

УДК 544.653.3+546.05

DOI: 10.15372/ChUR2019133

## Микротрубчатые твердооксидные топливные элементы: разработка и испытания

А. С. БАГИШЕВ<sup>1,2</sup>, Н. В. НИФТАЛИЕВА<sup>1,2</sup>, И. В. КОВАЛЕВ<sup>1,3</sup>, Б. В. ВОЛОШИН<sup>1,2</sup>, М. П. ПОПОВ<sup>1</sup>, Н. В. ЛЫСКОВ<sup>4</sup>,  
Е. А. ЛЕВЧЕНКО<sup>4</sup>, И. А. ГВОЗДКОВ<sup>4</sup>, В. В. СИНИЦЫН<sup>4</sup>, А. В. СИВАК<sup>4</sup>, А. П. НЕМУДРЫЙ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,  
Новосибирск (Россия)

E-mail: popov@solid.nsc.ru

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет,  
Новосибирск (Россия)

<sup>3</sup>Новосибирский государственный технический университет,  
Новосибирск (Россия)

<sup>4</sup>НИЦ “ТОПАЗ”,  
Москва (Россия)

### Аннотация

Представлены литературные данные по твердооксидным топливным элементам (ТОТЭ), а также результаты разработки и испытания микротрубчатых (МТ) ТОТЭ. Описана процедура изготовления МТ ТОТЭ методом фазовой инверсии, изучены их характеристики. Приведена измерительная ячейка, позволяющая определить вольт-амперную характеристику МТ ТОТЭ. Выявлены дальнейшие пути увеличения мощности МТ ТОТЭ.

**Ключевые слова:** МТ ТОТЭ, катод, перовскиты, кислородный обмен

### ВВЕДЕНИЕ

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), способные с высокой эффективностью конвертировать химическую энергию органического топлива непосредственно в электрическую, особенно актуальны для России, поскольку две трети ее территории (Дальний Восток, Сибирь и Арктика) малоприспособлены для сетевой генерации.

Твердооксидные топливные элементы можно условно разделить на *трубчатые* и *планарные*, обладающие своими преимуществами, непосредственно связанными с областью применения:

– *планарные* конструкции отличаются наиболее высокой механической прочностью и соединяются в стеки, что позволяет создавать высокопроизводительные стационарные установки. Время запуска таких установок достигает нескольких суток;

– *трубчатые* конструкции характеризуются более быстрым временем запуска. Вследствие геометрических особенностей трубчатой формы их производительность напрямую зависит от диаметра элемента: чем он меньше, тем больше удельная мощность элемента.

В результате исследований ТОТЭ с 1990-х годов получены малоразмерные трубчатые пористые электроды с тонким электролитом (внешний диаметр 1–3 мм, толщина электролита 5–15 мкм). Малые размеры способствуют понижению омического сопротивления элемента и, следовательно, увеличению удельной мощности. Такую конструкцию ТОТЭ называют *микротрубчатой* (МТ) [1–4], и она имеет ряд особенностей:

– маленький диаметр элемента, что позволяет достигать рекордных значений удельной мощности на единицу массы и объема;

- высокая пористость поддерживающей матрицы, что обеспечивает устойчивость к термостратификации и короткое время выхода на рабочий режим при включении (менее 10 с для отдельного элемента и 20 мин для генератора);

- способность сохранять работоспособность при больших градиентах температуры вдоль элемента.

За последние два десятилетия зарубежные компании значительно продвинулись в области разработки электрохимических генераторов на основе МТ ТОТЭ. Можно отметить их достижения:

- организация риформинга топлива внутри трубчатых элементов (AtrexEnergy, Inc.);

- использование методов полимерной экструзии и увеличение удельной мощности до уровня требований беспилотной авиации (100 Вт/л) (АМІ);

- производство относительно мощных генераторов с энергоемкостью 850 (Вт · ч)/кг и временем выхода на номинальный режим 25 мин (Watt);

- производство модульных систем на основе МТ ТОТЭ, отличающихся высокой удельной мощностью (от 2 Вт/см<sup>3</sup>) при рабочих температурах 500–600 °С и высоких ресурсных показателях (до 40 000 ч) (TohoGasCo., Mitsubishi Heavy Industries и AIST [5, 6]).

Вышеперечисленные результаты в основном были получены с использованием следующих материалов [7]:

- в качестве *твердого электролита* применяли тонкие слои стабилизированного диоксида циркония  $Y_xZr_{1-x}O_2$  (YSZ),  $Y_xSm_yZr_{1-x-y}O_2$  (YSmSZ),  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  (CSZ) и т. п.; либо стабилизированного диоксида церия  $Gd_xCe_{1-x}O_2$  (GDC),  $Sc_xCe_{1-x}O_2$  (SDC) и т. п.;

- в качестве *анодного материала* – кермет Ni/YSZ с открытой пористостью более 40 % по объему;

- в качестве *катодного материала* –  $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-z}$  (LSM) и  $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-z}$  (LSFC).

Анализ обзорных статей показывает, что 38 % публикаций по МТ ТОТЭ в 2003–2017 гг. принадлежат авторам из Японии, 23 % – из Америки и Канады и 24 % – из стран-членов ЕС [2–4]. На данный момент в России трубчатые ТОТЭ на основе YSZ, получаемые с помощью экструзии или шликерного литья, созданы в ИВТЭ УРО РАН (Екатеринбург). Получение МТ ТОТЭ с применением метода фазовой инверсии проводится нашей группой в сотрудничестве с АО «ГК “ИнЭнерджи”» (Москва) [8].

Стоит отметить, что разработка технологии изготовления МТ ТОТЭ является необходимым этапом при создании новых эффективных гене-

раторов тока для распределенной генерации и портативных потребителей (данная тематика является элементом сквозной технологии “Новые и мобильные источники энергии”). Изготовление МТ ТОТЭ, обладающих высокой удельной мощностью, прочностью и возможностью быстрого запуска, позволит вывести МТ ТОТЭ на рынок мобильных и портативных устройств, масштаб которого сложно переоценить (военная техника, транспорт, электроника и т. д.).

В работе представлена методика получения МТ анодных керметов, способы нанесения и образования слоев газоплотного электролита и пористого катода, а также измерены вольт-амперные характеристики полученных единичных МТ ТОТЭ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изготовление МТ анодных заготовок состава  $NiO/Y_{0.08}Zr_{0.92}O_{2-\delta}$  (NiO/YSZ) в стехиометрическом соотношении 60 : 40 (мас. %) проводили методом фазовой инверсии. Стехиометрическую смесь NiO (квалификация “х. ч.”) и электролита YSZ (квалификация “х. ч.”) смешивали с N-метилпирролидоном (квалификация “х. ч.”) (в качестве растворителя) и с полисульфоном (квалификация “х. ч.”) (в качестве полимера) в пропорциях 12 : 4 : 1 соответственно. Полимерную пасту экструдировали через фильеру в ванну с коагулянтном, где полимерная суспензия подвергалась разделению фаз. Полученные анодные заготовки прокаливали при 600 °С на воздухе в течение 2 ч для выгорания органического связующего, затем спекали при 1150 °С на воздухе в течение 6 ч.

Далее, методом погружения (dip-coating) последовательно наносили слои электролита YSZ (толщина слоя 10 мкм) и катода  $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_{3-\delta}$  (LSM, квалификация “х. ч.”) (толщина слоя 20 мкм). Температуры спекания электролита/ катода составляли 1400 : 1250 °С соответственно.

Определение фазового состава полученных соединений проводили на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия), используя энергодисперсионный детектор Sol-X (Bruker, Германия) и высокоскоростной детектор Lynx-Eye (Bruker, Германия). Съемку осуществляли в диапазоне 10–70° по 2θ с шагом 0.02°, время накопления сигнала 0.5 с. Фазовый состав определяли с помощью базы данных ICDD PDF-4+ (2011). Для уточнения структуры исследуемых соединений проводили полнопрофильный анализ по интегральным интенсивностям дифрак-

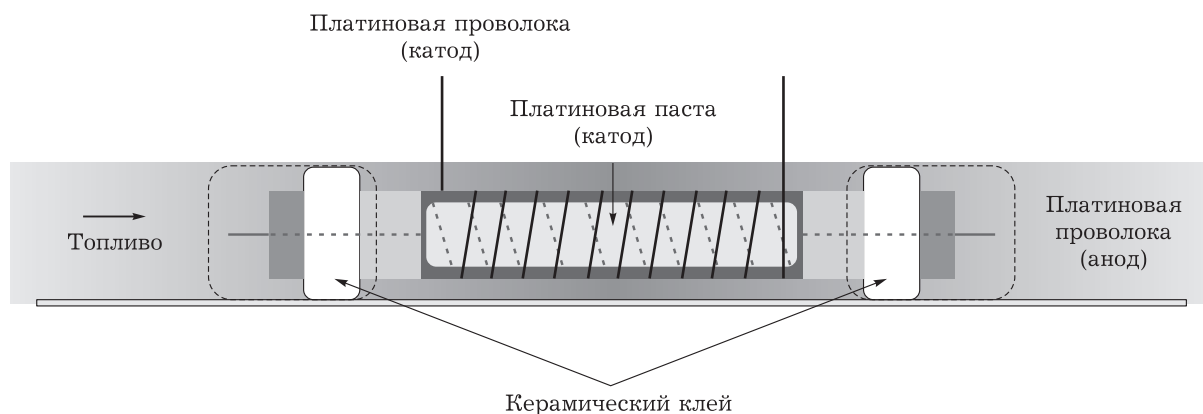


Рис. 1. Схема реактора для измерения вольт-амперной характеристики МТ ТОТЭ.

ционных пиков методом Ритвельда с помощью программы DIFFRAC plus TOPAS 4.2.

Для изучения морфологии и элементного анализа полученных составов использовали сканирующий электронный микроскоп Hitachi TM 1000 (Япония, ускоряющее напряжение 15 кВ, разрешающая способность 30 нм) с системой рентгеновского элементного анализа Swift ED-TM EDX (EDS).

Измерения вольт-амперной характеристики единичных МТ ТОТЭ выполнены в реакторе, представленном на рис. 1.

Коммутацию анода и катода ТОТЭ ячейки осуществляли при помощи платиновой проволоки (диаметр 0.3 мм). Для этого во внутреннюю часть трубки (анод) помещали спираль из одной такой проволоки, а на внешнюю часть трубки (катод) наматывали спираль из второй (шаг между витками 1.5–2 мм). Для улучшения контакта между намотанной проволокой и катодом места контакта покрывали платиновой пастой (Heraeus, Германия). Высокотемпературную герметизацию ячейки производили при помощи керамического клея. Затем ячейку сушили при 130 °С в течение 30 мин. Приготовленную таким образом ячейку далее помещали в безградиентную область печи и проводили восстановление анода при 550 °С в течение 2 ч в токе чистого

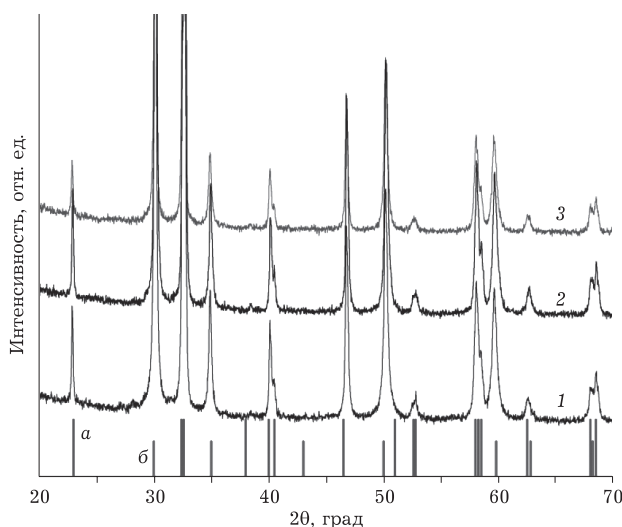


Рис. 2. Данные рентгенофазового анализа при  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 0.21\text{ атм}$ : 1 – исходная смесь; 2 – после 120 ч выдержки; 3 – после 340 ч выдержки. Фазы YSZ (а) и LSM (б) приведены в виде гистограммы.

водорода, который подавался внутрь ячейки. Окислителем служил воздух (скорость потока  $F = 80\text{ мл/мин}$ ). В качестве топлива использовали три типа газа: 1) аргон с 5 % содержанием водорода ( $\text{Ar}/\text{H}_2$ ); 2) чистый водород ( $\text{H}_2$ ); 3) смесь газов  $\text{Ar}/\text{H}_2$  и  $\text{H}_2$ . Исследования проводили при температурах  $T = 750\text{--}850\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

ТАБЛИЦА 1

Характеристика изготовленного единичного МТ ТОТЭ

Номер слоя	Компонент	Химический состав, мас. %	Толщина слоя, мкм
1	Анод	$\text{NiO}/\text{YSZ} = 60 : 40$	250–300
2	Анодный функциональный слой	$\text{NiO}/\text{YSZ} = 40 : 60$	10–15
3	Электролит	$\text{YSZ} = 100$	8–10
4	Катодный функциональный слой	$\text{LSM}/\text{YSZ} = 40 : 60$	10–12
5	Катод	$\text{LSM}/\text{YSZ} = 60 : 40$	10–15

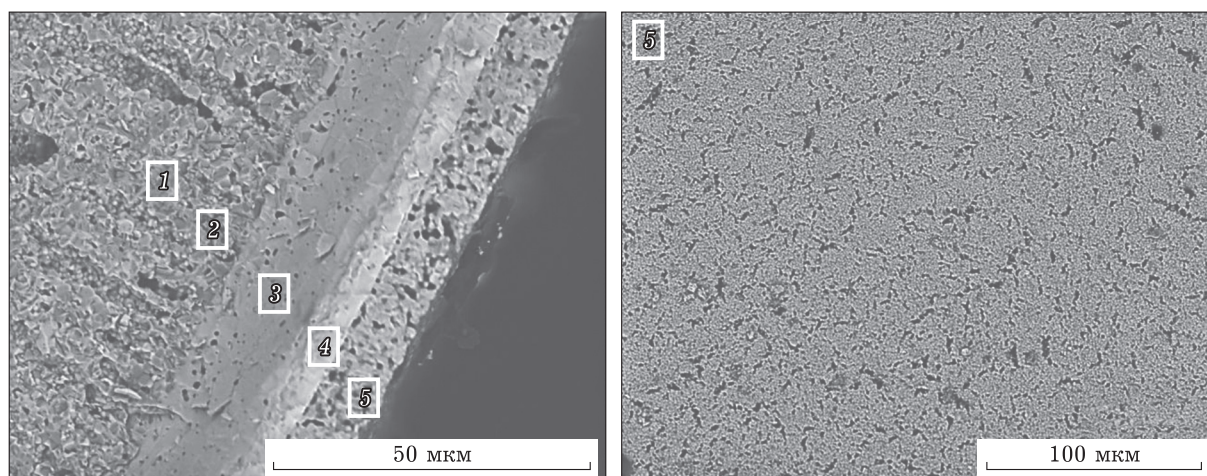


Рис. 3. Микроструктура МТ ТОТЭ: а – распределение слоев 1–5 по компонентам; б – пористость катодного слоя. Обозн. слоев см. табл. 1.

Размер ячейки: внутренний/наружный диаметр = 1 : 2 мм соответственно; общая длина 80 мм; длина катода 50 мм; активная площадь 3.1 см<sup>2</sup>. Потоки газов контролировали при помощи смесителя газов УФПГС-4 (СоЛО, Россия).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При разработке ТОТЭ важным фактором было отсутствие взаимодействия между электролитом и электродными материалами. Литературные данные по взаимодействию электролита YSZ и катода LSM противоречивы. Возможно, это связано с различной чистотой и морфологией образцов у каждого отдельно взятого исследователя. Для определения возможного взаимодейст-

вия катодного материала LSM с электролитом YSZ поставили *ex situ* эксперимент при рабочих условиях ТОТЭ ( $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , парциальное давление кислорода воздуха  $P_{\text{O}_2} = 0.21\text{ атм}$ ) в течение длительного времени (340 ч). В качестве образца использовали смесь YSZ/LSM = 50 : 50 (мас. %).

На рентгенограммах (рис. 2) новые рефлексы отсутствовали, смещения рефлексов исходных фаз также не наблюдалось. Это указывает на высокую химическую стабильность материалов YSZ и LSM. Таким образом, катодный материал LSM химически инертен по отношению к YSZ электролиту.

С учетом полученных данных был изготовлен единственный МТ ТОТЭ, характеристики которого приведены в табл. 1.

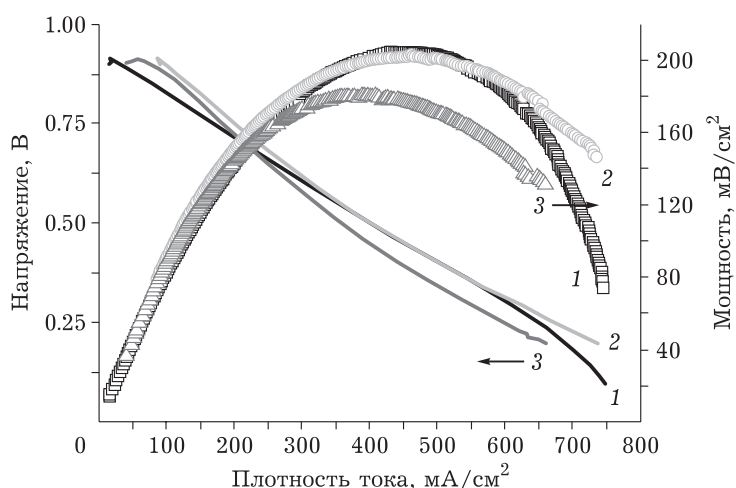


Рис. 4. Вольт-амперная характеристика единичного МТ ТОТЭ на основе электролита YSZ. Условия эксперимента:  $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ , топливо: 1 – Ar/H<sub>2</sub> ( $F = 80\text{ мл/мин}$ ); 2 – Ar/H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> ( $F = 40\text{ мл/мин}$ ); 3 – H<sub>2</sub> ( $F = 80\text{ мл/мин}$ ); окислитель – кислород воздуха ( $F = 80\text{ мл/мин}$ ).

На рис. 3, а показан срез МТ ТОТЭ, где виден газоплотный слой электролита, расположенный между пористыми электродами. Пористость катодного слоя отчетливо наблюдается на рис. 3, б. Следует отметить, что дополнительные слои между электролитом и электродами необходимы для выравнивания коэффициентов теплового расширения.

Измерения вольт-амперной характеристики единичного МТ ТОТЭ показали, что максимальная пиковая мощность составляет 200 мВт/см<sup>2</sup> и достигается при следующих условиях:  $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $F(\text{Ar}/\text{H}_2) = 40\text{ мл/мин}$ ,  $F(\text{H}_2) = 40\text{ мл/мин}$  (рис. 4). Как видно, напряжение разомкнутой цепи (OCV) ниже теоретического значения 1.1 В для МТ ТОТЭ с YSZ электролитом при использовании водорода в качестве топлива [9, 10], что свидетельствует о неидеальности электролитного слоя. Дальнейшее увеличение мощности ячейки связано, в первую очередь, с получением более плотных слоев электролита, снижением сопротивления электродных слоев, а также контактных сопротивлений между ними.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из *ex situ* эксперимента, методом рентгеновской дифракции показано, что между катодным материалом состава  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$  и электролитом состава  $\text{Y}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{2-\delta}$  не происходит химического взаимодействия как при совместном отжиге при 1250 °С, так и при длительном взаимодействии в рабочих условиях ТОТЭ в течение 340 ч. При помощи метода фа-

зовой инверсии изготовлены пористые анодные заготовки. Методом dip-coating получены слои газоплотного электролита и пористого катода. В работе приведена вольт-амперная характеристика единичного элемента, намечены пути увеличения мощности МТ ТОТЭ.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИХТТМ СО РАН (номер проекта АААА-А17-117030310277-6) и при поддержке ООО “ИнЭнерджи”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Kendall K., Sales G. A Rapid Heating Ceramic Fuel Cell. Proceedings of the 2nd International Conference on Ceramics in Energy Applications. London, 1994. P. 55–63.
- 2 Lawlor V., Griesser S., Buchinger G., Olabi A. G., Cordiner S., Meissner D. // J. Power Sources. 2009. Vol. 193. P. 387–399.
- 3 Jamil S. M., Othman M. H. D., Rahman M. A., Jaafar J., Ismail A. F., Li K. // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. Vol. 35, No. 1. P. 1–22.
- 4 Wang W., Qu J., Julião P. S. B., Shao Z. // Energy Technol. 2019. No. 7. P. 33–44.
- 5 Sumi H., Yamaguchi T., Hamamoto K., Suzuki T., Fujishiro Y. // ECS Transactions. 2013. Vol. 57, No. 1. P. 133–140.
- 6 Kobayashi Y., Ando Y., Nishiura M., Kishizawa H., Iwata M., Mataka N., Tomida K. // ECS Transactions. 2013. Vol. 57, No. 1. P. 53–60.
- 7 Kendall K., Newton J., Kendall M. // ECS Transactions. 2015. Vol. 68, No. 1. P. 187–192.
- 8 Popov M. P., Maslennikov D. V., Gainutdinov I. I., Gulyaev I. P., Zagoruiko A. N., A. P. Nemudry // Cat. Today. 2019. Vol. 329. P. 167–170.
- 9 Noh H.-S., Yoon K. J., Kim B.-K., Je H.-J., Lee H.-W., Lee J.-H., Son J.-W. // J. Power Sources. 2014. Vol. 247. P. 105–111.
- 10 Noh H. S., Hong J., Kim H., Yoon K. J., Lee J. H., Kim B. K., Son J. W. // J. Ceram. Soc. Japan. 2015. Vol. 123, No. 4. P. 263–267.

