

УДК 621.762

ДИFUЗІЙНІ ПРОЦЕСИ МІЖ БАР'ЄРНИМ КАТОДНИМ ШАРОМ І ЕЛЕКТРОЛІТОМ ТВЕРДООКСИДНОЇ ПАЛИВНОЇ КОМІРКИ

Л. М. УШКАЛОВ¹, Є. М. БРОДНІКОВСЬКИЙ¹, Н. О. ЛИСУНЕНКО¹,
М. М. БРИЧЕВСЬКИЙ¹, Б. Д. ВАСИЛІВ², О. Д. ВАСИЛЬЄВ¹

¹ Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ;

² Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Досліджено вплив відновного і окисного середовищ на взаємну дифузію хімічних елементів між бар'єрним (захисним) катодним шаром $(Ce, Gd)O_{2-\delta}$ і електролітом YSZ твердооксидної паливної комірки під час відпалу при 1400°C. За результатами аналізу розподілу хімічних елементів у відпалених зразках встановлено, що Ce та Gd під час відпалу у відновному середовищі інтенсивніше дифундують в електроліт, ніж Zr з електроліту до захисного шару. Порівняно з окисним середовищем (повітрям), у відновному (воденьвмісному) взаємна дифузія елементів Ce, Gd та Zr значно інтенсивніша, а глибина їх проникнення більша у 1,5–3 рази.

Ключові слова: наплення, напівкомірка, твердооксидна паливна комірка, мікроструктура, енергодисперсійний рентгенівський аналіз.

Твердооксидні паливні комірки (ТОПК) викликають значний інтерес не тільки в науковців, а й на практиці, оскільки характеризуються високим коефіцієнтом корисної дії, низьким рівнем шкідливих викидів у довкілля під час роботи та широким вибором речовин, які можна використати як паливо, і здатні конкурувати з існуючими потужностями з виробництва електроенергії, а також тепла [1]. Для успішного впровадження ТОПК у серійне виробництво необхідно знизити їх робочу температуру, що відкріє шлях до ширшого вибору матеріалів, наприклад, металевого з'єднувача та склоподібного ущільнювача, зменшить темпи деградації матеріалів, забезпечить швидший вихід до робочої температури та гарантуватиме тривалішу роботу батареї паливних комірок.

Щоб робоча температура ТОПК була нижча за 1000°C, потрібно зменшити загальний електричний опір комірки і розробити високоефективні електроди, оскільки послаблюється кінетика хімічних реакцій на катоді та аноді. Виявлено [2–4], що перспективним матеріалом для катода паливної комірки, який має експлуатуватися в області середніх (800°C) температур, є перовскит на основі кобальтиту лантану зі стронцієм $La(Sr)CoO_3$ (позначення LSC). Ця сполука ефективніша в області середніх температур, ніж широкоживаний манганит лантану зі стронцієм. Проте кобальтит лантану зі стронцієм може взаємодіяти з електролітом на основі допованого оксидом ітрію оксиду цирконію (позначення YSZ) і формувати на межі електроліт–катод сполуки $La_2Zr_2O_7$ чи $SrZrO_3$ з дуже низькою електропровідністю, що негативно впливає на загальну ефективність комірки. Цього можна уникнути нанесенням захисного шару між електролітом і катодом. Як матеріал для нього можна використати стабілізований гадолінієм оксид церію $(Ce, Gd)O_{2-\delta}$ (позначення CGO), який в області середніх температур хімічно інертний до електроліту на основі оксиду цирконію і катода на основі кобальтиту лантану. Він також має близький до матеріалів електроліту і катода коефіцієнт

термічного розширення та порівняно високу іонну провідність в області середніх температур. Слід зауважити, що протидифузійний шар із цієї сполуки повинен бути настільки щільним, щоб забезпечити максимальну ефективність і високу провідність. Для цього, як правило, застосовують підвищені температури спікання, що може призвести до формування твердих розчинів між стабілізованими оксидами цирконію та церію з меншою електронною провідністю, ніж вихідні сполуки [5].

Нижче досліджено взаємну дифузію хімічних елементів між бар'єрним (захисним) катодним шаром $(\text{Ce, Gd})\text{O}_{2-\delta}$ і електролітом YSZ ТОПК під час відпалу при 1400°C у відновному та окисному середовищах.

Матеріали та методи дослідження. Використали плоскі напівкомірки, виготовлені у Forschungszentrum Jülich – Дослідному центрі Юліх у Німеччині. Вони містили анод YSZ–NiO (оксид цирконію, стабілізований 8 mol.% Y_2O_3 , з додатком 50 wt.% NiO) завтовшки 1 mm із нанесеним шаром електроліту YSZ (оксид цирконію, стабілізований 8 mol.% Y_2O_3) завтовшки 10...12 μm .

Для визначення чіткої межі між електролітом та захисним катодним шаром застосовували метод маркування поверхні [6]: у вакуумній камері на поверхню електроліту напили тонкий шар (біля 100 nm) платини (рис. 1a). Далі напівкомірки відпалювали в муфельній печі при 1000°C упродовж 2 h. Платина на поверхні електроліту після відпалу розподілена невеличкими острівцями і не формує суцільної плівки (рис. 1b), а отже, не перешкоджає дифузійним процесам між електролітом і захисним шаром.

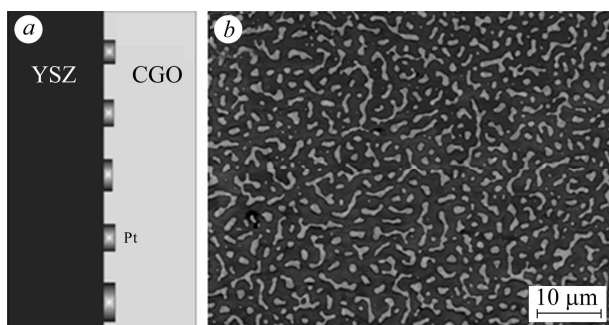


Рис. 1. Схема розташування частинок маркера з платини між електролітом YSZ і захисним катодним шаром CGO (a) та їх морфологія на поверхні електроліту (b) (частинки платини світлого кольору).

Fig. 1. A chart of platinum marker particles location between the YSZ electrolyte and CGO barrier cathode layer (a) and particles morphology on the electrolyte surface (b) (platinum particles are of light colour).

Пастоподібну масу для формування захисного катодного шару виготовляли з комерційного порошку $(\text{Ce, Gd})\text{O}_{2-\delta}$ фірми Treibacher (Австрія). Вихідний порошок у суміші етилового спирту розмелювали в барабанному млині впродовж 24 h і висушували спиртову суспензію порошку в повітрі. Потім порошок розтирали в агатовій ступці й виготовляли пасту, додаючи терпенеол і етилцелюлозу в певній пропорції. Наносили її на електроліт методом трафаретного друку.

Щоб уникнути можливого деформування під час високотемпературної обробки в окисному чи відновному середовищах, частину напівкомірок розрізали на зразки розміром 10×10 mm. Частину цілих напівкомірок і зразків із них відпалювали у повітрі (окисне середовище), а частину – в суміші $\text{Ar}-30 \text{ vol.}\% \text{H}_2$ (відновне) при 1400°C упродовж 10; 20; 50 та 100 h.

Поверхні перерізу зразків після відпалу полірували, використовуючи стандартні алмазні пасти. Мікроструктуру та розподіл хімічних елементів у зоні контакту електроліту й захисного катодного шару аналізували за допомогою сканівного електронного мікроскопа Zeiss Ultra 55 з установкою енергодисперсійного рентгенівського аналізу (EDS).

Результати та обговорення. Високотемпературний відпал напівкомірок за всіма вибраними режимами змінив їх форму. Показово, що атмосфера відпалу вплинула на ступінь їх деформації. Зокрема, тривалий відпал (упродовж 50 h) напівкомірки при 1400°C у суміші Ar–30 vol.% H₂ (відновне середовище) викликав значне деформування, коли пластина набула форми трубки. За такий же час напівкомірка, відпалена у повітрі, стала лише дещо випуклою. На відміну від цілих напівкомірок, форма зразків змінилася несуттєво, що дало можливість обмежити вплив залишкових напружень на їх цілісність.

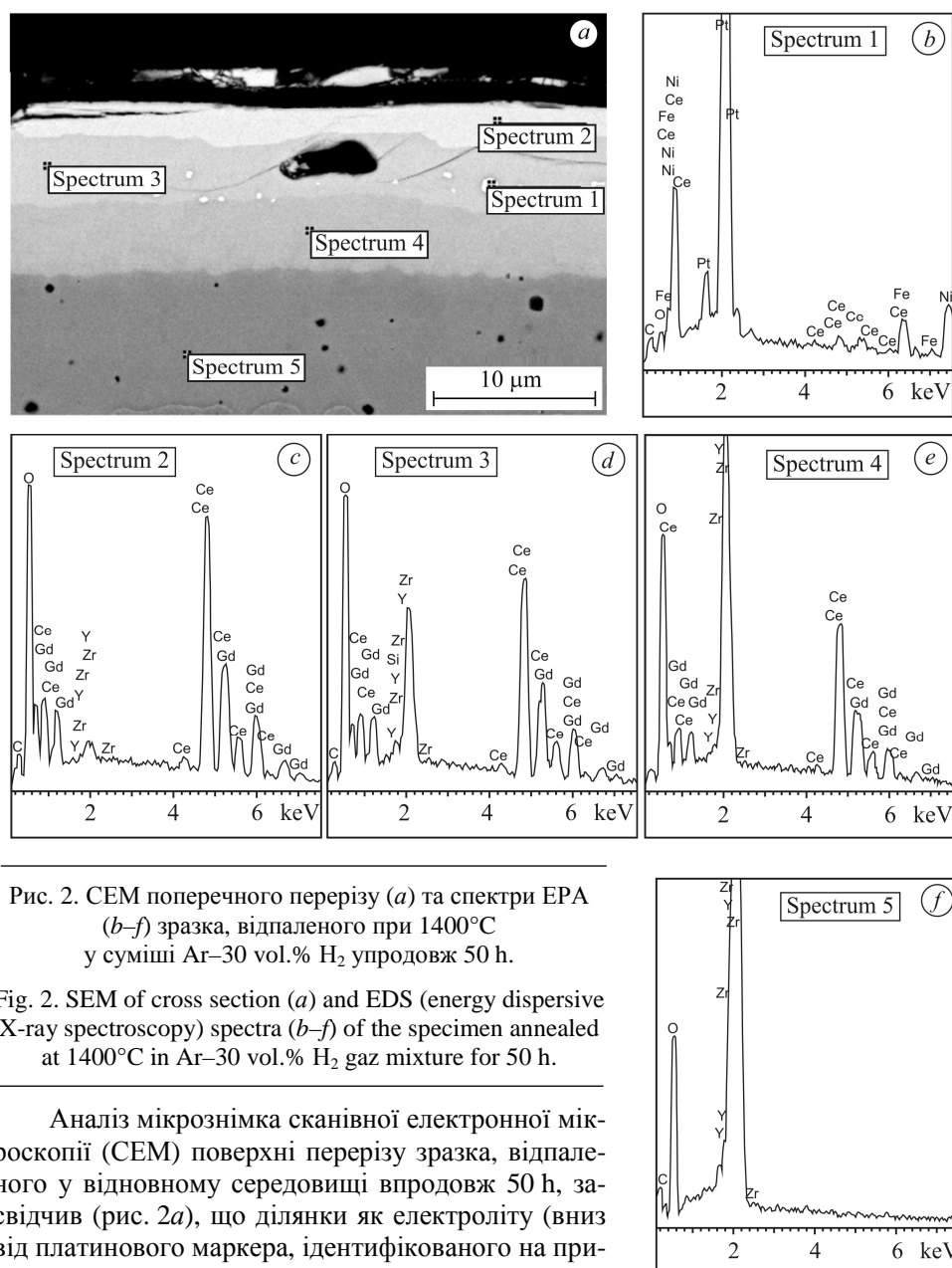


Рис. 2. СЕМ поперечного перерізу (а) та спектри ЕРА (b–f) зразка, відпаленого при 1400°C у суміші Ar–30 vol.% H₂ упродовж 50 h.

Fig. 2. SEM of cross section (a) and EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy) spectra (b–f) of the specimen annealed at 1400°C in Ar–30 vol.% H₂ gas mixture for 50 h.

Аналіз мікрознімка сканівної електронної мікроскопії (SEM) поверхні перерізу зразка, відпаленого у відновному середовищі впродовж 50 h, засвідчив (рис. 2a), що ділянки як електроліту (вниз від платинового маркера, ідентифікованого на прикладі спектра 1, див. рис. 2b), так і захисного шару (вгору від маркера) мають різні відтінки, що вказує на різний їх хімічний склад. Енергодисперсійний рентгенівський аналіз різних точок у поперечному до лінії розмежування електроліту та захисного шару напрямку виявив (див. рис. 2a, згори донизу), що у верхній частині першого шару переважають (рис. 2c) церій,

гадоліній і кисень, що узгоджується з хімічним складом захисного шару на основі стабілізованого гадолінієм оксиду церію. Проте в спектрі з точки в нижній частині цього ж шару, що має темніше проти верхньої забарвлення, вже присутні піки ітрію та цирконію (рис. 2d). У той же час спектр із точки нижче маркерної лінії (біля електроліту) містить піки церію та гадолінію (рис. 2e). Спектр, знятий у найтемнішій частині електролітного шару (рис. 2f), має піки елементів, які відповідають хімічному складу електроліту, зокрема цирконію, ітрію та кисню.

Чіткішу картину про глибину взаємної дифузії хімічних елементів електроліту та захисного шару поблизу зони їхнього контакту за високотемпературного (1400°C) відпалу можна отримати за кривими розподілу хімічних елементів (інтенсивності їх спектрів) уздовж лінії, яка є нормаллю до лінії розмежування електроліту та захисного катодного шару. Положення цих кривих залежно від тривалості відпалу характеризує зміну інтенсивності дифузії різних хімічних елементів.

Під час відпалу у відновному середовищі (рис. 3) найінтенсивніше дифундують до електроліту складники захисного катодного шару Ce та Gd. Відносна інтенсивність спектрів цих елементів (I) в електролітному шарі лише дещо нижча, ніж у захисному катодному. Глибина їх дифузії досягає кількох мікрометрів і не має чіткої залежності від тривалості відпалу. Одночасно спостерігаємо ознаки дифузії Zr з електроліту до захисного шару, однак, меншої інтенсивності й на меншу глибину. Відносна інтенсивність спектрів Zr у захисному шарі (I) втричі менша, ніж у електролітному. Глибина дифузії Zr з електроліту до захисного шару менша за 1 μm та, як і для Ce та Gd, не має чіткої залежності від тривалості відпалу.

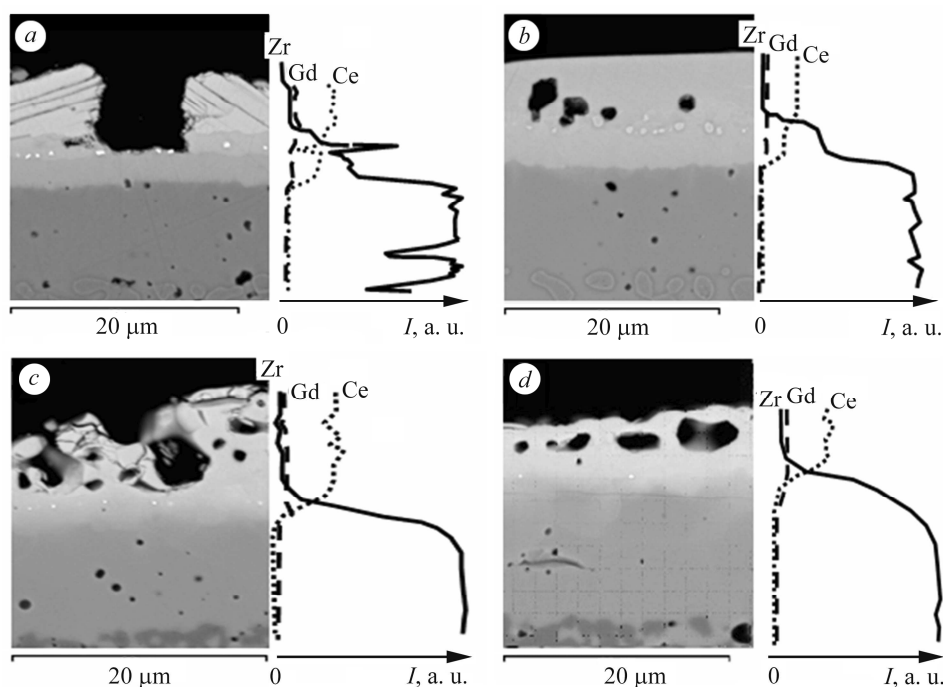


Рис. 3. SEM поперечного перерізу і криві інтенсивності спектрів хімічних елементів Ce, Gd і Zr (I) в електроліті (нижня частина знімка) та захисному катодному шарі (верхня) зразків, відпалених при 1400°C у суміші Ar–30 vol.% H₂ (a, b) та повітрі (c, d) упродовж 10 (a, c) і 100 h (b, d).

Fig. 3. SEM of cross section and EDS intensity spectra of Ce, Gd and Zr (I) for the electrolyte (bottom picture) and barrier cathode layer (top picture) of the specimens annealed at 1400°C in Ar–30 vol.% H₂ gaz mixture (a, b) and in air (c, d) for 10 (a, c) and 100 h (b, d).

Після відпалу зразка в повітрі впродовж 50 h різниця в розподілі хімічних елементів в зоні контакту електроліту та захисного шару виражена слабше, ніж у відпаленому за цього режиму у відновному середовищі, на що вказує однорідніший колір шарів (рис. 4a). Межу контакту цих шарів тут також визначали за розміщенням платинового маркера, ідентифікованого на прикладі спектра 1 (рис. 4b). Набір спектрів, отриманих із верхньої частини захисного шару (рис. 4d) та нижньої частини електроліту (рис. 4c), відповідає набору хімічних елементів, з яких складаються ці шари. Проте на мікрознімку СЕМ (рис. 4a) нижче маркера з частинок платини (нижче рівня спектра 1), тобто у верхній частині електроліту, присутні світліші ділянки (спектр 4). Це може свідчити, що впродовж відпалу в повітрі деякі елементи в дуже малій кількості з захисного шару дифундували до електроліту (рис. 4e).

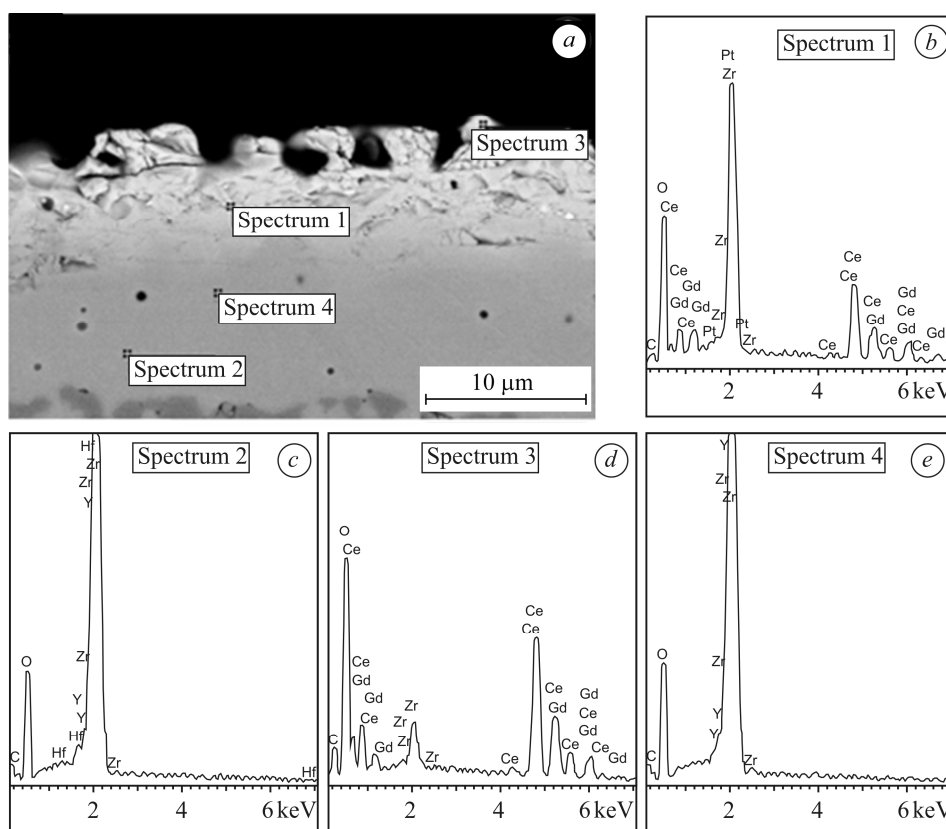


Рис. 4. СЕМ поперечного перерізу (a) та спектри ЕРА (b–e) зразка, відпаленого при 1400°C у повітрі впродовж 50 h.

Fig. 4. SEM of cross section (a) and EDS spectra (b–e) of the specimen annealed at 1400°C in air for 50 h.

За кривими розподілу хімічних елементів у зразках, відпалених у повітрі впродовж 10 та 100 h (рис. 3c, d), встановлено, що порівняно з відновним середовищем в окисному взаємна дифузія хімічних елементів електроліту та захисного шару виражена слабше. Зокрема, криві інтенсивності спектрів Zr стрімко спадають у місці розташування маркерів лінії розмежування електроліту та захисного шару (рис. 3c, d). Це свідчить про низьку концентрацію цирконію в нижній частині захисного катодного шару. За кривими інтенсивності спектрів хімічних елементів виявили, що середня глибина дифузії Zr у захисний шар декілька сотень

нанометрів. Подібно дифундують складники захисного катодного шару Ce та Gd. Незалежно від тривалості відпалу глибина їх проникнення в електроліт біля 0,7 μm .

На підставі SEM досліджень зразка, відпаленого при 1400°C у суміші Ar–30 vol.% H₂ впродовж 50 h (рис. 3 і рис. 5), встановлено, що в електроліті на глибині, де дифузія Ce і Gd із захисного катодного шару максимальна, виникають поздовжні тріщини. Вірогідно, електролітний шар розтріскується через механічні напруження, зумовлені втіленням порівняно великої кількості атомів Ce та Gd у кристалічну ґратку стабілізованого оксидом ітрію оксиду цирконію.

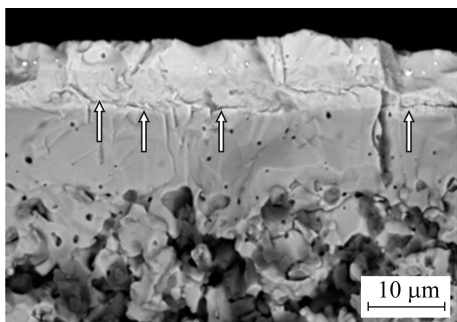


Рис. 5. SEM поверхні зламу зразка, відпаленого при 1400°C в суміші Ar–30 vol.% H₂ впродовж 50 h. Стрілками вказано мікротріщини на глибині максимальної дифузії елементів Ce та Gd.

Fig. 5. SEM microfractograph of the specimen annealed at 1400°C in Ar–30 vol.% H₂ gas mixture for 50 h. The arrows indicate microcracks at a depth of maximum diffusion of Ce and Gd.

Найімовірніше, що різна інтенсивність піків ЕРА хімічних елементів-складників електроліту та захисного катодного шару обумовлена неоднаковою стабільністю їх валентного стану залежно від атмосфери відпалу й виразніше проявляється у відновному середовищі [7]. Однак за реальних умов роботи ТОПК захисний катодний шар контактує з окисним середовищем. Лише за пошкодження електроліту під час експлуатації (утворення в ньому поперечних тріщин) атоми воденьвмісного паливного газу (відновне середовище) взаємодіятимуть із захисним катодним шаром і викликатимуть дифузію його хімічних елементів в електроліт, що пришвидшить деградацію комірки.

ВИСНОВКИ

Тривалий відпал (до 100 h) плоских керамічних напівкомірок із нанесеним на електроліт YSZ захисним катодним шаром на основі стабілізованого гадолінієм оксиду церію (Ce, Gd)O_{2- δ} при 1400°C призводить до їх деформування зі змінною геометричної форми на випуклу (в окисному середовищі) та трубчасту (у відновному). Встановлено, що Ce та Gd як складники захисного катодного шару під час відпалу при 1400°C у відновному середовищі Ar–30 vol.% H₂ інтенсивніше дифундують в електроліт YSZ, ніж Zr з електроліту до захисного шару. В електроліті на глибині, де дифузія Ce та Gd максимальна, виникають поздовжні тріщини через механічні напруження, зумовлені втіленням порівняно великої кількості атомів цих елементів у кристалічну ґратку стабілізованого оксидом ітрію оксиду цирконію. Водень сприяє дифузії складників напівкомірок, оскільки порівняно з окисним середовищем (повітрям) у відновному (воденьвмісному) взаємна дифузія елементів Ce, Gd та Zr значно інтенсивніша, а глибина їх проникнення більша у 1,5–3 рази.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние восстановительной и окислительной сред на взаимную диффузию химических элементов между барьерным (защитным) катодным слоем (Ce, Gd)O_{2- δ} и электролитом YSZ твердооксидной топливной ячейки во время отжига при 1400°C. На основании анализа распределения химических элементов в отожженных образцах установлено, что Ce и Gd при отжиге в восстановительной среде более интенсивно

диффундируют в электролит, чем Zr из электролита в защитный слой. По сравнению с окислительной средой (воздухом), в восстановительной (водородсодержащей) взаимная диффузия элементов Ce, Gd и Zr более интенсивная, а глубина их проникновения больше в 1,5–3 раза.

SUMMARY. The influence of reducing and oxidizing media on mutual diffusion of chemical elements between (Ce, Gd)O_{2-δ} barrier (protective) cathode layer and YSZ electrolyte of a solid oxide fuel cell during annealing at a temperature of 1400°C was investigated. Using the energy dispersive X-ray spectroscopy of the annealed specimens it was established that during annealing in reducing medium, Ce and Gd were diffusing into the electrolyte more intensively than Zr from the electrolyte into the protective layer. Mutual diffusion of Ce, Gd, and Zr was more intensive in reducing (hydrogenous) medium and their penetration depth was 1.5–3 times higher as compared with the oxidizing one (air).

Автори вдячні фонду DAAD (Deutscher Akademischer Austauschdienst) за фінансову підтримку для виконання цієї роботи в Дослідному центрі Юліх (Forschungszentrum Jülich) у Німеччині.

1. *Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells. Part I. Variation of composition* / A. Mai, V. Haanappel, S. Uhlenbruck, F. Tietz, D. Stoeber // *Solid State Ionics*. – 2005. – **176**. – P. 1341–1350.
2. *Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells. Part II. Influence of the CGO interlayer* / A. Mai, V. Haanappel, F. Tietz, D. Stoeber // *Solid State Ionics*. – 2006. – **177**. – P. 2103–2107.
3. *Performance of LSCF cathodes in cell tests* / F. Tietz, V. Haanappel, A. Mai, J. Mertens, D. Stoeber // *J. Power Sources*. – 2006. – **156**. – P. 20–22.
4. *Zhou X.-D., Scarfino B., and Anderson H. U. Electrical conductivity and stability of Gd-doped ceria / Y-doped zirconia ceramics and thin films* // *Solid State Ionics*. – 2004. – **175**. – P. 19–22.
5. *Mitsuyasu H., Nonaka Y., and Eguchi K. Analysis of solid state reaction at the interface of yttria-doped ceria/yttria-stabilized zirconia* // *Solid State Ionics*. – 1998. – **113–115**. – P. 279–284.
6. *Thermodynamic and kinetic considerations on degradations in solid oxide fuel cell cathodes* / H. Yokokawa, N. Sakai, T. Horita, K. Yamai, M. E. Brito, H. Kishimoto // *J. of Alloys and Compounds*. – 2008. – **452**, № 1. – P. 41–47.
7. *Kawada T. and Mizusaki J. Current electrolytes and catalyst* / Eds. W. Vielstich, A. Lamm, and H. A. Gasteiger // *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications*. – Chichester: J. Wiley and Sons, 2003. – P. 987–1001.

Одержано 24.03.2015