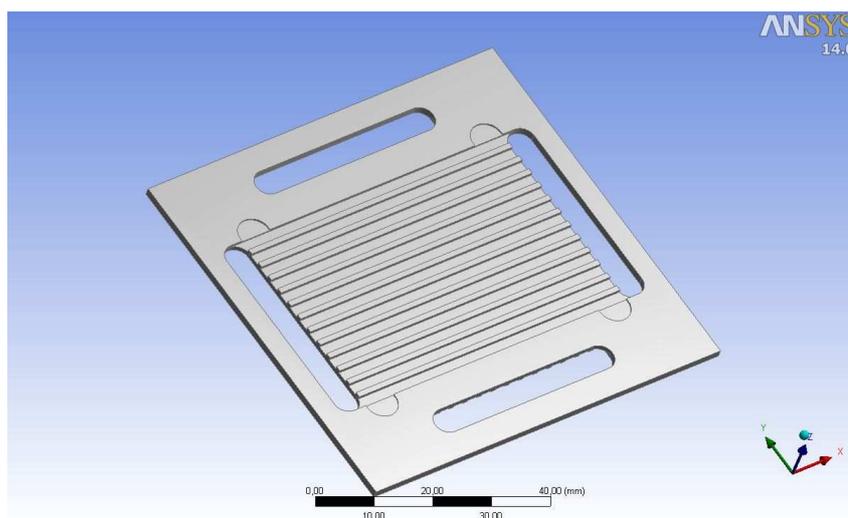


Рис. 3.13: Трехмерное изображение анодной стороны биполярной пластины

3.2.2 Расчет параметров биполярной пластины

Был проведен расчет газораспределения в каналах биполярных пластин. Он позволил определить оптимальные поперечные сечения и количества газовых каналов. Расчет был подробно описан в работе [31] Ниже приводятся основные результаты расчета.

На рисунке 3.14 приводится трехмерная модель газовых потоков.

В верхней части рисунка мы видим часть геометрической модели, отвечающую за магистральные каналы. Остальную модель составляют отдельные газовые каналы.



Рис. 3.14: **Трехмерная модель газовых потоков**

В качестве рабочего газа была задана смесь кислорода и азота в пропорции 1:4, моделирующая воздух. На выходе граничным условием является равенство давления атмосферному. Стенки считаем адиабатическими. Газ реальный, сжимаемый, вязкий. При расчёте был включён учёт турбулентности по модели ка-эпсилон.

На рисунке 3.15 приводится результат расчета для давления в газовых каналах.

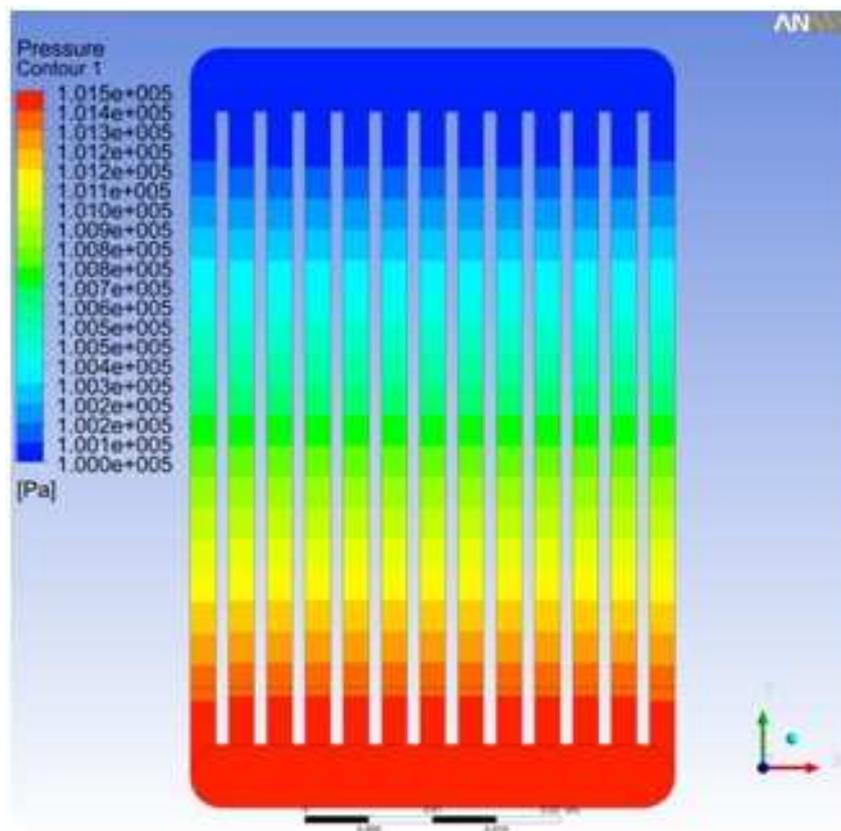


Рис. 3.15: **Результат расчета для давления в газовых каналах**

Мы видим, что давление равномерно падает вдоль каналов независимо от номера канала. Необходимое давление на входе 1.5 при температуре 900°.

На рисунке 3.16 приводится результат расчета для распределения скорости газа

В ГАЗОВЫХ КАНАЛАХ.

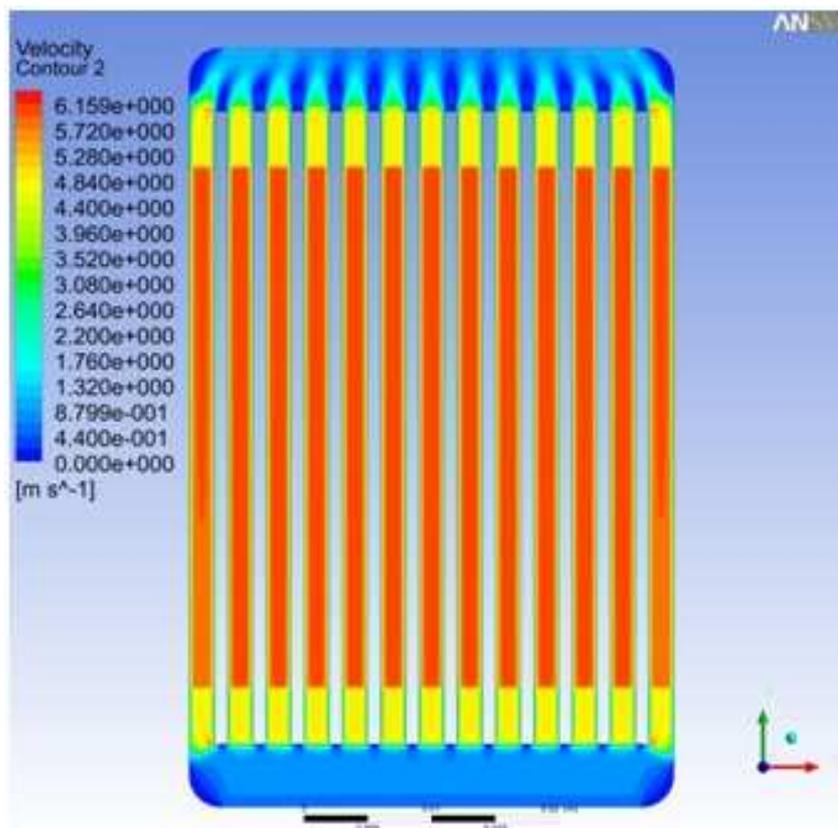


Рис. 3.16: результат расчета для распределения скорости газа в газовых каналах

С одинаковой начальной скоростью около $1.7 \frac{m}{s}$ газовая смесь поступает в каналы, где с уменьшением сечения скорость возрастает до $4.8 \frac{m}{s}$ (жёлтый участок. Максимальная скорость достигается в сужении в области электрода (красно-оранжевые участки) и достигает $6.16 \frac{m}{s}$. Течение в каналах ламинарное, на входе и выходе крайних каналов наблюдаются локальные максимумы скорости. В боковых каналах скорость в среднем на $0.5 \frac{m}{s}$ ниже, чем в остальных.

Детальное рассмотрение движения газа в одном канале представлено на рисунке 3.17

Видно, что поток остаётся равномерным, возникающие завихрения не играют существенной роли. Расчёты показали, что каналы в целом эквивалентны друг другу по потоку газа и распределению различных параметров. В дальнейшем рассматривалось течение в одном канале. Был произведён расчёт перепада давления между концами канала при различных температурах, представленные в 3.1

Соответственно, в результате описанного расчета было выяснено, что влияние эффектов турбулентности на газовое сопротивление при требуемых потоках мало. Более детальное рассмотрение одного канала показало, что его геометрия не нарушает ламинарности потока.

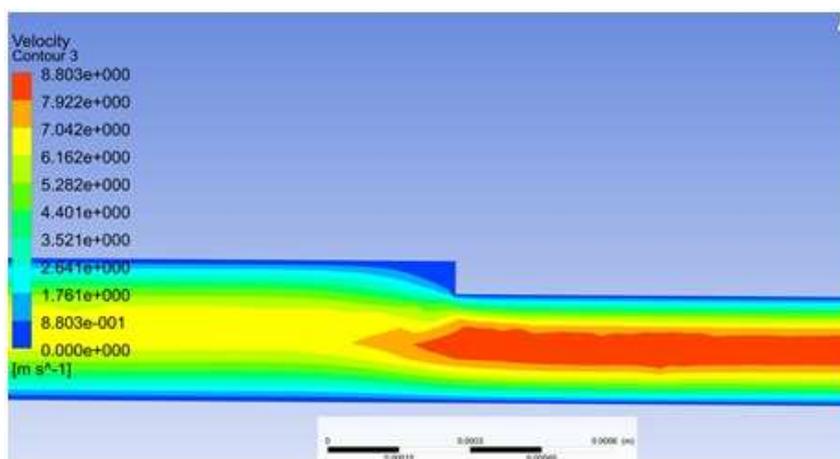


Рис. 3.17: Скорость в канале на «ступеньке»

Таблица 3.1: Результаты расчёта перепада давления для различных температур

$T, ^\circ C$	$\Delta P,$
700	11
800	13
900	15

3.2.3 Изготовление биполярных пластин

На основе определения общей концепции геометрии биполярных пластин и расчета ее параметров была разработаны их чертежи. Чертежи представлены в приложении "Чертежи биполярных пластины".

Для изготовления биполярных пластин батарей твердооксидных топливных элементов чаще всего используется металл Crofer 22 APU. Нержавеющая ферритная сталь Crofer 22 APU была специально разработана немецкой компанией ThyssenKrupp для применения в области создания батарей ТОТЭ. Ее коэффициент теплового расширения подобран под материал анионного проводника и электродных материалов. Crofer 22 APU состоит из 22 масс. % хрома и 78 масс. % железа, используемого в качестве балласта. Массовая доля примесей не превышает 0.5 масс. %. В металле отсутствуют такие характерные для сталей примеси, как алюминий и никель. Это позволяет избежать образования непроводящих окислов на поверхности металла при работе в условиях работы катода твердооксидного топливного элемента (окислительная атмосфера, высокая температура и токовая нагрузка).

На основе конструкторской документации биполярные пластины были изготовлены из металла Crofer 22 APU. Для изготовления пластин использовалась методика трехмерного фрезерования.

Фотографии готовых биполярных пластин представлены на рисунках 3.18 и 3.19

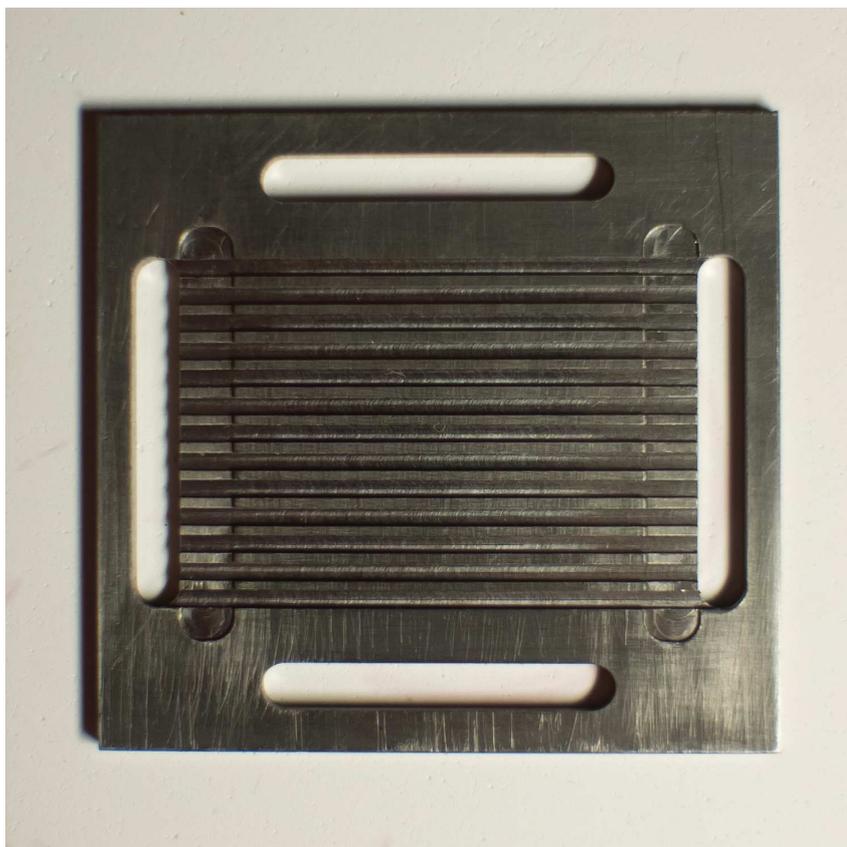


Рис. 3.18: Анодная сторона биполярной пластины

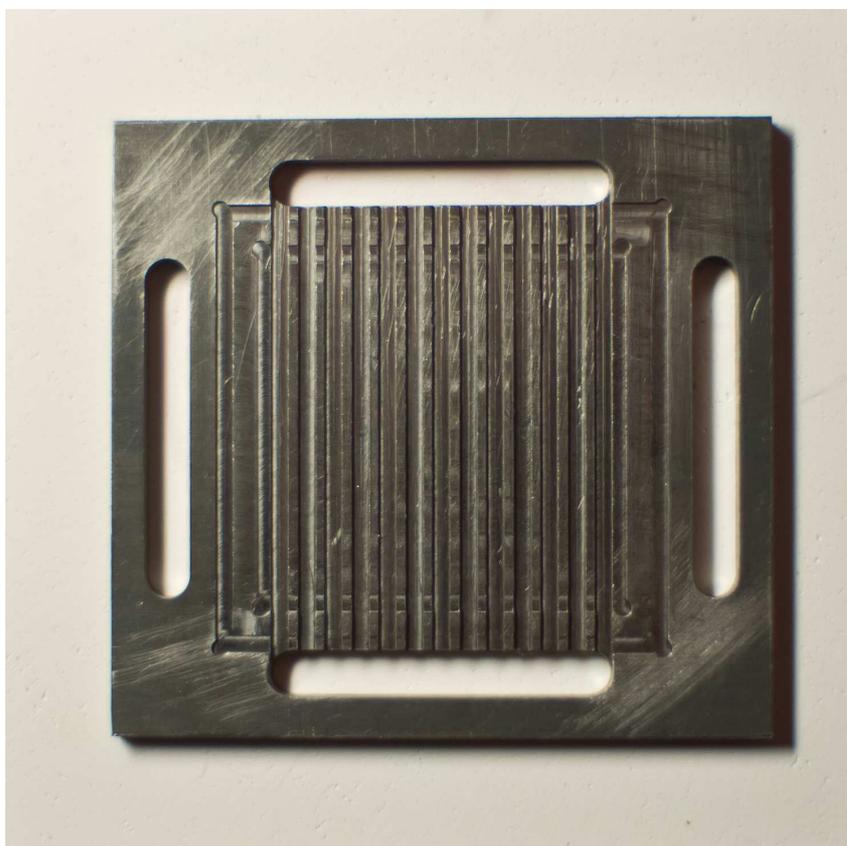


Рис. 3.19: Катодная сторона биполярной пластины

3.3 Электрохимические испытания мембранно-электродных блоков

Электрохимические испытания мембранно-электродных блоков проводились в модуле для тестирования мембранно-электродных блоков, описанном в главе «Методики и образцы».

Последовательность операций по сборке модуля показана рисунке 3.20

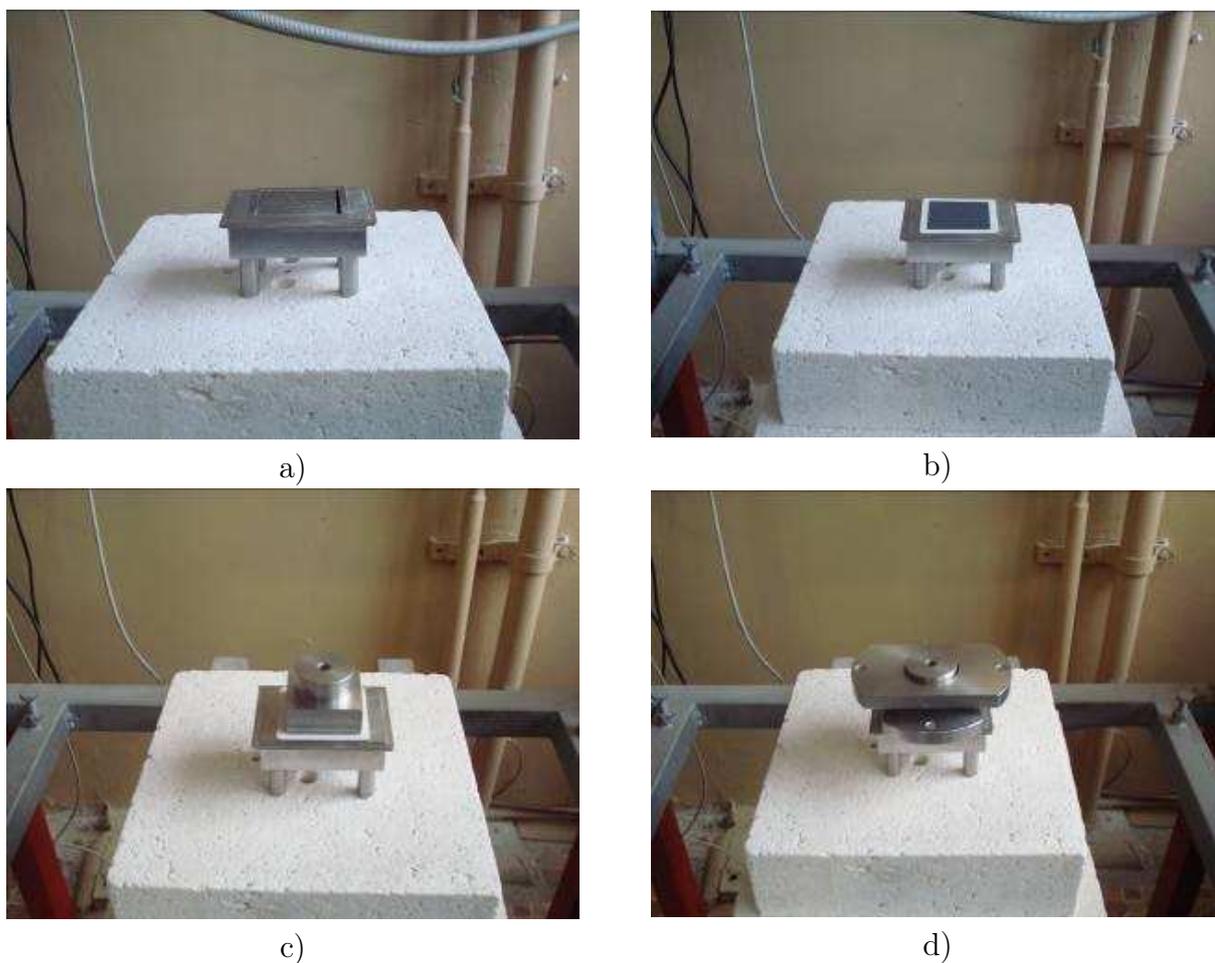


Рис. 3.20: Последовательность операций по установке мембранно-электродного блока в модуль для тестирования вольтамперных и мощностных характеристик: а) установка анодной части модуля б) установка образца МЭБ с) установка катодной части модуля д) установка прижимов)

После сборки модуля МЭБ был нагрет до рабочей температуры, на него через систему газораспределения модуля были поданы топливный и окислительный газы.

После восстановления анодного электрода был измерен потенциал открытой цепи. Он составил $1,19V$ при температуре $800^{\circ}C$. Высокое значение потенциала открытой цепи свидетельствует о высокой герметичности конструкции при подаче топлива в анодную камеру и искусственной атмосферы в катодную камеру. В разработанной конструкции модуля для тестирования мембранно-электродных блоков для гермети-

зации были использованы шлифованные поверхности в системе прижима и токосъема.

Также были измерены вольтамперные и мощностные характеристики мембранно-электродных блоков с двухслойными катодом и анодом. Они приведены на рисунке 3.21. Из рисунка видно, что при температуре 800°C максимальная снимаемая мощность с 1cm^2 равна 25mW .

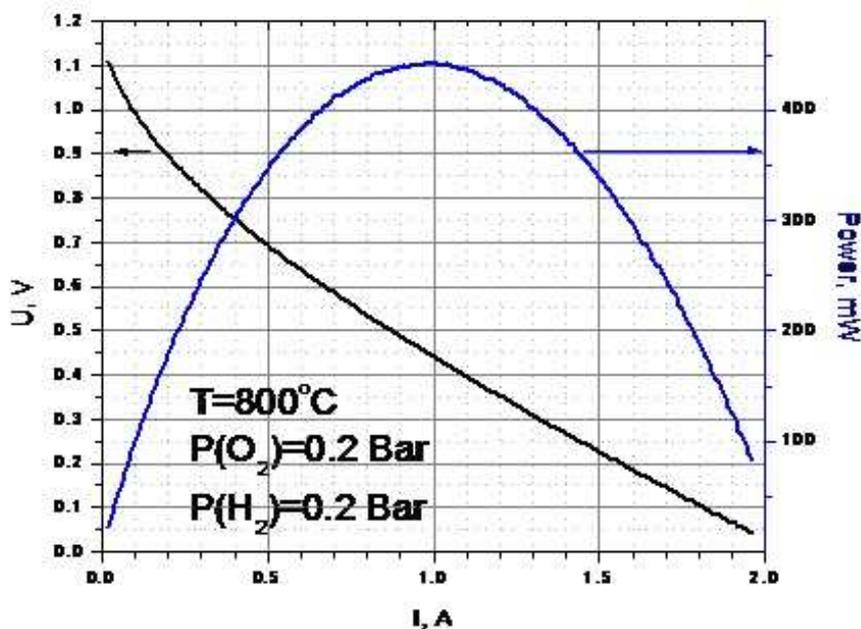


Рис. 3.21: Вольтамперные и мощностные характеристики мембранно-электродного блока размером $50 \times 50\text{mm}^2$, измеренные при температуре 800°C с использованием модуля для тестирования мембранно-электродных блоков

После исследования вольтамперных и мощностных характеристик нами были проведены импедансные исследования. Характерный импедансный спектр мембранно-электродного блока представлен на рисунке 3.22

Высокочастотная отсечка годографа импедансного спектра, отвечающая омическим потерям на элементе составляет свыше 1Ω ($> 16\Omega \times \text{cm}^2$). Низкочастотная отсечка, определяющая полное сопротивление МЭБ превышает 2Ω ($> 32\Omega \times \text{cm}^2$). Анализ годографа позволяет сказать, что низкая величина снимаемой с элемента мощности обусловлена как высоким значением омических потерь, так и большой интерфейсной частью импеданса. Этот факт позволяет сделать предположение, что при работе элемента используется не вся площадь электрода.

Были измерены сопротивления отдельных участков цепей модуля для выяснения причины низкого значения удельной мощности, снимаемой с 1cm^2 .

В результате было установлено:

- 1 Дополнительное сопротивление 0.3Ω , подключенное последовательно с

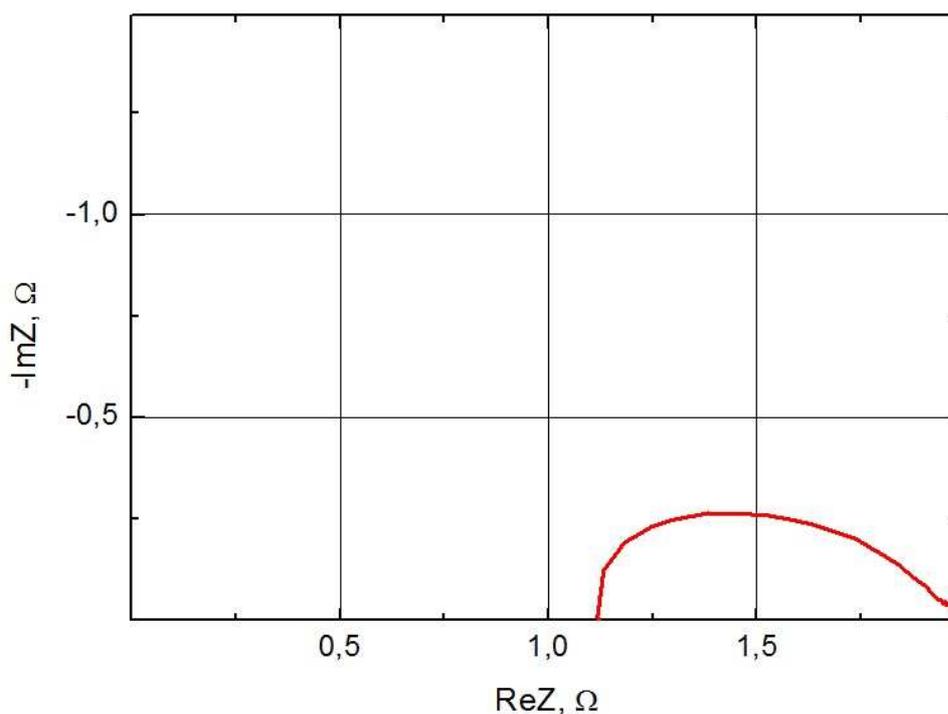


Рис. 3.22: Характерный годограф импедансного спектра мембранно-электродного блока

мембранно-электродным блоком возникает по причине отсутствия потенциальных электродов для прямого измерения потенциалов на катоде и аноде.

- 2 Значительную величину сопротивления имеют прижимные контакты, обеспечивающие в конструкции измерительного модуля для тестирования токосъем с катода и анода. Это приводит к существенному ухудшению измеряемых значений тока и мощности, снимаемых с мембранно-электродного блока.

Из данных результатов можно сделать вывод, что измеряемые значения обусловлены конструкционными проблемами модуля для тестирования мембранно-электродных блоков и они не являются результатом плохого качества мембранно-электродных блоков.

Для проверки этого вывода нами на основе МЭБов были изготовлены ячейки ТОТЭ диаметром 21mm . Результаты измерений вольтамперных и мощностных характеристик ячейки ТОТЭ диаметром 21mm с двухслойными катодом и анодом приведены на рисунке 3.23.

Из рисунка 3.23 видно, что максимальная снимаемая мощность равна $430\text{mW}/\text{cm}^2$ при температуре 850°C .

При работе батарей ТОТЭ, изготовленных из мембранно-электродных блоков, рабочими напряжениями каждого из МЭБов является область напряжений в районе 0.7V . Из рисунка 3.23 видно, что при напряжении 0.7V с мембранно-электродного блока снимается удельная мощность $380\text{mW}/\text{cm}^2$. Если принять, что после сборки батареи удельная снимаемая мощность составляет 70% от удельной мощности снима-

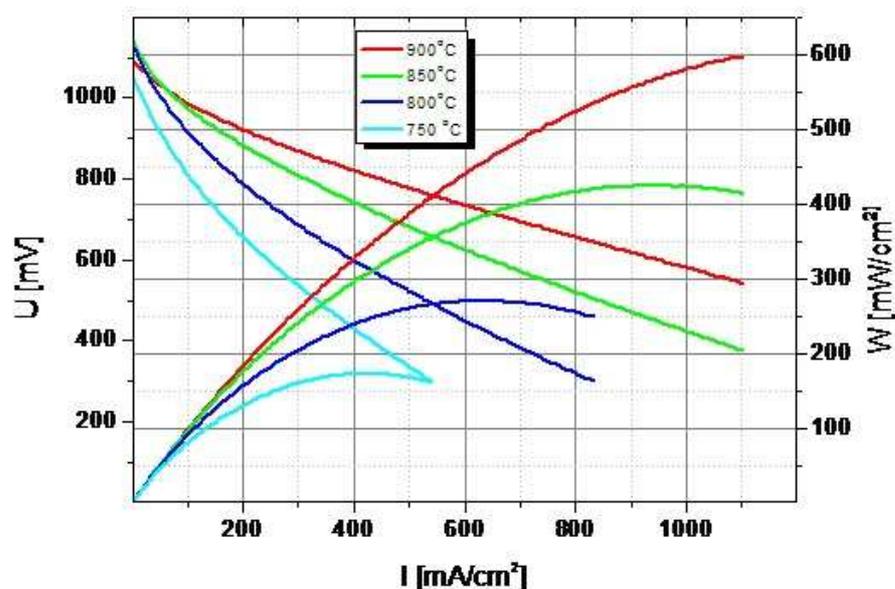


Рис. 3.23: Вольтамперные и мощностные характеристики ячейки ТОТЭ диаметром 21mm с двухслойными катодом и анодом

емой с отдельного МЭБа, то следует ожидать удельной мощности $260 - 270 \text{ mW/cm}^2$ со стека, собранного из таких мембранно-электродных блоков.

Для дальнейшей организации работ по улучшению электрохимических характеристик мембранно-электродных блоков необходимо внести изменения в конструкцию модуля для тестирования мембранно-электродных блоков и, в первую очередь, необходимо улучшить качество прижимных токосъемных контактов в катодной и анодной камерах модуля.

3.4 Основные результаты

- 1 Отработаны состав исходных порошков, соотношение фаз в пастах и режимы спекания при нанесении анодного электрода мембранно-электродного блока ТОТЭ.
- 2 Отработаны состав исходных порошков, соотношение фаз в пастах и режимы спекания при нанесении катодного электрода мембранно-электродного блока ТОТЭ.
- 3 Разработана конструкция биполярных токовых коллекторов.
- 4 Произведен расчет основных газодинамических параметров при работе разработанных биполярных токовых коллекторов.
- 5 На основе расчета построены чертежи, на их основе биполярные пластины были изготовлены из металла Crofer 22 APU.

6 Проведены исследования электрохимических характеристик изготовленных мембранно-электродных блоков. Низкие значения снимаемой мощности объясняются низким качеством токосъема в используемом модуле для тестирования МЭБ. Эта причина подтверждается проведенными электрохимическими исследованиями модельных элементов, изготовленных на основе МЭБ.

Глава 4

Исследование электрохимических характеристик элементов анод-поддерживающей конструкции с катодом на основе материала *LSM*

4.1 Сравнение электрохимических характеристик элементов электролит-поддерживающей и анод-поддерживающей геометрии с катодом на основе материала *LSM*

Для сравнения электрохимических характеристик были изготовлены модельные элементы электролит-поддерживающей и анод-поддерживающей геометрии по методике, описанной выше. На рисунке 4.1 приводятся вольтамперные характеристики модельных элементов электролит-поддерживающей и анод-поддерживающей геометрии при разных температурах (ESC = Electrolyte supported cell, электролит-поддерживающий элемент, ASC = Anode supported cell, анод-поддерживающий элемент). Парциальное давление кислорода в окислительной смеси и водорода в топливной смеси составляло 0.5Bar .

Толстые линии отвечают элементу анод-поддерживающей конструкции, а тонкие - электролит-поддерживающей конструкции.

Из рисунка 4.1 видно, что все вольтамперные характеристики элементов анод-поддерживающей конструкции лежат выше, чем вольтамперные характеристики элементов электролит-поддерживающей конструкции для соответствующих температур. Наклон вольтамперных характеристик анод-поддерживающих элементов ниже, что свидетельствует о более низком внутреннем сопротивлении элементов. Такого результата следовало ожидать, поскольку толщина слоя анионного проводника была

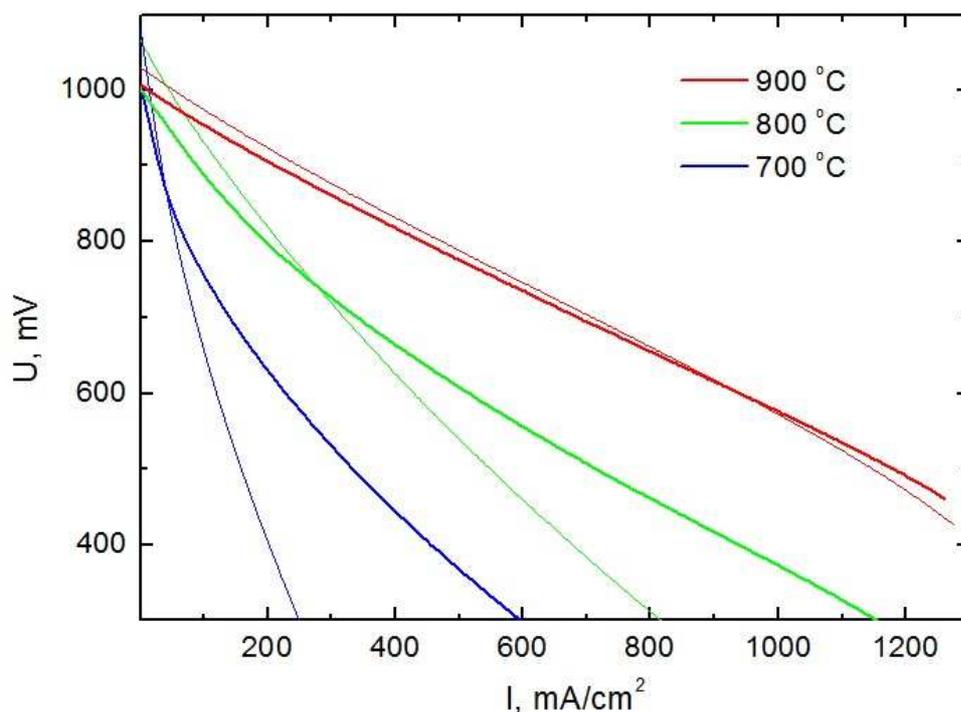


Рис. 4.1: Вольтамперные характеристики модельных элементов электролит-поддерживающей и анод-поддерживающей геометрии

снижена более чем в 20 раз (от $250\mu\text{m}$ до $10\mu\text{m}$).

Снижение полного внутреннего сопротивления элемента приводит к росту мощности, снимаемой с ТОТЭ. Соответствующие графики приведены на рисунке 4.2.

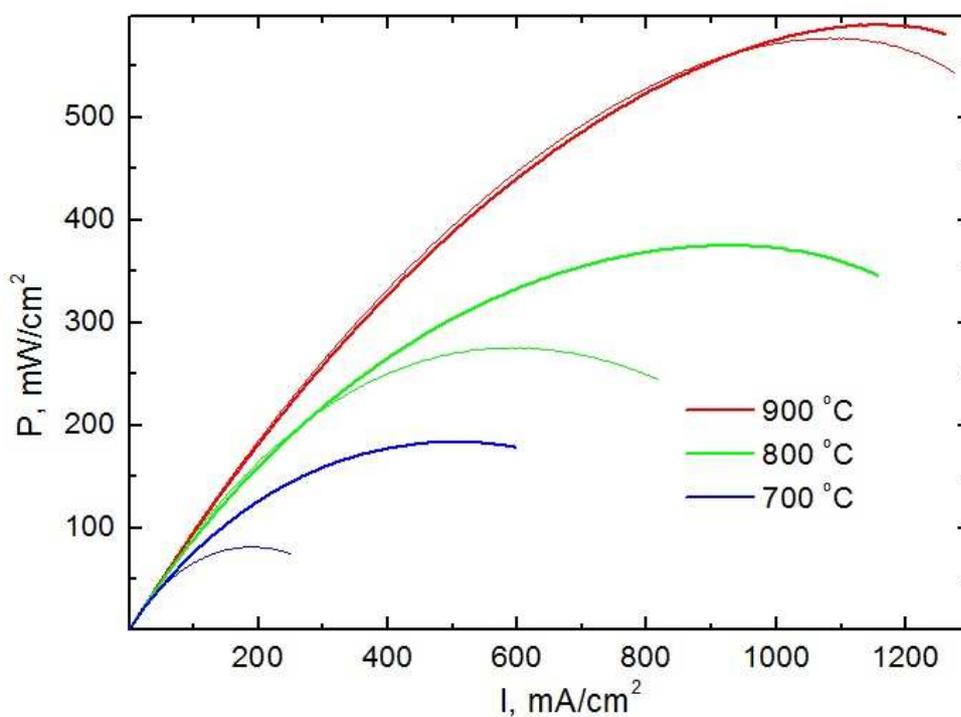


Рис. 4.2: Мощностные характеристики модельных элементов электролит-поддерживающей и анод-поддерживающей геометрии

Из мощностных характеристик видно, что при снижении рабочей температуры

элемента разница между мощностью, снимаемой с элементов анод-поддерживающей и электролит-поддерживающей конструкции растет. При температуре 700°C снимаемая мощность отличается в 2 раза.

Исследование импедансных спектров образцов позволяет показать, за счет каких причин достигается повышение снимаемой мощности при переходе на элементы анод-поддерживающей конструкции. На рисунке 4.3 показано сравнение импедансных спектров модельных образцов электролит-поддерживающей и анод-поддерживающей конструкции.

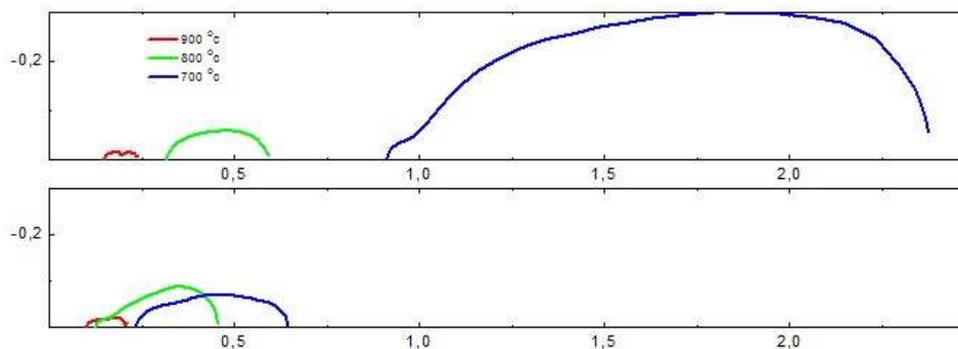


Рис. 4.3: Сравнение импедансных спектров модельных образцов электролит-поддерживающей и анод-поддерживающей конструкции

Верхние годографы импедансных спектров отвечают элементу электролит-поддерживающей конструкции, а нижние - элементу анод-поддерживающей конструкции.

Годографы импедансных спектров состоят из двух участков. Высокочастотный участок отвечает за омические потери на элементы, а низкочастотный - за потери на электродах (интерфейсная часть). Для температур 800°C и 900°C интерфейсная часть годографа сохраняет форму и амплитуду при переходе на элементы анод-поддерживающей конструкции. При этом основные изменения происходят во вкладе омического сопротивления. Такое наблюдение соответствует ожидаемому результату и объясняется уменьшением толщины мембраны анионного проводника.

При переходе к температуре 700°C разница омического вклада для элементов разной конструкции становится более существенной. Стоит отметить, что для элемента электролит-поддерживающей конструкции существенно возрастает амплитуда интерфейсной части годографа. Рост амплитуды интерфейсной части объясняется малой величиной тока постоянного смещения, при котором измерен импедансный спектр. При данном токе измерения происходят на активационном участке вольт-амперной характеристики, для которого характерно высокое сопротивление анодного электрода.

Стоит отметить, что толщина анионной мембраны была уменьшена более чем в 10 раз (от $250\mu\text{m}$ до $20\mu\text{m}$). При этом на годографах импедансных спектров мы не наблюдаем такого резкого снижения омической части. Этот факт позволяет сделать вывод, что существует довольно большой запас по улучшению электрохимических

характеристик элементов анод-поддерживающей конструкции за счет снижения словых и контактных сопротивлений.

Было исследовано влияние состава топливной смеси на характеристики топливного элемента. Для характеристики были использованы составы топливного газа со следующими парциальными давлениями водорода: $\frac{1}{2} \text{Bar}$, $\frac{1}{4} \text{Bar}$, $\frac{1}{8} \text{Bar}$, $\frac{1}{16} \text{Bar}$, $\frac{1}{32} \text{Bar}$. Соответствующие вольтамперные характеристики показаны на рисунке 4.4.

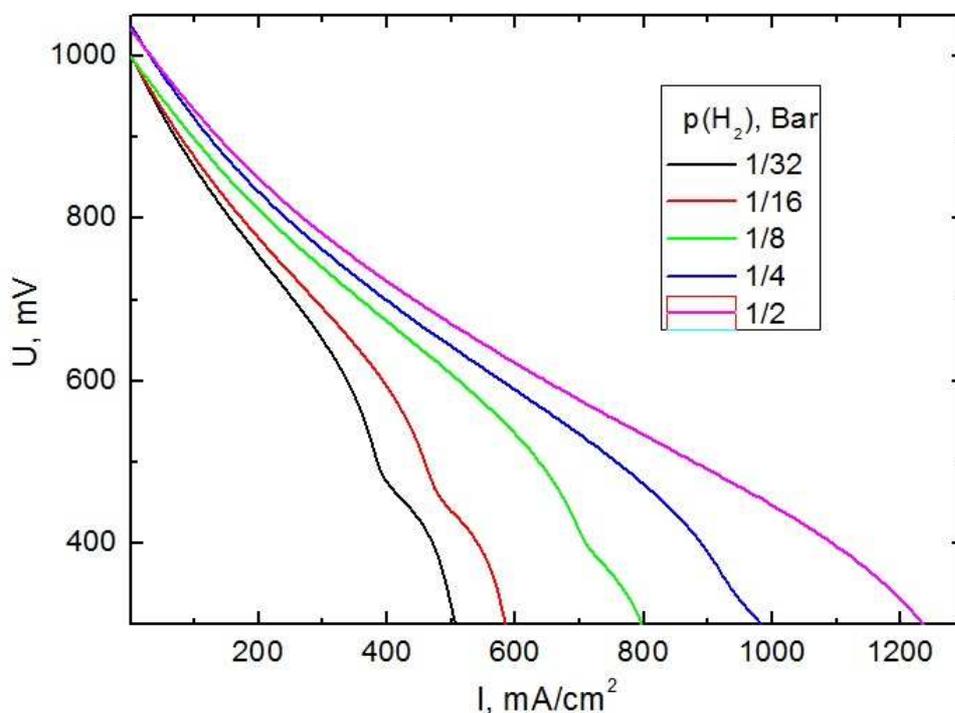


Рис. 4.4: Сравнение вольтамперных характеристик образца при разных составах топливной смеси

Из приведенных характеристик видно, что при низком парциальном давлении водорода в топливной смеси наблюдается характерный резко нелинейный участок кривой. Его положения и форма зависят от состава восстановительной газовой смеси.

4.2 Исследование резко нелинейного участка вольт-амперной характеристики при больших токах нагрузки

Поскольку нелинейный участок состоит в изменении наклона вольтамперной характеристики, его будет проще исследовать, используя зависимость дифференциального сопротивления элемента $\frac{dU}{dI}$ от тока нагрузки. На рисунке 4.5 показана соответствующая зависимость для вышеприведенных вольтамперных характеристик.

Из рисунка видно, что с понижением парциального давления водорода растет полное сопротивление элемента. Описываемому нелинейному участку на приведенных

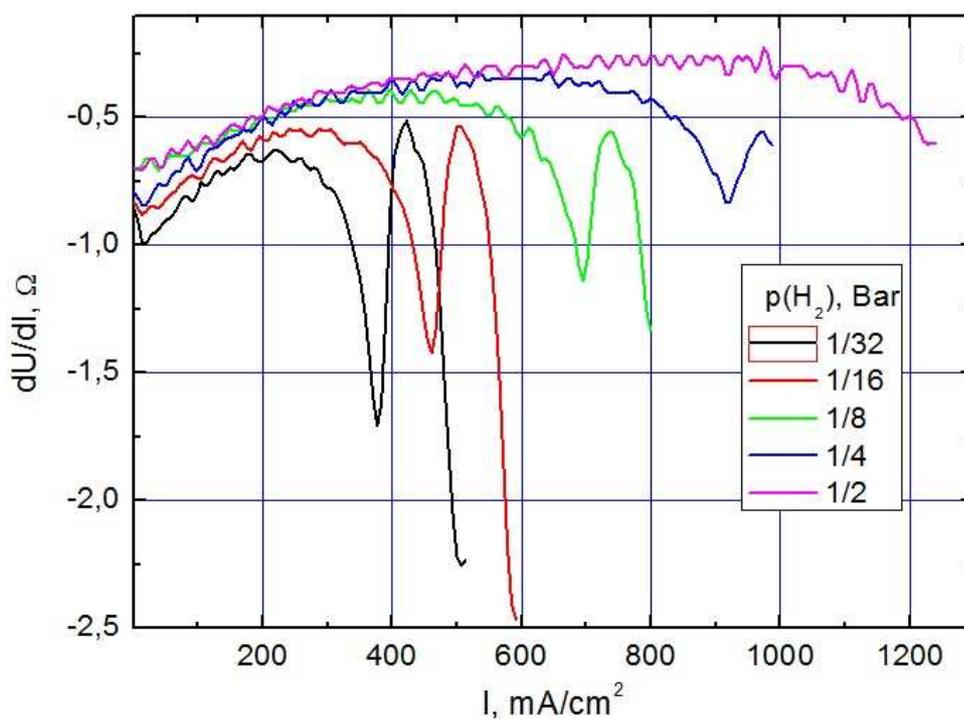


Рис. 4.5: Зависимость дифференциального сопротивления элемента от тока нагрузки

характеристиках соответствуют резкие минимумы дифференциального сопротивления. Мы видим, что положение этих минимумов и их форма существенно зависит от состава топливной смеси, подаваемой на элемент. Можно предположить, что описываемый нелинейный участок объясняется газовыми затруднениями на анодном электроде элемента. Данная гипотеза подтверждается тем фактом, что такой участок не наблюдался при исследовании элементов электролит-поддерживающей конструкции.

Исследование годографов импедансных спектров образца при разных составах топливной смеси приводит к аналогичному результату. Соответствующие спектры приведены на рисунках 4.6 и 4.7.

Из приведенных рисунков видно, что при парциальном давлении водорода топливной смеси $\frac{1}{2} Bar$ годограф импедансного спектра монотонно зависит от тока нагрузки на элементе. Уменьшение интерфейсной части связано с прохождением активационного участка вольтамперной характеристики. При этом при пониженном давлении водорода ($\frac{1}{4} Bar$) при увеличении тока постоянного смещения ($> 200 mA$) наблюдается рост высокочастотной части импедансного спектра. Этот рост отвечает началу нелинейного участка вольтамперной характеристики.

Изменение сопротивления элемента, вызванное газовыми затруднениями на электроде, должно слабо зависеть от температуры, так как при переходе, скажем от $900^{\circ}C$ к $750^{\circ}C$, абсолютная температура меняется на 15%. Газовые затруднения зависят от коэффициента диффузии газа, он меняется на такую же величину. Для проверки этого факта были проведены исследования зависимости вольтамперных характеристик от рабочей температуры элемента. Серия вольтамперных характеристик показана на

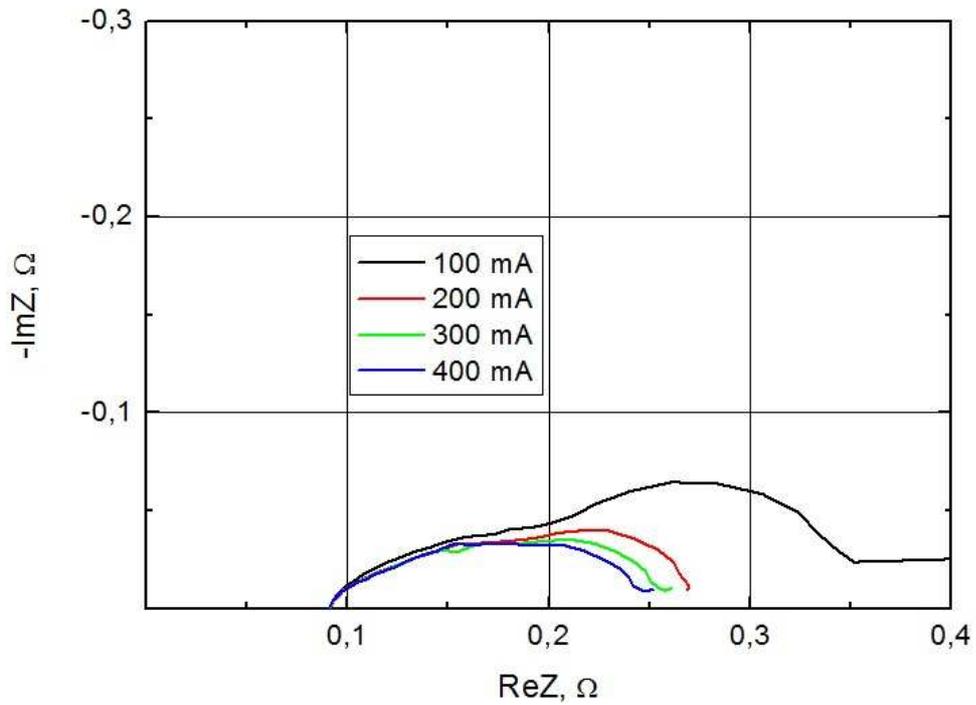


Рис. 4.6: Годографы импедансного спектра, измеренные при парциальном давлении водорода $p(H_2) = \frac{1}{2} Bar$

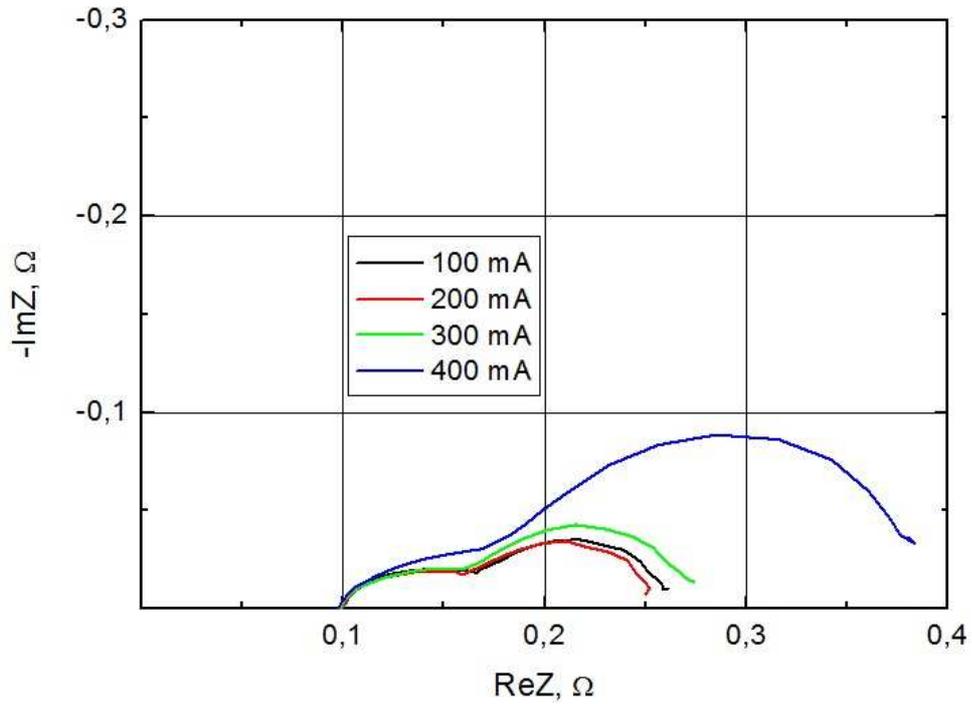


Рис. 4.7: Годографы импедансного спектра, измеренные при парциальном давлении водорода $p(H_2) = \frac{1}{4} Bar$

рисунке 4.8

На рисунке 4.9 представлены зависимости дифференциального сопротивления элемента от тока нагрузки, построенные на основе вольтамперных характеристики рисунка 4.8.

Полное внутреннее сопротивление элемента растет при понижении температу-

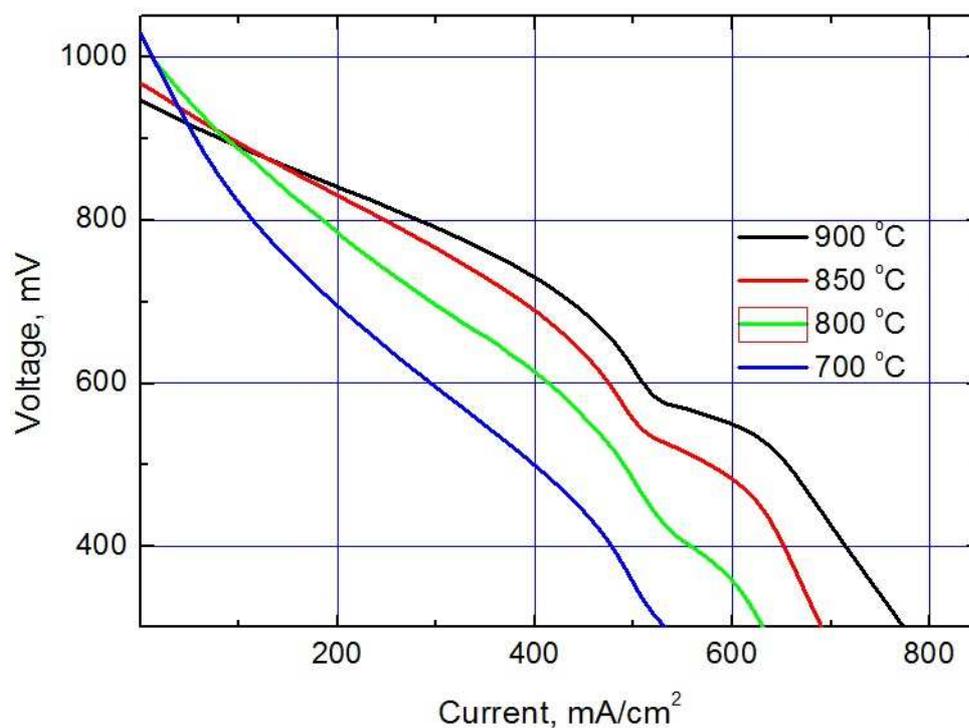


Рис. 4.8: Серия вольтамперных характеристик, снятая при различных рабочих температурах элемента

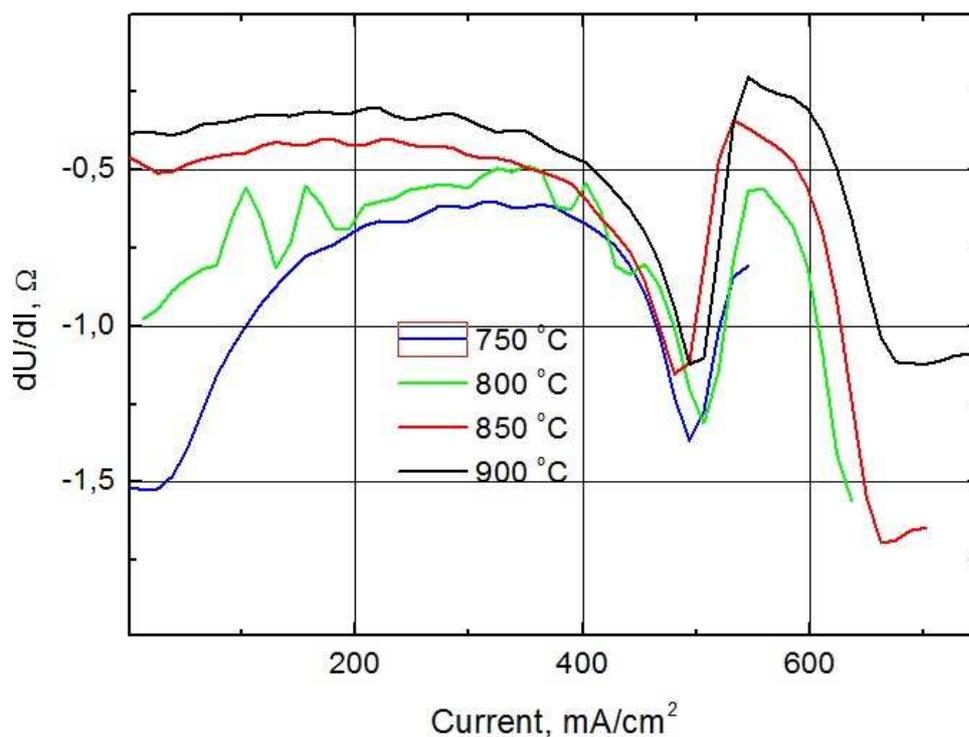


Рис. 4.9: Зависимости дифференциального сопротивления элемента от тока нагрузки, снятые при различных рабочих температурах элемента

ры. При этом положение минимума дифференциального сопротивления, отвечающее резко нелинейному участку, в пределах измерительной точности не меняется. Этот факт подтверждает гипотезу о связи описываемого нелинейного участка с газовым

затруднениями на анодном электроде твердооксидного топливного элемента.

Для окончательной проверки утверждения о зависимости участка от газовых затруднений на анодном электроде была снята зависимость вольтамперных характеристик от состава окислительной смеси. Соответствующие кривые показаны на рисунке 4.10.

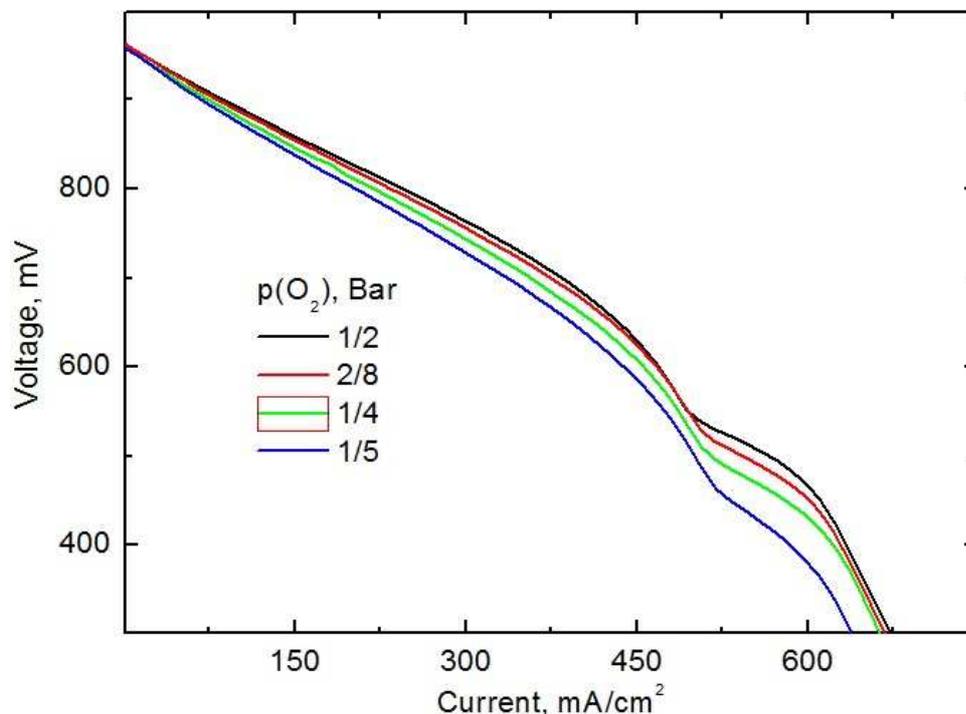


Рис. 4.10: Вольтамперные характеристики топливного элемента, снятые при различных составах окислительной смеси

Из приведенных зависимостей видно, что при изменении парциального давления кислорода в окислительной смеси от $p(O_2) = \frac{1}{2} \text{Bar}$ до $p(O_2) = \frac{1}{5} \text{Bar}$ (искусственный воздух) положение нелинейного участка меняется слабо. При этом при повышении парциального давления кислорода вольтамперные характеристики проходят выше. Это вызвано изменением напряжения Нернста при изменении парциального давления кислорода.

Таким образом, нелинейный участок при больших токах нагрузки связан с газовыми затруднениями на анодном электроде ТОТЭ. При создании батарей ТОТЭ используются мембранно-электродные блоки с большой рабочей площадью ($> 100 \times 100 \text{mm}^2$), поэтому при работе возникают градиенты парциального давления водорода по анодному электроду. Соответственно, при работе энергоустановки на основе батареи ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции становится очень важным вентилирование мембранно-электродных блоков топливной газовой смесью.

4.3 Основные результаты

- 1 Были проведены сравнительные электрохимические исследования элементов анод-поддерживающей и электролит-поддерживающей конструкции.
- 2 Элементы анод-поддерживающей конструкции демонстрируют существенное улучшение электрохимических характеристик, особенно при понижении температуры.
- 3 Анализ годографов импедансных спектров показывает, что улучшение характеристик связано со снижением омических потерь на мембране анионного проводника. При этом уменьшение вклада омических потерь в полное сопротивление оказалось ниже, чем ожидалось, что, вероятно, объясняется наличием дополнительных слоевых и контактных потерь.
- 4 При снижении парциального давления в топливной смеси наблюдается резко нелинейный участок в области больших токов нагрузки.
- 5 Положение и форма нелинейного участка существенно зависят от состава топливной смеси и не зависят от состава окислительной смеси и рабочей температуры элемента.
- 6 Было сделано предположение о том, что описываемый нелинейный участок связан с газовыми затруднениями на анодном электроде ТОТЭ. Данное утверждение было подтверждено исследованиями зависимости нелинейного участка от состава окислительной и восстановительной газовых смесей и от рабочей температуры элемента. Поэтому при создании энергоустановок на базе батарей ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции становится крайне важной вентиляция анодного пространства топливной смесью и оптимизация микроструктуры поддерживающего анода для снижения его газового сопротивления.

Глава 5

Выводы

- 1 Была разработана элементная база батареи ТОТЭ. К ней относятся мембранно-электродные блоки и биполярные токовые коллекторы.

На основе изучения процессов переноса заряда в материалах со смешанной ионно-электронной проводимостью были оптимизированы составы исходных порошков, соотношение фаз в электродных пастах, а также их температурные режимы спекания для катодного и анодного электродов мембранно-электродных блоков. Проведенные электрохимические испытания изготовленных мембранно-электродных блоков показали, что низкие значения снимаемой мощности объясняются низким качеством прижимных токосъемов, что подтверждается электрохимическими исследованиями модельных образцов, изготовленных на основе МЭБ. Электрохимические исследования модельных образцов (идентичных МЭБ) показали, что снимаемая мощность равна $430\text{mW}/\text{cm}^2$ при температуре 850°C .

На основе моделирования протекания газовых потоков и расчета основных газодинамических характеристик была разработана конструкция конструкции биполярных токовых коллекторов. Биполярные пластины были изготовлены из стали Crofer 22 АPU методом трехмерного фрезерования.

- 2 Сравнительные исследования модельных образцов электролит-поддерживающей и анод-поддерживающей геометрии показали, что переход на элементы анод-поддерживающей конструкции (с тонким электролитом) позволяет снизить полное внутреннее сопротивление элемента и, как следствие, существенно повысить снимаемую мощность. Особенно явно улучшение проявляется при низких температурах. Анализ годографов импедансных спектров показывает, что улучшение характеристик топливных элементов связано, в основном, со снижением вклада омических потерь в полное внутреннее сопротивление элемента.

При снижении парциального давления водорода в топливной смеси наблюдается резко нелинейный участок в области больших токов нагрузки. На положе-

ние и форму нелинейного участка существенно влияет состав топливной смеси, он не зависит от состава окислительной смеси, рабочая температура элемента оказывает несущественное влияние. Был сделан вывод о связи описываемого нелинейного участка с газовыми затруднениями на анодном электроде ТОТЭ. Поэтому при создании энергоустановок на базе батарей ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции становится крайне важным вентиляция анодного пространства топливной смесью и оптимизация микроструктуры поддерживающего анода для снижения его газового сопротивления.

Литература

1. Мурин И.В. Иванов-Шиц А.К. *Ионика твердого тела, т. 1*. СПб: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2010.
2. Мурин И.В. Иванов-Шиц А.К. *Ионика твердого тела, т. 2*. СПб: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2010.
3. Цейтлин Э. *Биография М. Фарадея*, volume М. Фарадей. Избранные работы по электричеству. Классики естествознания, 1939.
4. MCI James M Wilson John Wilson, William Wilson. *William Robert Grove: The Lawyer Who Invented the Fuel Cell*. Metolius Ltd, 2000.
5. W.R. Grove. On voltaic series and the combination of gases by platinum. *Philosophical Magazine (III)*, 14:127–130, 1839.
6. C.F. Schoenbein. On the voltaic polarization of certain solid and fluid substances. *Philosophical Magazine (III)*, 14:43–45, 1839.
7. Соловьёв Ю. И. Родный Н. И. *Вильгельм Оствальд*. М.: Наука, 1969.
8. Marcia Zalbowitz Sharon Thomas. Fuel cells - green power. *Los Alamos National Laboratory*, 1:24, 1999.
9. Бурмистров И.Н. *Особенности переноса заряда в материалах со смешанной электрон-ионной проводимостью*. PhD thesis, ИФТТ РАН, 2010.
10. Tatsumi Ishihara. *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*. Springer, 209.
11. Tietz F Fu QX. Ceramic-based anode materials for improved redox cycling of solid oxide fuel cells. *Fuel Cells (Weinheim, Germany)*, 8:283–293, 2008.
12. Tremblay J Johnson C Gong M, Liu X. Sulfur-tolerant anode materials for solid oxide fuel cell application. *Journal of Power Sources*, 168:289–298, 2007.
13. Stimming U Sun C. Recent anode advances in solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 171:247–260, 2007.

14. Kharton V.V. Tsipis E.V. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. iii. recent trends and selected methodological aspects. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15:1007–1040, 2011.
15. Kharton V.V. Tsipis E.V. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 12:1367–1391, 2008.
16. I.P. Marozau A.P. Viskup J.R. Frade J.T.S. Irvine V.V. Kharton, E.V. Tsipis. Mixed conductivity and electrochemical behavior of $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-d}$. *Journal of Solid State Ionics*, 178:101–113, 2007.
17. A.L.Shaula E.N.Naumovich J.R.Frade S.I.Bredikhin V.A.Kolotygin, E.V.Tsipis and V.V.Kharton. Transport and electrode properties of perovskite-type $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_x\text{O}_{3-d}$ ($x=0 - 0.5$). *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15:313–327, 2011.
18. Stover D Fu QX, Tietz F. $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-d}$ perovskites as anode materials for solid oxide fuel cells. *Journal of Electrochemical Society*, 153:74–83, 2006.
19. Jesus Canales-Vazquez David Marrero-Lopez Alejandro Ovalle, Juan Carlos Ruiz-Morales and John T. S. Irvine. Mn-substituted titanates as efficient anodes for direct methane sofc. *Journal of Solid State Ionics*, 177:1997–2003, 2006.
20. Investigation of microstructural and Mn)O_{3-d} as a potential anode material in high-temperature solid oxide fuel cells. electrochemical properties of impregnated (La, Sr)(Ti. Kim, jh, miller, d., schlegl, h., mcgrouter, d. , and irvine, jts. *Chemistry of Materials*, 23:3841–3847, 2011.
21. Development of anode material based on La-substituted SrTiO₃ perovskites doped with manganese and/or gallium for SOFC. M.j. escuderoa, j.t.s. irvine, l. daza. *Journal of Power Sources*, 192:43–50, 2009.
22. Nishiguchi H. Takita Y. Ishihara T., Honda M. Solid oxide fuel cell operable at decreased temperature using LaGaO_3 perovskite oxide electrolyte. *SOFC V. The Electrochemical Society*, -:301–310, 1997.
23. Toshio Suzuki Yoshinobu Fujishiro Masanobu Awano Toshiaki Yamaguchi, Sota Shimizu. Evaluation of micro lsm-supported gdc/scsz bilayer electrolyte with lsm-gdc activation layer for intermediate temperature sofc. *Journal of The Electrochemical Society*, 155:423–426, 2008.
24. Mc Evoy A.J. Ihringer R., Van Herle J. Development of thin film electrolytes co-fired with nio-ysz substrates. *SOFC V. The Electrochemical Society*, -:340–347, 1997.
25. Cummins D. Duckett A. El-Khoury K. Halgh D. Leah R. Lewis G. Maynard N. McColm T. Trezona R. Selcuk A. Schmidt M. Brandon N.P., Corcoran D.

Development of metal supported solid oxide fuel cells for operation at 500-600c. *JMEPEG*, 13:253–256, 2004.

26. Screen printing. <http://en.wikipedia.org/wiki/Screenprinting>.
27. Агарков Д.А. Электрохимические исследования ТОТЭ с электродами на основе сложных оксидов $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\text{в}}$ и $(\text{La}_{0.6+\text{x}}\text{Sr}_{0.4-\text{x}})_1\text{Y}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\text{d}}$. Master's thesis, Выпускная квалификационная работа (ВКР) бакалавра, 2011.
28. Naohiro Hirose Anthony R. West, Derek C. Sinclair. Characterization of electrical materials, especially ferroelectrics, by impedance spectroscopy. *Journal of Electroceramics*, 1:1:65–71, 1997.
29. Alexander Aronin Irina Kuritsyna Ivan Bredikhin, Vitali Sinitsyn and Sergey Bredikhin. Microstructural and electrochemical study of charge transport and reaction mechanisms in ni/ysz anode. *ECS Transactions*, 7:1541–1546, 2007.
30. Sergey Bredikhin Bredikhin Ivan and Vitaly Kveder. Optimization of the charge transfer process in composite ni/ysz cermet anodes. *ECS Transactions*, 25:1967–1974, 2009.
31. Е. Малышева. Расчёт параметров газовых потоков в токовых коллекторах твердооксидных топливных элементов планарной конструкции методом конечных элементов. Курсовая работа студентки 3 курса ФФФХИ МГУ.

Глава 6

Приложения

6.1 Чертежи модуля для тестирования мембранно-электродных блоков

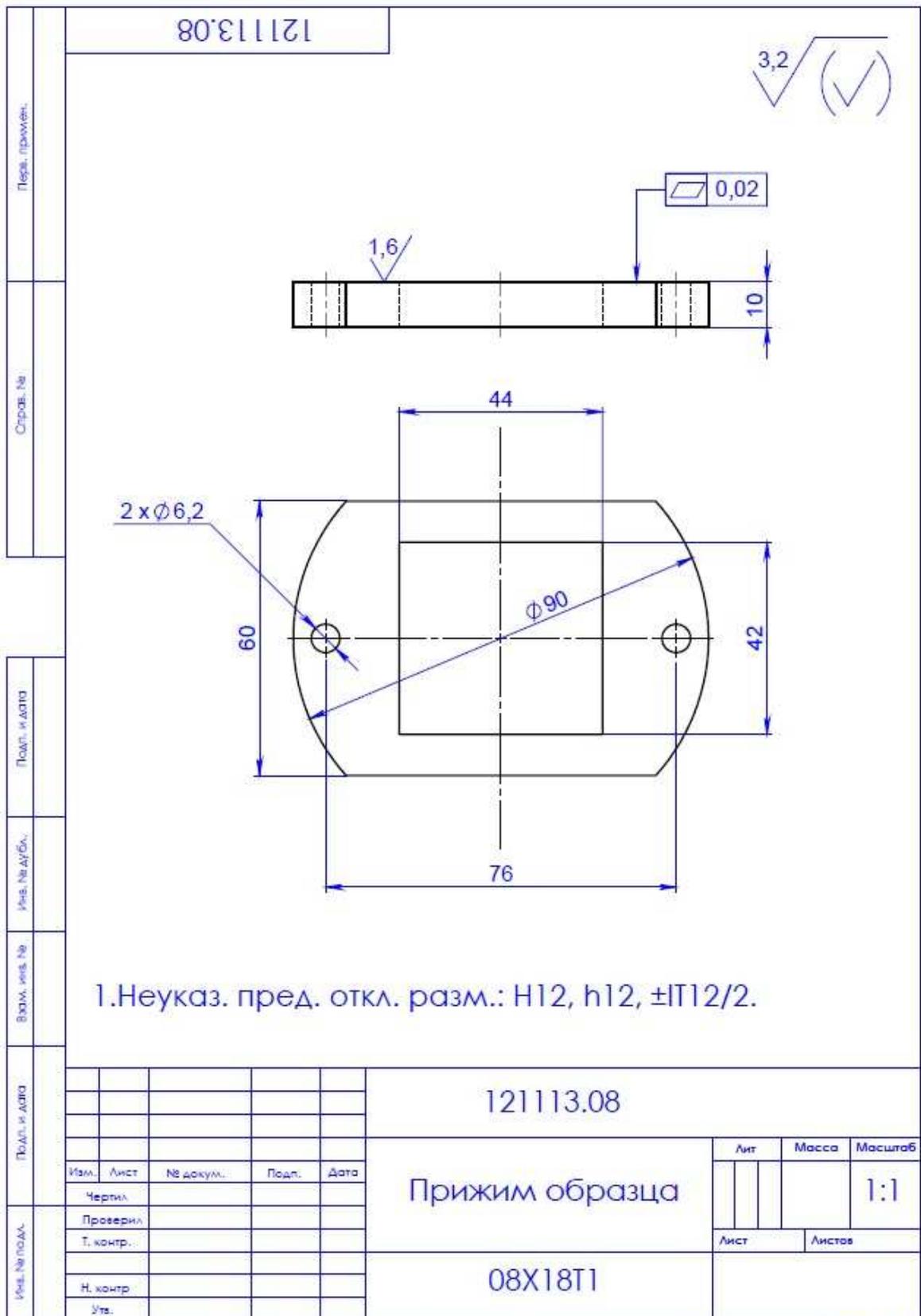
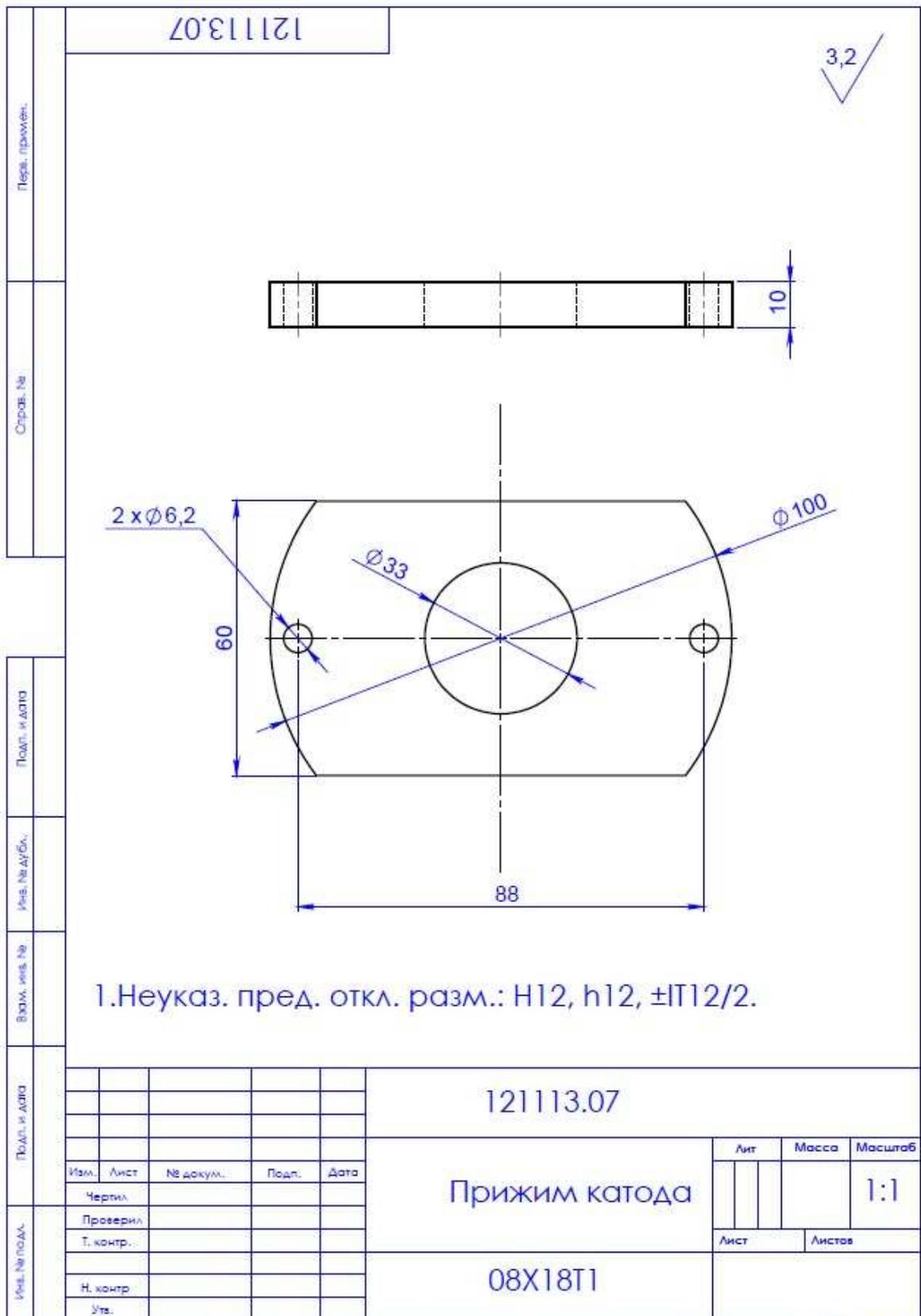
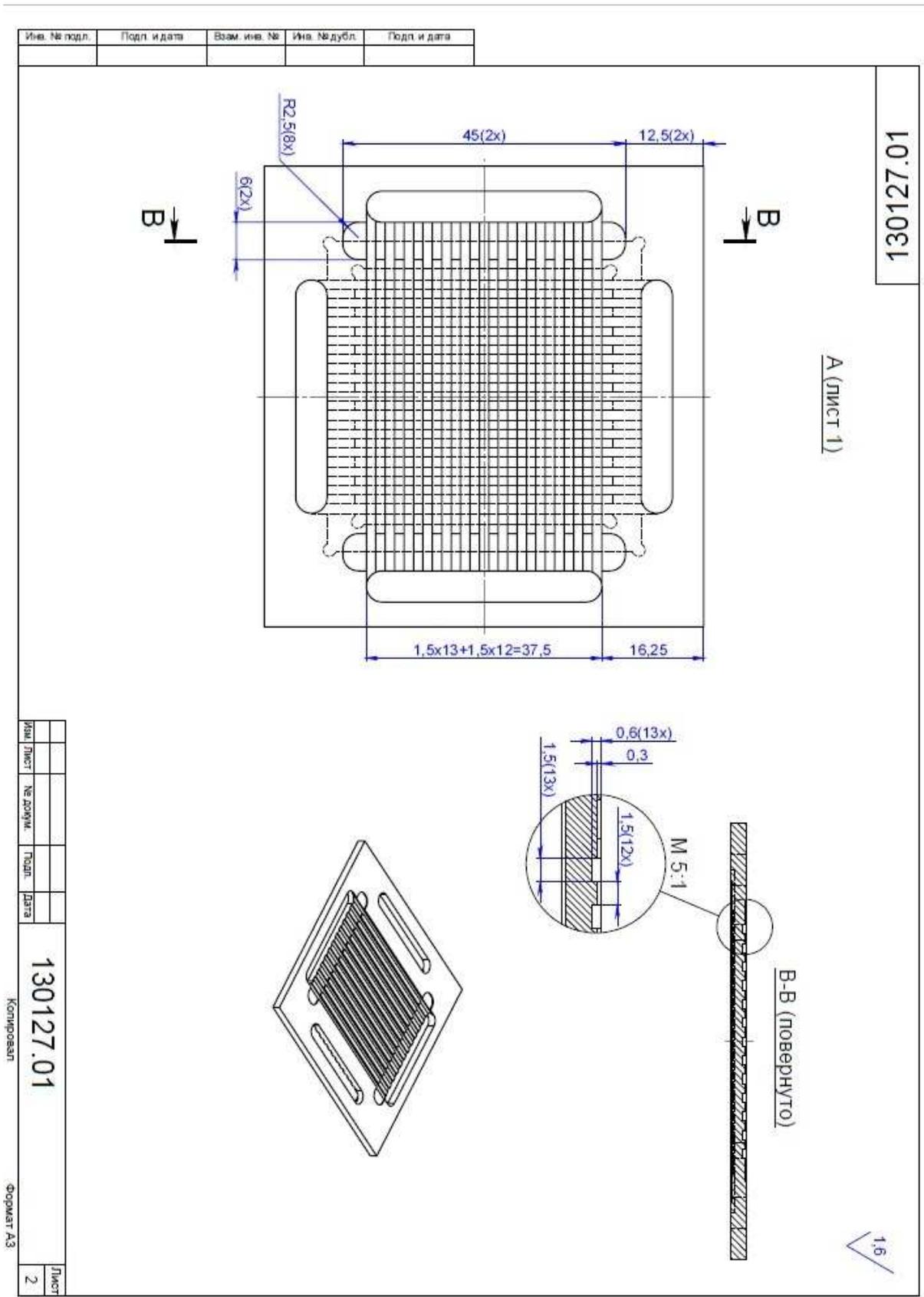


Рис. 6.3: Прижим образца



Формат А4

Рис. 6.4: Прижим катодной части хаузинга



130127.01

Копировал

Формат А3

Рис. 6.6: Катодная сторона биполярной пластины

Благодарности

Автор выражает благодарность Сергею Ивановичу Бредихину за неоценимый вклад в выполнение данной работы. Безусловно, работа не могла бы быть выполнена без условий и приборной базы, созданных в лаборатории под его руководством. Сергей Иванович задавал общее направление и корректировал ход исследований, принимал непосредственное участие в обсуждении результатов и их интерпретации.

Данная работа не была бы выполнена без участия Ильи Николаевича Бурмистрова. Илья Николаевич принимал непосредственное участие во всех этапах выполнения работы: в выборе общего направления исследований, создании элементной базы батареи ТОТЭ (как мембранно-электродных блоков, так и биполярных токовых коллекторов), исследовании электрохимических характеристик ТОТЭ анод-поддерживающей конструкции и обсуждении результатов. Благодаря существенному вкладу Ильи Николаевича общее направление исследований может быть сохранено и в кандидатской диссертации.

Помимо этого автор выражает благодарность коллективу лаборатории ЛСДС, без которого выполнить работу было также невозможно. Особенно хотелось бы поблагодарить Алексея Игоревича Иванова за синтез исходных соединений, Евгения Васильевича Коровкина за непосредственное участие в создании измерительных стендов, Эгиля Дмитриевича Шу за разработку электронной составляющей исследовательских стендов, Юрия Сергеевича Федотова и Екатерину Станиславовну Малышеву за расчет параметров протекания газов в биполярных токовых коллекторах, Наталью Владимировну Ледуховскую за обработку биполярных пластин защитными покрытиями, Данилу Викторовича Матвеева и Евгению Юрьевну Постнову за проведение исследований электродных слоев методом сканирующей электронной микроскопии, коллектив ЗАО «НЭВЗ-Керамикс» за изготовление пластин анионного проводника, Андрея Дмитриевича Сокортова за помощь в оформлении конструкторской документации.