

УДК 539.23 + 544.6.018

ТВЁРДООКСИДНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ С ПЛЁНОЧНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Л. А. Дунюшкина ✉

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН
620137, Россия, Екатеринбург, Академическая, 20*

✉ E-mail: lidung@list.ru

Поступила в редакцию 18.10.16 г.

В статье рассмотрены наиболее распространённые методы получения плёночных твёрдооксидных электролитов, применяемые в настоящее время, а также проблемы и перспективы развития твёрдооксидных топливных элементов с плёночным электролитом.

Ключевые слова: плёночный твёрдооксидный электролит, твёрдооксидный топливный элемент, методы получения плёнок, несущий электрод.

SOLID OXIDE FUEL CELLS WITH FILM ELECTROLYTE: PROBLEMS AND PERSPECTIVES

L. A. Dunyushkina ✉

*Institute of High Temperature Electrochemistry, Urals Branch of the RAS
20, Academicheskaya str., Ekaterinburg, 620137, Russia*

✉ E-mail: lidung@list.ru

Received 18.10.16

This paper reviews the methods used nowadays for solid-oxide electrolyte film deposition. Problems and perspectives in the field of development of solid oxide fuel cells with film electrolyte are discussed.

Key words: solid-oxide electrolyte film, solid oxide fuel cell, methods of film deposition, supporting electrode.

DOI: 10.18500/1608-4039-2016-16-4-196-206

ВВЕДЕНИЕ

Потребление энергии в мире ежегодно возрастает. Большую часть производимой электроэнергии вырабатывают тепловые электростанции, использующие в качестве топлива ископаемые углеводороды (уголь, мазут, природный газ), что ведёт к обострению сырьевых и экологических проблем. Перспективным решением является применение электрохимического способа получения электроэнергии с использованием энергоустановок на основе твёрдооксидных топливных элементов (ТОТЭ). ТОТЭ имеют множество достоинств, среди которых высокий КПД (до 70–80%), толерантность к топливу, экологичность и другие. Однако их массовое производство и применение сдерживают высокие рабочие температуры (800–1000 °С), при которых проводимость основного компонента – кислородно-ионного электролита – достигает достаточного уровня. При высоких температурах ускоряются процессы взаимодействия компонентов ТОТЭ и деградация их свойств, возникает проблема совместимости термических свойств материалов.

Для снижения рабочей температуры ТОТЭ эффективным является использование плёночного электролита, поскольку при уменьшении толщины электролита снижается внутреннее сопротивление элемента и увеличивается его мощность. В настоящее время разработка ТОТЭ с плёночным электролитом – активно развивающееся направление электрохимической энергетики.

Типичная архитектура ТОТЭ представляет электролитную мембрану, заключённую между двумя электродами – катодом и анодом. На анод подаётся топливный газ, а на катод – воздух. Градиент активности электрохимически активного компонента на противоположных поверхностях мембраны индуцирует ионный ток через мембрану. Электроны, генерируемые на аноде, через внешнюю нагрузку замыкают цепь. В ТОТЭ с несущим электролитом толщина электролитной мембраны составляет не менее 100–200 мкм.

При уменьшении толщины электролита до нескольких мкм он не может обеспечивать механическую прочность конструкции. Эта функция перехо-

дит на один из электродов: в настоящее время разрабатываются конфигурации ТОТЭ с несущим воздушным электродом (катодом) и с несущим топливным электродом (анодом). Кроме того, предлагаются варианты с автономной плёнкой электролита.

Очевидно, что электролитная мембрана должна быть плотной для предотвращения диффузии газов по порам, а электроды должны обладать, помимо высокой электрической проводимости и электрохимической активности, пористой микроструктурой. Пористая микроструктура электродов необходима для того, чтобы обеспечить быстрый транспорт активного компонента из газовой фазы к трёхфазной границе, где происходит электрохимическая реакция. Оптимальной для обеспечения достаточно протяжённой трёхфазной границы считается пористость электрода 30–40%.

Таким образом, газонепроницаемый плёночный электролит на пористом несущем электроде – идеальная основа ТОТЭ, работающего при пониженных температурах. Для реализации данной структуры необходимо решить непростую задачу – осаждение плотной плёнки электролита толщиной в несколько сотен нанометров на поверхность пористого электрода, имеющую поры, сравнимые или превышающие по размерам толщину плёнки. В данной работе рассмотрены способы решения этой проблемы, применяемые в настоящее время.

Спектр используемых методов нанесения плёнок твердоокисленных электролитов достаточно обширен, каждый имеет свои достоинства и ограничения. Методы получения плёнок можно разделить на физические, химические и порошковые.

1. ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЁНОК ЭЛЕКТРОЛИТОВ ФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Осаждение плёнок физическими методами основано на распылении или испарении материала мишени и транспорте частиц вещества к подложке с дальнейшей конденсацией на поверхности подложки. Необходимым условием физического осаждения плёнок является создание в рабочей камере высокого вакуума для того, чтобы обеспечить транспорт атомов к подложке и исключить их взаимодействие с частицами газовой фазы. Поэтому физические методы получения плёнок называют также вакуумными. Чем выше требуемый уровень вакуума, тем сложнее оборудование для его создания и контроля, а также для проведения технологических операций в вакуумной камере. Высоковакуумная техника представляет собой сложные дорогостоящие приборы. Потому себестоимость плёнок, осаждённых вакуумными методами, достаточно высока.

Среди физических методов получения плёночных электролитов распространёнными являются импульсное лазерное напыление (PLD – от англ. Pulsed Laser Deposition), катодное и магнетронное распыление.

Японские исследователи получили плёнку протонного электролита $\text{SrZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ толщиной около 5 мкм методом PLD на несущем аноде [1]. Анод имел двухслойную структуру: на пористую основу из нержавеющей стали методом электролиза было нанесено плотное покрытие из Pd толщиной около 4 мкм. Сравнительно толстая пористая основа обеспечивает механическую прочность ячейки, не препятствуя диффузии газа, а тонкий функциональный слой палладия – протекание анодной реакции. Кроме того, на плотной и гладкой поверхности значительно проще получить плотную плёнку. После осаждения плёнки электролита на её поверхность методом PLD был нанесён катод $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ толщиной около 4 мкм. Однако изготовленная таким образом топливная ячейка продемонстрировала довольно скромные характеристики: при подаче влажного водорода (влажность задавали барботированием при температуре 25 °C) со скоростью 0.15 л/мин на анод и влажного воздуха со скоростью 0.10 л/мин на катод максимальная удельная мощность составила 1.2 и 2.4 мВт/см² соответственно при 400 и 450 °C, что примерно на 2 порядка ниже, чем у современных коммерческих ТОТЭ (рис. 1). По мнению авторов, причиной низкой мощности стала плотная микроструктура катода, препятствующая диффузии кислорода.

Группа исследователей из Гарвардского университета (США) использовала метод катодного распыления циркониевой мишени с последующим окислением под действием ультрафиолетового облучения для осаждения плёнки электролита ZrO_2 [2]. Плёнку осаждали на подложке из кремния с покрытием из нитрида кремния. После селективного вытравливания подложки получали автономную плёнку толщиной 8–70 нм (рис. 2). На противоположные поверхности плёнки электролита методом катодного распыления были нанесены пористые электроды из Pt. Результаты измерений напряжения разомкнутой цепи (OCV от англ. Open Circuit Voltage) на ячейках с плёнкой разной толщины показали, что оптимальной является толщина электролита 50–60 нм: значения OCV на таких ячейках близки к теоретической ЭДС.

Величина OCV топливной ячейки с плёночным электролитом ZrO_2 толщиной 50 нм при подаче на анод газовой смеси $\text{Ar}+5\%\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$ (содержание паров воды задавали барботированием при комнатной температуре) со скоростью 0.2 л/мин, а на катод –

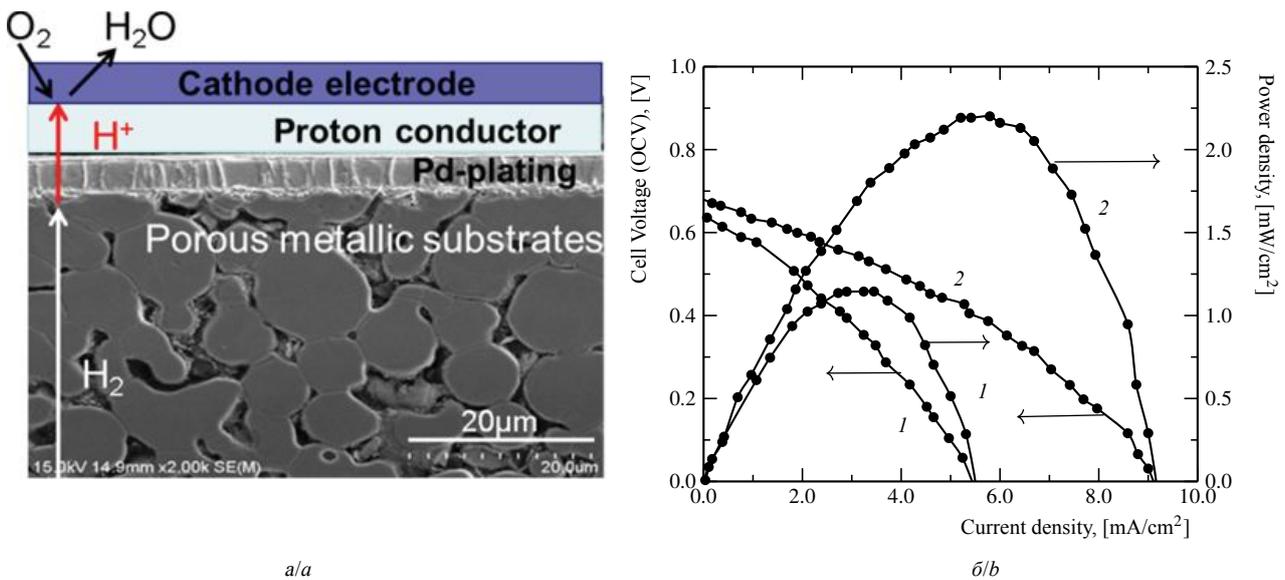


Рис. 1. Поперечное сечение топливной ячейки Pd/SrZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} /La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (а) и ее вольт-амперная и мощностная характеристики при 400 (1) и 450°C (2) [1]
 Fig. 1. The cross-section of the fuel cell Pd/SrZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} /La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (a) and ee volt-ampere and power Characteristics at 400 (1) and 450°C (2) (b) [1]

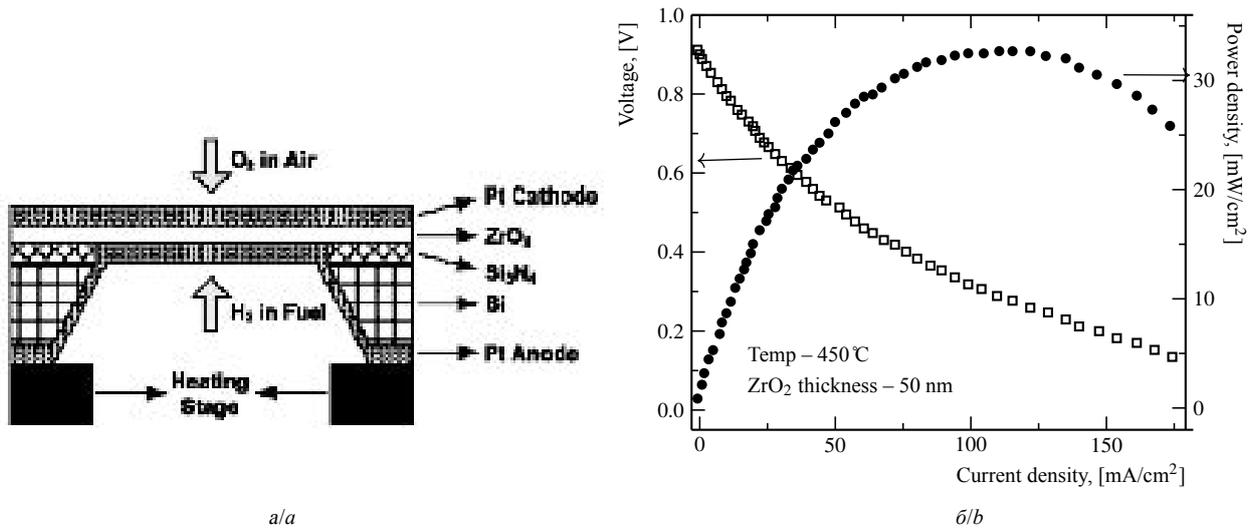


Рис. 2. Схема поперечного сечения (а) и вольт-амперная и мощностная характеристики (б) топливной ячейки Pt/ZrO₂/Pt [2]
 Fig. 2. The cross-sectional diagram (a) and the volt-ampere and power characteristics (b) of the fuel cell Pt/ZrO₂/Pt [2]

воздуха, при температуре 450 °С, составила 0.91 В, а максимальная удельная мощность – 33 мВт/см² (см. рис. 2). Это очень хороший результат для топливного элемента с наноплёночным электролитом.

Российские исследователи из Сибирского отделения РАН (Институт сильноточной электроники, г. Томск) разработали оригинальную технологию осаждения плотных плёнок твердооксидного электролита на пористых электродах, основанную на магнетронном распылении в комбинации с методом им-

пульсной электронно-лучевой обработки поверхности [3–5]. Обработка поверхности пористого анода Ni-YSZ (композиционный материал, состоящий из никеля и электролита ZrO₂, допированного иттрием) импульсным электронным пучком вызывает плавление поверхностного слоя на глубину 1–1.5 мкм, в результате чего на пористой подложке формируется тонкий плотный слой. Для предотвращения образования трещин при охлаждении расплавленного поверхностного слоя подложки во время обработки должны

быть горячими (600–700 °С). При осаждении плёнки электролита методом магнетронного распыления на обработанную электронным пучком подложку Ni-YSZ плёнка растёт на практически гладкой поверхности, благодаря чему плёнки получают гомогенными, плотными и имеют хорошую адгезию.

Промежуточная обработка импульсным электронным пучком поверхности плёнки электролита способствует повышению плотности плёнки. В работе [3] описана технология осаждения двухслойного электролита YSZ, согласно которой поверхность плёнки электролита, полученной магнетронным распылением, обрабатывали импульсным электронным пучком, после чего осаждали второй слой плёнки с помощью магнетронного распыления. Плёнки электролита YSZ, полученные методом магнетронного распыления без промежуточной обработки импульсным электронным пучком, имеют столбчатую микроструктуру, для которой характерно наличие нанопор вдоль границ зёрен. В результате рекристаллизации поверхностного слоя, вызванной высокоскоростным нагревом и охлаждением, происходит трансформация столбчатой структуры электролита в более плотную структуру, сопровождаемая сглаживанием поверхности. Поэтому формирование второго слоя электролита протекает на более плотной и гладкой поверхности, вследствие чего он имеет беспористую структуру, повторяющую структуру обработанного подслоя. Газопроницаемость двухслойного электролита, полученного с применением электронно-пучковой обработки, была в два раза меньше, чем у однослойного электролита такой же толщины [3].

Тестирование электрохимических ячеек с одно- и двухслойной плёнкой электролита YSZ на несущем аноде Ni-YSZ и катодом $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_{3-\delta}$ в режиме эксплуатации топливного элемента (на аноде: H_2 , 40 мл/мин, на катоде: воздух, 150 мл/мин) продемонстрировало преимущества ячеек с двухслойным электролитом – они имели значительно более высокие значения плотности тока и мощности. Максимальная удельная мощность составила 200–250 мВт/см² при температуре 650 °С, что в несколько раз превышает значения, характерные для топливных элементов с несущим электролитом. Этот результат иллюстрирует влияние микроструктуры плёночного электролита на его свойства и на эффективность топливного элемента.

В работе [5] сообщается об изготовлении двухслойного электролита YSZ/CGO (CGO – оксид церия, допированный гадолинием) на несущем аноде Ni-YSZ способом, аналогичным вышеописанному, только второй слой электролита имел другой состав – CGO. Электролит на основе оксида церия име-

ет высокую кислородноионную проводимость, однако восстанавливается при низких парциальных давлениях кислорода, что сопровождается появлением губительной для ТОТЭ электронной проводимости. Защитный слой электролита YSZ между анодом и CGO призван предотвратить восстановление оксида церия.

На поверхность плёнки CGO методом трафаретной печати был нанесён композитный катод $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Топливная ячейка с двухслойным электролитом YSZ/CGO с толщиной слоёв соответственно 4 мкм и 1.5 мкм продемонстрировала величину OCV, близкую к теоретической, и очень высокую удельную мощность – 1.35 и 1.15 Вт/см² при 800 и 750 °С соответственно.

Достоинством описанной технологии осаждения плёночного электролита является то, что этапы магнетронного распыления и электронно-лучевой обработки объединены в единый вакуумный процесс, позволяющий быстро и сравнительно экономично изготавливать элементы с плёночным электролитом. Формирование на пористых подложках плотного поверхностного слоя путём электронно-лучевой бомбардировки позволяет получать плотные плёнки электролита.

2. ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЁНОК ЭЛЕКТРОЛИТОВ ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

В основе химических методов получения плёнок лежит осаждение на подложку газообразных или жидких прекурсоров и образование плёнки в результате химических превращений прекурсоров на поверхности подложки или в непосредственной близости от неё. Химические методы, как правило, не требуют вакуума, поэтому являются сравнительно экономичными.

В настоящее время широко распространены химические газофазные методы выращивания плёнок. В частности, в последние годы для получения плёнок оксидных электролитов успешно применяется атомно-слоевое осаждение (ALD – от англ. Atomic Layer Deposition). Первое сообщение о получении плёнок YSZ с помощью данного метода относится к 2002 г. [6]. Результаты тестирования плёнки YSZ, осаждённой методом ALD, в качестве электролита ТОТЭ сообщаются в работе [7]. Плёнка YSZ была выращена на кремниевой подложке с заданным рисунком пор, покрытой нитридом кремния Si_3N_4 . После осаждения плёнки подложку вытравливали и получали автономную плёнку электролита толщиной 60 нм. Для изучения электрохимических свойств плёнки на её поверхности методом катодного распыления были нанесены пористые Pt электроды. Измеряемая вели-

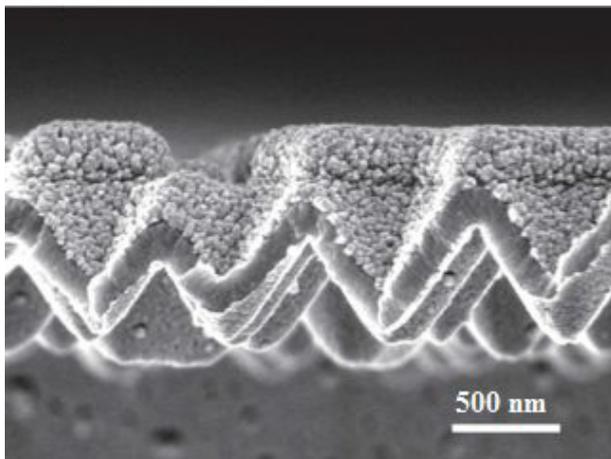
чина OCV топливной ячейки была близка к величине ЭДС рассчитанной по уравнению Нернста, что свидетельствует о высокой плотности плёнки электролита, а также об отсутствии в ней электронной проводимости. Благодаря низким омическим потерям на электролите мощность ячейки при 350 °С достигала 270 мВт/см². Такие результаты можно считать выдающимися для наноплёночного электролита.

Уникальной особенностью метода ALD является равномерное послойное осаждение плёнки на поверхностях произвольной конфигурации. Это преимущество было использовано авторами работ [8, 9], которые разработали ТОТЭ с трёхмерной (3D) структурой. 3D-архитектура топливной ячейки даёт значительное увеличение эффективной рабочей площади и соответствующий выигрыш в мощности элемента. Гофрированная автономная плёнка электролита YSZ толщиной 70 нм была получена методом ALD на кремниевой подложке с заданным рельефом с покрытием из нитрида кремния; после осаждения электролита часть подложки была удалена с помощью химического травления, в результате чего образовались участки автономной плёнки электролита. На противоположные поверхности плёнки методом катодного распыления были нанесены пористые электроды из Pt. Микрофотография рабочего участка ячейки Pt/YSZ/Pt с гофрированным наноплёночным электролитом представлена на рис. 3, а. Благодаря увеличению эффективной площади электролита в 3D-ячейке удалось значительно повысить мощность единично-

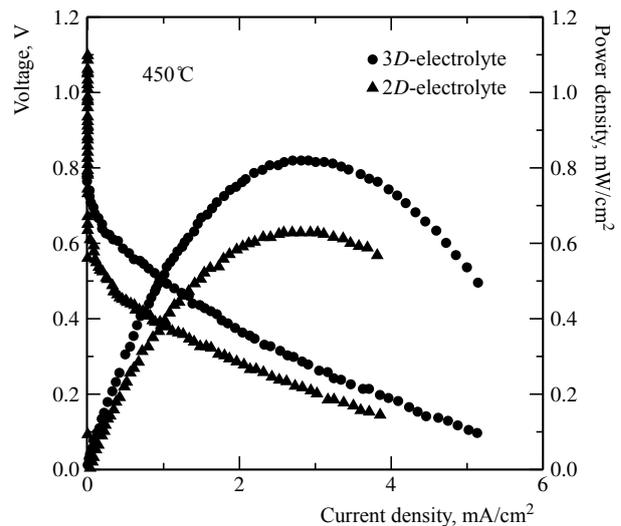
го элемента по сравнению с ячейкой с двумерным электролитом (рис. 3, б).

Возможность получать плотные автономные плёнки электролита произвольной конфигурации толщиной несколько десятков нанометров является бесспорным преимуществом метода ALD. Однако, несмотря на высокие характеристики топливных ячеек с наноплёночным электролитом, длительная эксплуатация таких элементов вряд ли возможна по причинам термомеханической нестабильности и взаимодиффузии материалов в рабочих условиях, которые ведут к деградации свойств электролита тем быстрее, чем тоньше электролит. Насколько известно автору, ресурсные испытания топливных ячеек с наноплёночным электролитом не проводились.

В работах [10, 11] методом катодного распыления в комбинации с ALD были выращены более толстые плёнки электролита, имеющие толщину несколько сотен нанометров. Авторы работы [10] использовали в качестве подложки коммерческий материал ААО из пористого оксида алюминия толщиной 100 микрометров и размером пор 80 нм. На подложку ААО методом катодного распыления на постоянном токе был нанесён платиновый анод толщиной 300–380 нм, имеющий нанопористую поверхность. На полученный платиновый электрод методом ALD был осаждён первый слой электролита YSZ, который закрыл нанопоры на поверхности анода. Затем был нанесён второй слой электролита методом катодного распыления на переменном токе. Общая толщина



a/a



б/б

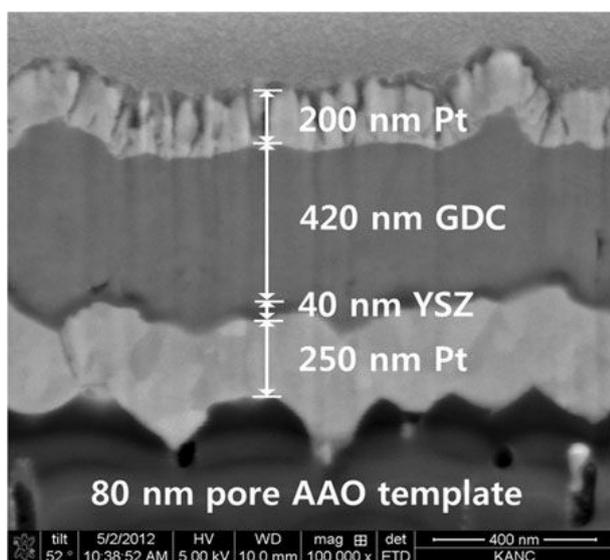
Рис. 3. Микрофотография 3D-ячейки Pt/YSZ/Pt с наноплёночным электролитом, полученным методом атомно-слоевого осаждения (а) и вольт-амперная и мощностная характеристики топливных ячеек с 3D- и 2D-электролитом YSZ (б) [8]

Fig. 3. A photomicrograph of a 3D cell Pt/YSZ/Pt with a nanofilm electrolyte obtained by atomic-layer deposition (a) and volt-ampere and power characteristics of fuel cells with 3D and 2D electrolyte YSZ (b) [8]

плёнки YSZ составила около 400 нм. Затем на поверхность электролита был нанесён пористый платиновый катод с помощью катодного распыления на постоянном токе.

Авторы [10] показали, что нанесение предварительного слоя электролита с помощью ALD позволяет получить плотную поверхность, на которой далее растёт плотная плёнка. В противном случае плёнка электролита воспроизводит пористую структуру подложки.

В работе [11] сообщается об изготовлении подобной топливной ячейки, но с электролитом CGO и тонким защитным слоем YSZ на несущем аноде. Как уже говорилось, защитный слой электролита YSZ между анодом и CGO предотвращает восстановление оксида церия. Для изготовления ячейки использовалась такая же пористая подложка AAO с напылённым Pt анодом, как в работе [10]. На Pt аноде была получена плёнка YSZ толщиной 40 нм методом ALD, после чего на неё была нанесена плёнка CGO толщиной 420 нм с помощью реактивного катодного распыления на переменном токе. На поверхность плёнки электролита с помощью катодного распыления был нанесён Pt катод (рис. 4, а). Ячейка продемонстрировала высокие электрохимические характеристики (рис. 4, б), что свидетельствует о высокой плотности плёночного электролита.

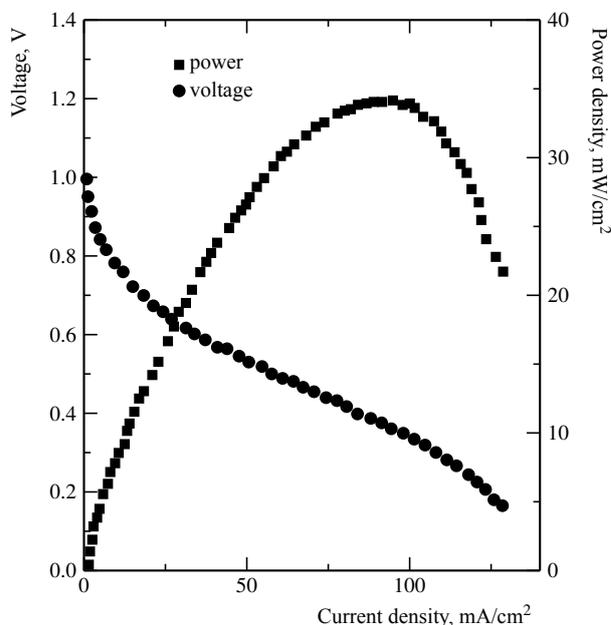


a/a

Распространённым способом формирования газовой фазы при химическом газофазном осаждении является распыление аэрозолей, содержащих термически разлагающиеся соли, с помощью специальных распылителей, или метод распылительного пиролиза. При попадании в горячую зону растворитель испаряется из капель аэрозоля, образуются пары прекурсора, которые осаждаются на подложке. Если в качестве прекурсоров используют металлоорганические соединения, то такая разновидность газофазного метода осаждения плёнок обозначается MOCVD (от англ. Metalorganic Chemical Vapor Deposition).

Группа исследователей Сибирского отделения РАН (г. Новосибирск) разработала технологию изготовления ячеек с плёночным электролитом YSZ на несущем аноде Ni-YSZ, основанную на методе MOCVD [11–13]. Топливная ячейка с электролитом толщиной 10 мкм и катодом $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$ продемонстрировала высокие электрохимические характеристики: величина OCV – 0.98 и 1.08 В, удельная мощность – 440 и 1200 мВт/см² соответственно при 800 и 900 °С [13].

Об изготовлении и результатах тестирования единичных топливных элементов с тонкоплёночным электролитом YSZ на несущих катодах, полученным методом MOCVD, сообщается в совмест-



б/б

Рис. 4. Микрофотография поперечного сечения электрохимической ячейки с двухслойным электролитом GDC/YSZ (а), вольт-амперная и мощностная характеристики топливной ячейки с двухслойным плёночным электролитом GDC/YSZ при температуре 450 °С (б) [11]

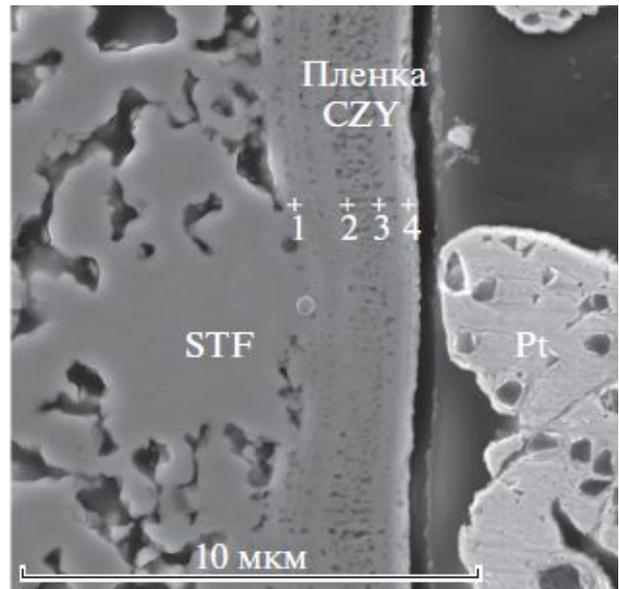
Fig. 4. A micrograph of the cross section of an electrochemical cell with a two-layer electrolyte GDC/YSZ (a), a volt-ampere And the power characteristics of the fuel cell with a two-layer GDC/YSZ film electrolyte at 450 °C (b) [11]

ной работе учёных Уральского и Сибирского отделений РАН [14]. На двухслойном катоде, состоящем из высокопористой (пористость около 40%) основы $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ толщиной около 1 мм и плотного функционального композитного слоя $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ -YSZ толщиной 13–15 мкм, была осаждена плёнка электролита YSZ. На плёнку был нанесён анод из мелкодисперсной Pt. Топливная ячейка показала очень высокую удельную мощность – 1.65 Вт/см² при температуре 850 °С.

В настоящее время активно применяются химические жидкофазные методы получения плёнок электролитов. В качестве жидких прекурсоров используются золи или истинные растворы.

Технология осаждения плёнок твердооксидных электролитов из растворов неорганических солей металлов в течение последних лет разрабатывается в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН [15–20]. Растворный метод имеет множество достоинств – возможность гибко варьировать состав и толщину плёнки путём изменения состава и вязкости раствора, технологическая простота, экономичность и др. Однако для получения плотной плёнки на пористой подложке требуется многократное нанесение раствора с последующим синтезом, что увеличивает время – и энергоёмкость процесса. Для ускорения процесса на начальном этапе следует наносить более вязкие растворы для формирования более плотной поверхности. Растворным методом были получены плёнки протонных электролитов на основе скандата лантана [15], цирконатов кальция и стронция [16, 17], в том числе на пористом несущем электроде [19, 20].

Как упоминалось выше, при получении плёнок химическими методами на поверхности подложки осаждается прекурсор, а высокотемпературный синтез конечного соединения протекает на поверхности подложки. Поэтому при использовании химических методов особенно острой является проблема взаимодействия материалов. Так, исследование элементного состава плёнки $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, синтезированной химическим методом при 1000 °С на пористой подложке $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, методом энергодисперсионной спектроскопии показало, что элементы подложки диффундируют в плёнку [20]. Концентрации стронция, титана и железа в плёнке сначала резко уменьшаются с увеличением расстояния от подложки, а на расстоянии более 1 мкм от границы (точки 2–4) изменяются незначительно (рис. 5).



a/a

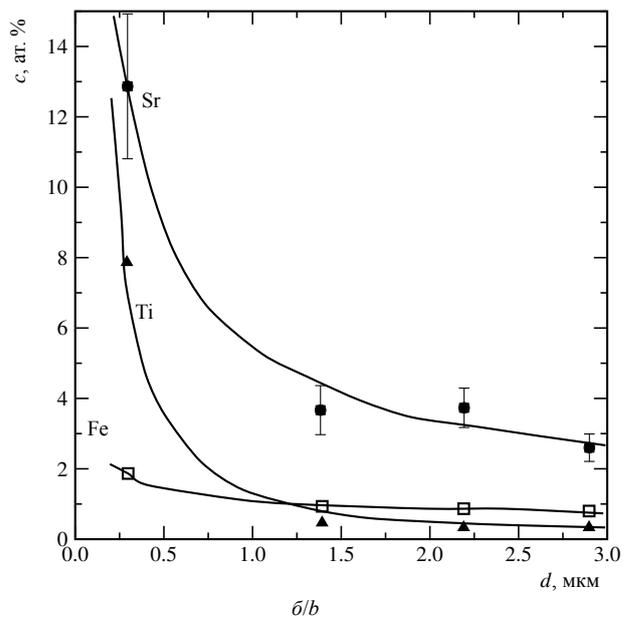


Рис. 5. СЭМ-изображение поперечного сечения плёнки CZY на пористом электроде STF (а) и атомные концентрации стронция, железа и титана в плёнке CZY в зависимости от расстояния d от границы с подложкой STF (б) [20]

Fig. 5. SEM-image of the cross-section of the film CZY on the porous electrode STF (a) and atomic concentrations of strontium-iron, and titanium in a CZY film, depending on the distance D from the boundary with the substrate STF (b) [20]

Изменение состава плёнки электролита в результате взаимодействия с материалами электродов в процессе изготовления, а также при эксплуатации ТОТЭ может повлечь деградацию её свойств, причём тем быстрее, чем тоньше плёнка. С этой точки зрения использование в ТОТЭ тонких плёнок электролита толщиной менее 1 мкм представляется неперспективным.

3. ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЁНОК ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПОРОШКОВЫМИ МЕТОДАМИ

Методы получения плёнок с использованием мелкодисперсного материала плёнки называют порошковыми. К ним можно отнести метод электрофоретического осаждения (ЭФО), в котором в отличие от электролитического осаждения используются не растворы электролита, а суспензии, представляющие собой электролиты с добавкой определённого количества высокодисперсного порошка. В этом случае наряду с электролитическими протекают электрофоретические процессы, при которых частицы дисперсной фазы перемещаются в жидкой среде под действием электрического поля. Очевидно, что для протекания процесса электрофоретического осаждения необходимо использование очень мелкодисперсных, а лучше нанодисперсных порошков материала, из которого должна быть получена плёнка.

Метод ЭФО успешно применяется для получения плёнок твердооксидных электролитов на пористых электродах. Первые исследования, показавшие возможность получения тонких керамических плёнок YSZ, появились около 20 лет назад [21, 22]. Об успешном получении плотной плёнки электролита YSZ толщиной 2 мкм на пористой подложке NiO-YSZ методом ЭФО из суспензии нанокристаллического порошка YSZ в этаноле с добавкой поливинилбутирала в качестве загустителя сообщается в работе [23].

Научные основы электрофоретического осаждения плёнок оксидных электролитов на пористых электродах разрабатываются в Институте электрофизики УрО РАН [24, 25]. Уральские учёные получают газоплотные плёнки твердооксидных электролитов на пористых электродах из суспензий на основе нанопорошков с размером частиц порядка 10 нм. Так, были осаждены плёнки электролита YSZ из суспензий на основе нанопорошков с размером зерна 11 нм и удельной поверхностью 55 м² на пористом катоде La_{0,6}Sr_{0,4}MnO₃ (LSM) со средним размером сквозных пор около 0.3 мкм [24]. Образующийся в результате электрофоретического осаждения слой осадка хорошо заполняет поры на поверхности пористой подложки, формируя развитую границу между катодом-подложкой и твёрдым электролитом. Это является дополнительным преимуществом, позволяющим снизить внутренние потери в топливном элементе.

Китайско-австралийская группа исследователей с помощью ЭФО получила плотную плёнку электролита YSZ толщиной 10 мкм на пористом аноде Ni-YSZ [26]. Топливная ячейка Ni-YSZ/YSZ/LSM продемонстрировала высокую удельную мощность

850 мВт/см² при 850 °С и величину OCV, близкую к теоретической (рис. 6).

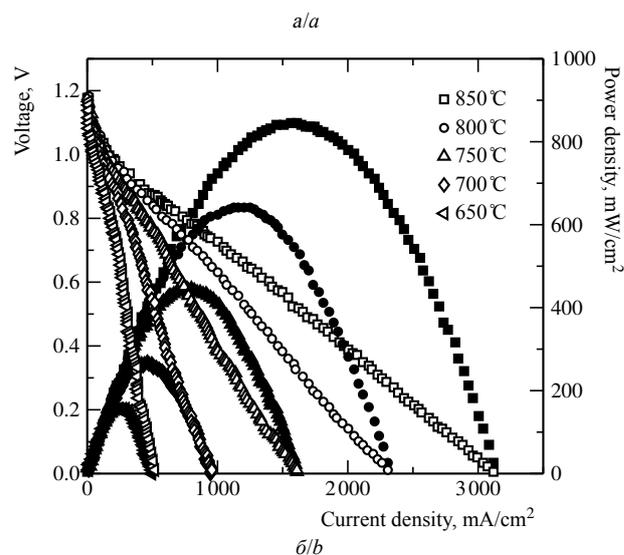
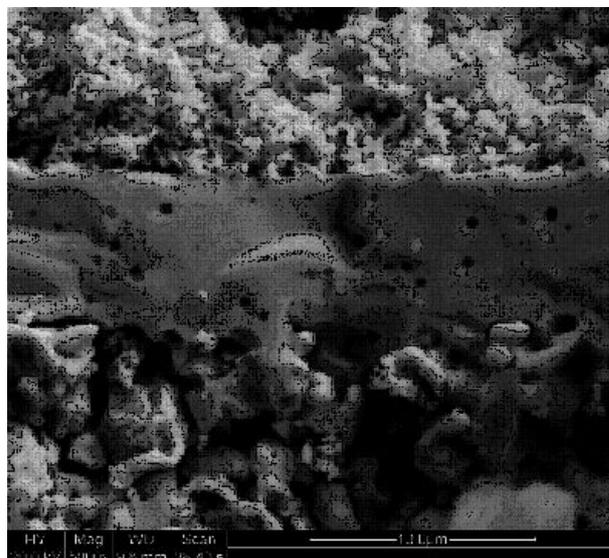


Рис. 6. Микрофотография поперечного сечения (а) и вольт-амперная и мощностная характеристики ячейки Ni-YSZ/YSZ/LSM (б) [26]

Fig. 6. A photomicrograph of the cross-section (a) and volt-ampere and power characteristics of the Ni-YSZ/YSZ/LSM cell (b) [26]

Исследователи из Франции разработали оригинальный метод получения плёнки электролита YSZ, основанный на комбинации химической золь-гель технологии и порошкового метода [27]. Золь и порошок YSZ соединяли в различных пропорциях, тщательно перемешивали, наносили на несущий анод Ni-YSZ методом окунания и подвергали термообработке. Показано, что плотность и толщина плёнки электролита зависят от концентрации и вязкости золя и содержания порошка YSZ в суспензии. Авторы получили плёнку электролита толщиной 10 мкм и нанесли на

её поверхность композитный катод YSZ-LSM методом трафаретной печати. Изготовленная ячейка была протестирована в режиме работы топливного элемента. Величина OCV составила 1.23 В при 850 °С, что свидетельствует о высокой плотности плёнки электролита. Однако удельная мощность ячейки оказалась невелика – 350 мВт/см². По мнению авторов, для повышения мощности необходимо оптимизировать микроструктуру электродов.

Таким образом, порошковые методы, в том числе в комбинации с растворными, являются перспективными для получения плотных плёнок твердооксидных электролитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основными проблемами технологий плёночных ТОТЭ являются сложность получения плотной плёнки электролита на пористом несущем электроде, взаимодействие плёночного электролита с материалами электродов, ведущее к снижению ресурса

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-29-04013).

топливных элементов, и сравнительно высокая стоимость изготовления плёнок электролита.

Для решения первой проблемы в настоящее время используют различные приёмы – формируют тонкий плотный слой на пористом субстрате, применяют мелкодисперсные порошки или получают автономные плёнки электролита, не требующие несущего электрода.

Проблема взаимодействия материалов является наиболее острой для плёночных ТОТЭ. Для повышения ресурса ТОТЭ необходим тщательный подбор материалов электродов, снижение рабочих температур и использование сравнительно толстых плёнок электролита.

Для снижения стоимости плёночных ТОТЭ перспективным является применение сравнительно экономичных химических методов получения плёнок. В настоящее время на развитии технологий плёночных ТОТЭ сосредоточены большие исследовательские усилия по всему миру.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Russian Science Foundation (project no. 14-29-04013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kariya T., Uchiyama K., Tanaka H., Hirono T., Kuse T., Yanagimoto K., Henmi M., Hirose M., Kimura I., Suu K., Funakubo H. Intermediate-temperature operation of solid oxide fuel cells (IT-SOFCs) with thin film proton conductive electrolyte // J. Physics: Conference Series. 2015. Vol. 660. P. 012057. DOI: 10.1088/1742-6596/660/1/012057.
2. Ko C., Kerman K., Ramanathan S. Ultra-thin film solid oxide fuel cells utilizing un-doped nanostructured zirconia Electrolytes // J. Power Sources. 2012. Vol. 213. P. 343–349. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.04.034.
3. Soloviev A. A., Sochugov N. S., Shipilova A. V., Efimova K. B., Tumashevskaya A. E. Mid-Temperature Solid Oxide Fuel Cells with Thin Film ZrO₂:Y₂O₃ Electrolyte // Russian J. Electrochem. 2011. Vol. 47, № 4. P. 494–500.
4. Sochugov N. S., Soloviev A. A., Shipilova A. V., Rotshtein V. P. An ion-plasma technique for formation of anode-supported thin electrolyte films for IT-SOFC applications // Intern. J. Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36. P. 5550–5556. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.01.159.
5. Solovyev A. A., Shipilova A. V., Ionov I. V., Kovalchuk A. N., Rabotkin S. V., Oskirko V. O. Magnetron-Sputtered YSZ and CGO Electrolytes for SOFC // J. Electronic Materials. 2016. Vol. 45. P. 3921–3928. DOI: 10.1007/s11664-016-4462-0.
6. Putkonen M., Sajavaara T., Niinisto J., Johansson L.-S., Niinisto L. Deposition of yttria-stabilized zirconia thin films by atomic layer epitaxy from β-diketonate and organometallic precursors // J. Mater. Chem. 2002. Vol. 12. P. 442–448. DOI: 10.1039/B107799F.
7. Shim J. H., Chao C., Huang H., Prinz F. B. Atomic Layer Deposition of Yttria stabilized Zirconia for Solid Oxide Fuel Cells // Chem. Mater. 2007. Vol. 19. P. 3850–3854. DOI: 10.1021/cm070913t.
8. Su P. C., Chao C. C., Shim J. H., Fasching R., Prinz F. B. Solid Oxide Fuel Cell with Corrugated Thin Film Electrolyte // Nano Lett. 2008. Vol. 8. P. 2289–2292. DOI: 10.1021/nl800977z.
9. Elam J. W., Dasgupta N. P., Prinz F. B. ALD for clean energy conversion, utilization, and storage // MRS Bulletin. 2011. Vol. 36. P. 899–906. DOI: 10.1557/mrs.2011.265.
10. Ha S., Su P.-C., Cha S.-W. Combinatorial deposition of a dense nano-thin film YSZ electrolyte for low temperature solid oxide fuel cells // J. Mater. Chem. A. 2013. Vol. 1. P. 9645–9649. DOI: 10.1039/C3TA11758H.
11. Gelfond N. V., Morozova N. B., Igumenova I. K. Application of Zr(IV) and Y(III) beta-diketonate derivatives in MOCVD of YSZ film electrolyte for SOFC // Advances in Coordination, Bioinorganic and Inorganic Chemistry. Bratislava: Slovak Technical University Press, 2005. P. 156–159.
12. Предтеченский М. Р., Бобрёнок О. Ф., Гельфонд Н. В. ТОТЭ с тонкоплёночным электролитом // Тезисы XIII Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твёрдых электролитов. Екатеринбург, 2004. С. 54.
13. Gelfond N. V., Bobrenok O. F., Predtechensky M. R., Morozova N. B., Zherikova K. V., Igumenov I. K. Chemical Vapor Deposition of Electrolyte Thin Films Based on Yttria-Stabilized Zirconia // Inorganic Materials. 2009. Vol. 45. P. 659–665.
14. Beresnev S. M., Bobrenok O. F., Kuzin B. L., Bogdanovich N. M., Kurteeva A. A., Osinkin D. A., Vdovin G. K., Bronin D. I. Single Fuel Cell with Supported LSM Cathode // Russian J. Electrochemistry. 2012. Vol. 48, № 10. P. 969–975.
15. Кузьмин А. В., Строева А. Ю., Горелов В. П. Протонпроводящие оксиды на основе LaScO₃ в тонкоплёночном и керамическом состоянии // Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики: сб. тр. рос. конф. СПб., 2013. С. 31–32.

16. Dunyushkina L. A., Smirnov S. V., Plaksin S. V., Kuimov V. M., Gorelov V. P. The Across-Plane Conductivity and Microstructure of $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ Thin Films // *Ionics*. 2013. Vol. 19. P. 1715–1722. DOI: 10.1007/s11581-013-0910-5.
17. Dunyushkina L. A., Smirnov S. V., Kuimov V. M., Gorelov V. P. Electrical Conductivity of $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ Films Deposited from Liquid Solutions // *Intern. J. of Hydrogen Energy*. 2014. Vol. 39. P. 18385–18391. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.09.008.
18. Дунюшклина Л. А. Введение в методы получения плёночных электролитов для твердооксидных топливных элементов. Екатеринбург: Изд.-полигр. центр УрФУ, 2015. 126 с.
19. Dunyushkina L. A., Pankratov A. A., Gorelov V. P., Brozougou A., Tsiakaras P. Deposition and Characterization of Y-doped CaZrO_3 Electrolyte Film on a Porous $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Substrate // *Electrochimica Acta*. 2016. Vol. 202. P. 39–46. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.03.120.
20. Dunyushkina L. A., Kuimov V. M., Pankratov A. A., Reznitskih, O. G. Khaliullina A. S. Synthesis, Microstructure, and Electric Properties of $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ Films Obtained on Porous $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Substrates // *Rus. J. Electrochemistry*. 2016. Vol. 52, № 11. P. 1057–1063.
21. Ishihara T., Sato K., Takita Y. Electrophoretic Deposition of Y_2O_3 -Stabilized ZrO_2 Electrolyte Films in Solid Oxide Fuel Cells // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1996. Vol. 79, № 4. P. 913–919. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08525.x.
22. Sarkar P., Huang X., Nicholson P. S. Zirconia-Alumina Functionally-Graded Composites by Electrophoretic Deposition Techniques // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1993. Vol. 76, № 4. P. 1055–1056. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb05335.x.
23. Meeppo M., Wattanasiriwech D., Wattanasiriwech S., Aungkavattana P. Preparation of NiO-YSZ Substrate for Electrophoretic Deposition of thin YSZ Film // *Energy Procedia*. 2013. Vol. 34. P. 714–720. DOI: 10.1016/j.egypro.2013.06.804.
24. Сафронов А. П., Калинина Е. Г., Котов Ю. А., Мурзакаев А. М., Тимошенкова О. П. Электрофоретическое осаждение нанопорошков на пористой поверхности // *Российские нанотехнологии*. 2006. Т. 1, № 1–2. С. 162–169.
25. Калинина Е. Г. Физико-химические закономерности электрофоретического осаждения тонкоплёночного твёрдого электролита на основе ZrO_2 : дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 2010. 152 с.
26. Zou Y., Zhou W., Sunarso J., Liang F., Shao Z. Electrophoretic deposition of YSZ thin-film electrolyte for SOFCs utilizing electrostatic-steric stabilized suspensions obtained via high energy ball milling. *Intern. J. Hydrogen Energy*. 2011. Vol. 36. P. 9195–9204. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.04.187.
27. Courtin E., Boy P., Piquero T., Vulliet J., Poirot N., Lambert-Robert C. A composite sol-gel process to prepare a YSZ electrolyte for Solid Oxide Fuel Cells // *J. Power Sources*. 2012. Vol. 206. P. 77–83. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.01.109.
1. Kariya T., Uchiyama K., Tanaka H., Hirono T., Kuse T., Yanagimoto K., Henmi M., Hirose M., Kimura I., Suu K., Funakubo H. Intermediate-temperature operation of solid oxide fuel cells (IT-SOFCs) with thin film proton conductive electrolyte. *J. Physics: Conference Series*, 2015, vol. 660, pp. 012057. DOI: 10.1088/1742-6596/660/1/012057.
2. Ko C., Kerman K., Ramanathan S. Ultra-thin film solid oxide fuel cells utilizing un-doped nanostructured zirconia Electrolytes. *J. Power Sources*, 2012, vol. 213, pp. 343–349. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.04.034.
3. Soloviev A. A., Sochugov N. S., Shipilova A. V., Efimova K. B., Tumashevskaya A. E. Mid-Temperature Solid Oxide Fuel Cells with Thin Film $\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$ Electrolyte. *Russian J. Electrochemistry*, 2011, vol. 47, no. 4, pp. 494–500.
4. Sochugov N. S., Soloviev A. A., Shipilova A. V., Rotshteyn V. P. An ion-plasma technique for formation of anode-supported thin electrolyte films for IT-SOFC applications. *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2011, vol. 36, pp. 5550–5556. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.01.159.
5. Solovyev A. A., Shipilova A. V., Ionov I. V., Kovalchuk A. N., Rabotkin S. V., Oskirko V. O. Magnetron-Sputtered YSZ and CGO Electrolytes for SOFC. *J. Electronic Materials*, 2016, vol. 45, pp. 3921–3928. DOI: 10.1007/s11664-016-4462-0.
6. Putkonen M., Sajavaara T., Niinisto J., Johansson L.-S., Niinisto L. Deposition of yttria-stabilized zirconia thin films by atomic layer epitaxy from β -diketonate and organometallic precursors. *J. Mater. Chem.*, 2002, vol. 12, pp. 442–448. DOI: 10.1039/B107799F.
7. Shim J. H., Chao C., Huang H., Prinz F. B. Atomic Layer Deposition of Yttria stabilized Zirconia for Solid Oxide Fuel Cells. *Chem. Mater.*, 2007, vol. 19, pp. 3850–3854. DOI: 10.1021/cm070913t.
8. Su P. C., Chao C. C., Shim J. H., Fasching R., Prinz F. B. Solid Oxide Fuel Cell with Corrugated Thin Film Electrolyte. *Nano Lett.*, 2008, vol. 8, pp. 2289–2292. DOI: 10.1021/nl800977z.
9. Elam J. W., Dasgupta N. P., Prinz F. B. ALD for clean energy conversion, utilization, and storage. *MRS Bulletin*, 2011, vol. 36, pp. 899–906. DOI: 10.1557/mrs.2011.265.
10. Ha S., Su P.-C., Cha S.-W. Combinatorial deposition of a dense nano-thin film YSZ electrolyte for low temperature solid oxide fuel cells. *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, pp. 9645–9649. DOI: 10.1039/C3TA11758H.
11. Gelfond N. V., Morozova N. B., Igumenova I. K. Application of Zr(IV) and Y(III) beta-diketonate derivatives in MOCVD of YSZ film electrolyte for SOFC. *Advances in Coordination, Bioinorganic and Inorganic Chemistry*, Bratislava, Slovak Technical University Press, 2005, pp. 156–159.
12. Predtechenskii M. R., Bobrenok O. F., Gelfond N. V. TO-TE s tonkoplenochnym elektrolitom [SOFC with thin-film electrolyte]. *Tezisy XIII Rossiiskoi konferentsii po fizicheskoi khimii i elektrokhimii rasplavlennykh i tverdykh elektrolitov* [Abstracts of XIII Russian conference on physical chemistry and electrochemistry of molten and solid electrolytes]. Ekaterinburg, 2004, pp. 54 (in Russian).
13. Gelfond N. V., Bobrenok O. F., Predtechensky M. R., Morozova N. B., Zherikova K. V., Igumenov I. K. Chemical Vapor Deposition of Electrolyte Thin Films Based on Yttria-Stabilized Zirconia. *Inorganic Materials*, 2009, vol. 45, pp. 659–665.
14. Beresnev S. M., Bobrenok O. F., Kuzin B. L., Bogdanovich N. M., Kurteeva A. A., Osinkin D. A., Vdovin G. K., Bronin D. I. Single Fuel Cell with Supported LSM Cathode. *Rus. J. Electrochemistry*, 2012, vol. 48, no. 10, pp. 969–975.
15. Kuzmin A. V., Stroeve A. Yu., Gorelov V. P. Protonoprovodnyaschie oksidy na osnove LaScO_3 v tonkoplenochnom i keramicheskom sostoyanii [Proton conducting oxides based on LaScO_3 in thin-film and ceramic states]. *Fiziko-khimicheskie problemy vozobnovlyaemoi energetiki. Trudy Rossiiskoi konferentsii* [Proc. Russ. Conf. «Physical and chemical problems of renewable energetics»]. Sankt Petersburg, 2013, pp. 31–32 (in Russian).
16. Dunyushkina L. A., Smirnov S. V., Plaksin S. V., Kuimov V. M., Gorelov V. P. The Across-Plane Conductivity and Microstructure of $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ Thin Films. *Ionics*, 2013, vol. 19, pp. 1715–1722. DOI: 10.1007/s11581-013-0910-5.
17. Dunyushkina L. A., Smirnov S. V., Kuimov V. M., Gorelov V. P. Electrical Conductivity of $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ Films Deposited from Liquid Solutions. *Intern. J. of Hydrogen Energy*, 2014, vol. 39, pp. 18385–18391. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.09.008.
18. Dunyushkina L. A. *Vvedenie v metody polucheniya ple-nochnykh elektrolitov dlya tverdooksidnykh toplivnykh elementov* [Introduction in methods of preparation of film electrolytes for solid oxide fuel cells]. Ekaterinburg, Publishig polygraphic center, 2015. 126 p.
19. Dunyushkina L. A., Pankratov A. A., Gorelov V. P., Brozougou A., Tsiakaras P. Deposition and Characterization of Y-doped CaZrO_3 Electrolyte Film on a Porous $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Substrate.

REFERENCES

Electrochimica Acta, 2016, vol. 202, pp. 39–46. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.03.120

20. Dunyushkina L. A., Kuimov V. M., Pankratov A. A., Reznitskih O. G., Khaliullina A. S. Synthesis, Microstructure, and Electric Properties of $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ Films Obtained on Porous $\text{SrTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Substrates. *Rus. J. Electrochemistry*, 2016, vol. 52, no. 11, pp. 1057–1063.

21. Ishihara T., Sato K., Takita Y. Electrophoretic Deposition of Y_2O_3 -Stabilized ZrO_2 Electrolyte Films in Solid Oxide Fuel Cells. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, vol. 79, no. 4, pp. 913–919. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08525.x.

22. Sarkar P., Huang X., Nicholson P. S. Zirconia-Alumina Functionally-Graded Composites by Electrophoretic Deposition Techniques. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, vol. 76, no. 4, pp. 1055–1056. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb05335.x.

23. Meepho M., Wattanasiriwech D., Wattanasiriwech S., Aungkavattana P. Preparation of NiO-YSZ Substrate for Electrophoretic Deposition of thin YSZ Film. *Energy Procedia*, 2013, vol. 34, pp. 714–720. DOI: 10.1016/j.egypro.2013.06.804.

24. Safronov A. P., Kalinina E. G., Kotov Yu. A., Murzakaev A. M., Timoshenkova O. R. Elektroforeticheskoe osazhdenie nanoporoshkov na poristoi poverhnosti [Electrophoretic deposition of nanopowders on porous surface]. *Rossiiskie nanotekhnologii [Rus. nanotechnologies]*, 2006, vol. 1, no. 1–2, pp. 162–169 (in Russian).

25. Kalinina E. G. Fiziko-khimicheskie zakonomernosti elektroforeticheskogo osazhdeniya tonkoplechnogo tverdogo elektrolita na osnove ZrO_2 . Diss. Kand. khim. nauk. [Physical and chemical regularities of electrophoretic deposition of thin-film solid electrolyte based on ZrO_2 . Dr. chem. sci. diss.]. Ekaterinburg, 2010. 152 p.

26. Zou Y., Zhou W., Sunarso J., Liang F., Shao Z. Electrophoretic deposition of YSZ thin-film electrolyte for SOFCs utilizing electrostatic-steric stabilized suspensions obtained via high energy ball milling. *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2011, vol. 36, pp. 9195–9204. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.04.187.

27. Courtin E., Boy P., Piquero T., Vulliet J., Poirot N., Labetry-Robert C. A composite sol-gel process to prepare a YSZ electrolyte for Solid Oxide Fuel Cells. *J. Power Sources*, 2012, vol. 206, pp. 77–83. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.01.109

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Дунюшкина Лилия Адиевна – канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, Екатеринбург. Служебный тел.: 8(343) 362-33-43, e-mail: lidung@list.ru