

ФОРМИРОВАНИЕ АНОДНОГО СЛОЯ NiO/YSZ ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ

Ковальчук А. Н.¹, Бордулева А. О.¹, Ионов И. В.²

Научный руководитель: Соловьев А. А, к. т. н., доцент

¹Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

²Институт сильноточной электроники СО РАН, 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/3

E-mail: kovalyuchka@gmail.com

Среди обширного семейства топливных элементов следует выделить твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), основанные на кислород-проводящих твердых электролитах, которые имеют высокий КПД (до 60%) и могут использовать в качестве топлива не только чистый водород, но и различные углеводороды. Основными конструкционными составляющими в являются пористые электроды (анод и катод) и расположенный между ними твердый газоплотный электролит ($ZrO_2:Y_2O_3(YSZ)$) [1].

Анализ литературы и экспериментальных данных показывает, что в качестве анода наиболее эффективно использовать так называемый «кермет», представляющий собой композит на основе Ni (или NiO) и YSZ [1-4].

При изготовления ТОТЭ анодный слой должен соответствовать ряду условий:

- контакт между никелевыми частицами должен быть достаточно хорошим, иначе электрохимическая реакция будет ограничена только поверхностью и, ток будет течь только по ионным путям сквозь пористый слой YSZ, что вызовет большие омические потери;

- плотный контакт между частицами YSZ является очень важным фактором, потому что толщина слоя, в котором распределяются электрохимические активные места, определяется отношением омического сопротивления ионного переноса и поляризационного сопротивления на Ni – YSZ контакте;

- тесный контакт между никелем и YSZ также необходим для долговременной стабильности материала, так как при наличии пустого места вокруг никелевых частиц, они начинают спекаться. Чтобы этого избежать, пространство между ними должно быть равномерно заполнено YSZ. Однако определенное количество пор все же должно оставаться для облегчения транспорта реагирующих и образующихся газов, так как низкие значения коэффициентов диффузии газов влияют на работоспособность всего элемента [1].

Целью работы было формирование анода из NiO/YSZ пасты на пористых интерметаллидных подложках. Подложки изготавливались методом спекания в вакуумной печи заготовок, спрессованных из порошка химического состава Ni₃Al (90 об.%) + NiAl (10 об. %), фракционного состава 40-100 мкм, полученного методом СВС. Состав подложек выбран таким образом, что бы при спекании на них NiO/YSZ пасты в вакууме

при температурах до 1250 °С не происходило усадки подложек. Анодная паста наносилась на подложку методом трафаретной печати, после чего спекалась.

Обычно анодную пасту спекают в воздушной атмосфере при температурах 1200-1400 °С, что позволяет избежать агломерации никелевых частиц, возникающей из-за восстановления NiO до Ni. Металлическая подложка в воздушной атмосфере окислится. Поэтому решено спекать анодную пасту в вакууме и в инертной атмосфере аргона.

Для спекания анодной пасты в вакууме по диаграмме диссоциации веществ [2] было определено остаточное давление, при котором не происходит восстановления NiO. Согласно диаграмме при 1200 °С давление диссоциации NiO составляет $3 \cdot 10^{-3}$ Па. Так как в воздухе содержится 20% кислорода, то согласно закону о суммарном давлении смеси газов (закон Дальтона) парциальное давление для O₂ при суммарном давлении 1.3 Па будет равно 0.266 Па. Это почти в 100 раз выше давления диссоциации NiO.

Для спекания были выбраны следующие режимы:

1. спекание в вакууме при остаточном давлении $1.3 \cdot 10^{-3}$ Па и максимальной температуре нагрева 1250 °С,

2. спекание в вакууме при остаточном давлении 1.3 Па и максимальной температуре нагрева 1190 °С,

3. спекание в атмосфере аргона при максимальной температуре нагрева 1250 °С.

После спекания на поверхности и в объеме анода не должно быть дефектов. Для изучения морфологии поверхности анодов использовался растровый электронный микроскоп Hitachi TM-3000. Рентгенофазовый анализ анодов проводился на рентгеновском дифрактометре.

На рисунках 1 и 2 приведены снимки поверхностей анодов спеченных в вакууме.

На Рис.1 видно, что на поверхности анода образовались агломераты Ni размером 1 – 5 мкм. Такая поверхность не подходит для формирования на ней электролита.

Поверхность анода на Рис.2 однородна, агломераты из Ni и другие дефекты отсутствуют. Несмотря на высокую скорость нагрева в 600 °С/ч, на поверхности отсутствуют трещины. Поверхность подходит для формирования на ней электролита.

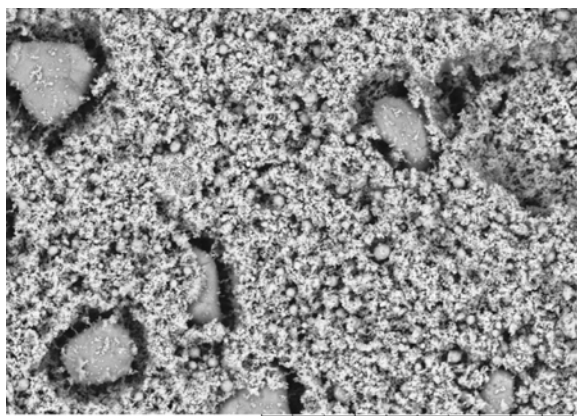


Рис. 1 – Снимок поверхности Ni/YSZ анода, запеченного в вакууме при остаточном давлении $1.3 \cdot 10^{-3}$ Па и максимальной температуре нагрева 1250 °С.

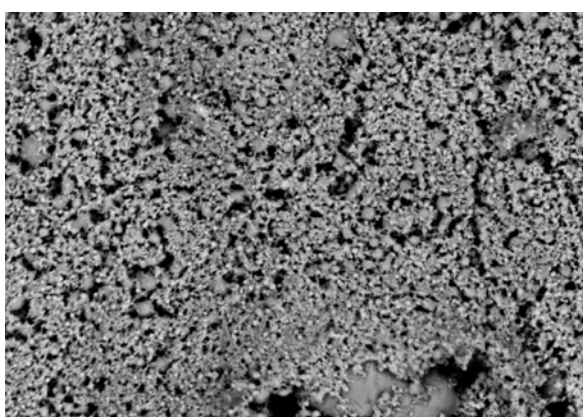


Рис. 2 – Снимок поверхности Ni/YSZ анода, запеченного в вакууме при остаточном давлении 1.3 Па и максимальной температуре нагрева 1190 °С.

На рисунке 3 приведен снимок поверхности анода запеченного в Ar атмосфере.

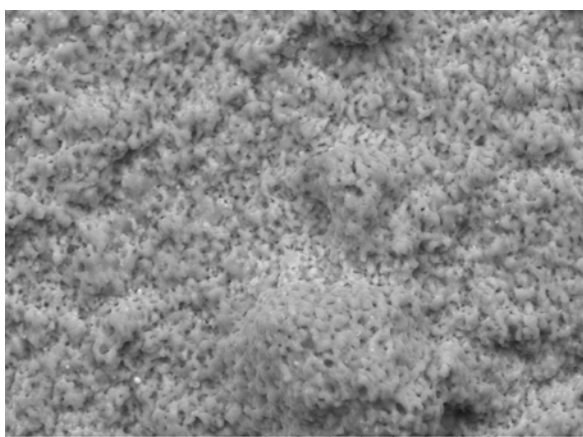


Рис. 3 – Снимок поверхности Ni/YSZ анода, запеченного в атмосфере аргона при максимальной температуре нагрева 1250 °С.

На рисунке 4 приведены рентгенограммы анодов спеченных в вакууме. В аноде, спеченном в режиме 1, присутствует Ni_4Zr и Ni_4Zr_4O . Их влияние на характеристики анода не изучено. При

спекании в режиме 2 анод имеет требуемый фазовый состав, т.е. состоит из Ni и YSZ.

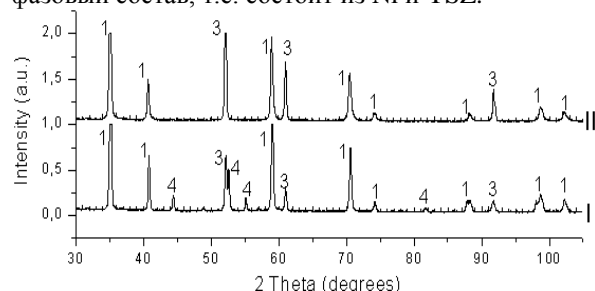


Рис. 4 – Рентгенограммы анодов (1 – YSZ, 3 – Ni, 4- Ni_4Zr и Ni_4ZrO), 1– запеченного в вакууме при остаточном давлении $1.3 \cdot 10^{-3}$ Па и максимальной температуре нагрева 1250 °С, II - запеченного в вакууме при остаточном давлении 1.3 Па и максимальной температуре нагрева 1190 °С.

Правильный выбор остаточного давления, при спекании анодной пасты в вакууме, позволяет предотвратить агломерацию Ni частиц и получить анод без дефектов на поверхности. При процессе спекания важна не только максимальная температура нагрева, но и скорость нагрева влияет на формирование анодного слоя. Чем меньше скорость нагрева, тем однороднее структура анодного слоя, компоненты испаряются последовательно при разных температурах. В дальнейшем планируется отработать еще несколько методик формирования анодного слоя для ТОТЭ на Ni-Al основа и изготовить ячейку ТОТЭ. Результаты исследований данной работы свидетельствуют о перспективности методов формирования NiO/YSZ пасты на пористых интерметаллидных подложках.

Список литературы

1. Ho-Sung Noh, z, y Jong-Sung Park, z Ji-Won Son, w, z Heon Lee, y Jong-Ho Lee, z and Hae-Weon Lee «Physical and Microstructural Properties of NiO- and Ni-YSZ Composite Thin Films Fabricated by Pulsed-Laser Deposition at $T < 700^\circ\text{C}$ »// Journal of the American Ceramic Society—Noh et al. Vol. 92, No. 12. p.3059-3064.
2. A. A. Shchepetkin and G. I. Chufarov, Zh. Neorg. Khim., 17 [6] 1533-1537 (1972); Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.), 17 [6] 792-794 (1972)
3. И.С.Бредихин. Оптимизация структуры и состава композиционного Ni/YSZ анода для твердооксидных топливных элементов. Электронный ресурс: http://physics.mipt.ru/science/conference/f_2h45oe/a_2h45qz/f_9guo-arpet8khwau.
4. André Weber and Ellen Ivers-Tiffée “Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications” Journal of Power Sources (2004).