



Н.Б. Павздерин,

А.В. Никонов, А.А. Соловьев*

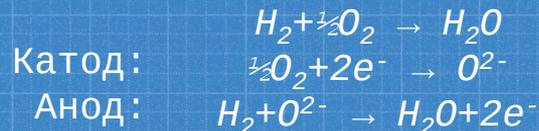
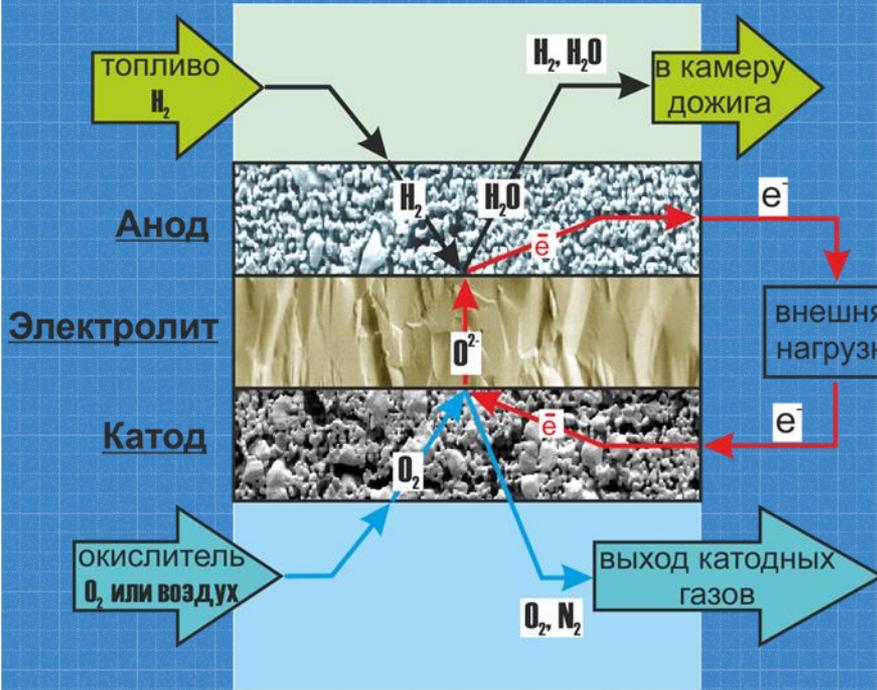
* Институт сильноточной электроники СО РАН

**Влияние на характеристики
электрода плотного подслоя на
границе электролит-пористый катод**

2021

г. Екатеринбург

Твердооксидные топливные элементы



достоинства ТОТЭ:

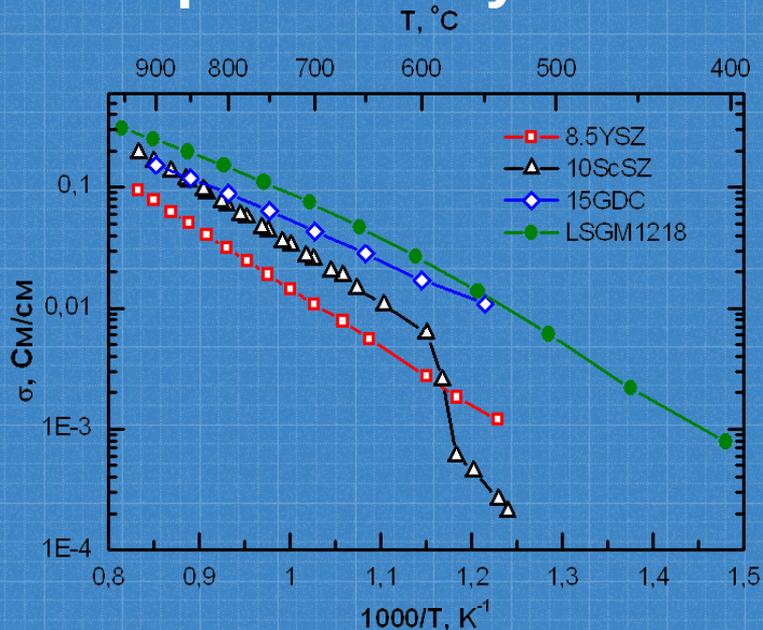
- Высокий КПД
- Модульная конструкция энергоустановок
- Возможность использования ТОТЭ совместно с газовыми турбинами
- Экологичность
- Возможность работы с разным видом топлива

Недостатки ТОТЭ:

- Ограниченный выбор материалов
- Высокие скорости ухудшения показателей
- Возникновение предельных токов
- Высокие термические напряжения
- длительное время запуска

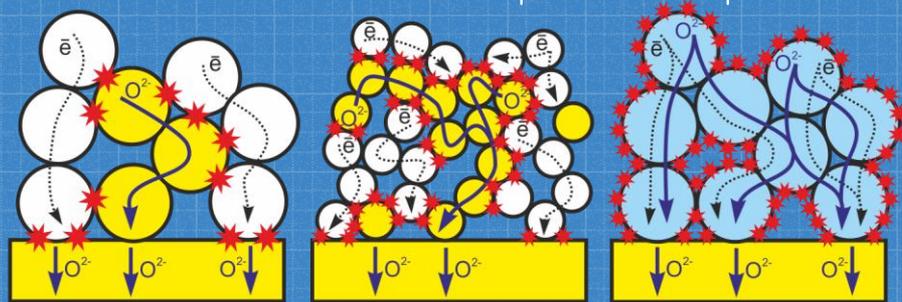


Стратегии уменьшения внутренних потерь ТОТЭ:



Температурные зависимости проводимости твердых электролитов

$$R = R_{эл} + R_{\eta-A} + R_{\eta-K}$$

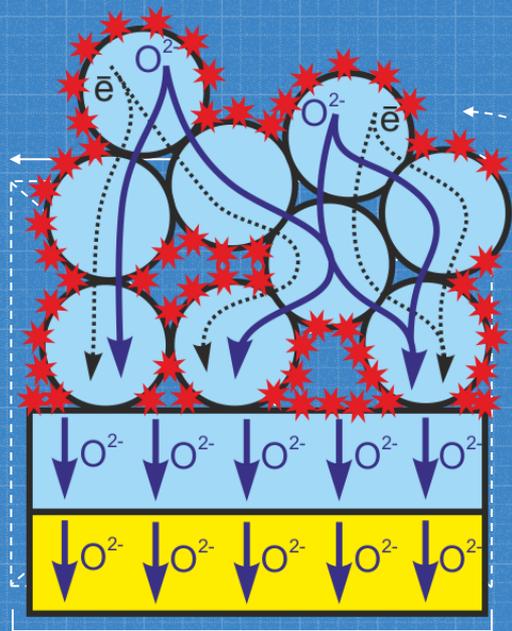


- материал с кислород-ионной проводимостью (электролит)
- материал с электронной проводимостью
- материал со смешанной ион-электронной проводимостью
- поток электронов
- поток ионов кислорода
- места протекания реакции восстановления кислорода

В настоящее время в ТОТЭ в качестве катодов чаще используются пористые слои композитного материала или материала со смешанной ион-электронной проводимостью. Основным методом улучшения их характеристик является расширение трехфазной границы за счет оптимизации микроструктуры.



Формирование плотного подслоя со смешанной ион-электронной проводимостью на границе электролит-пористый катод также может привести к снижению поляризационных потерь за счет улучшения переноса ионов кислорода между катодом и электролитом.



- Снижение поляризационного сопротивления
- Улучшение долговременной стабильности элемента (выдержка 300 ч при 800°C) из-за подавления формирования фазы SrZrO_3 границе LSFC-GDC.

Большинство работ по исследованию катодов с плотным подслоем было выполнено на электролите GDC.

Данные по уменьшению поляризационного сопротивления разнятся.

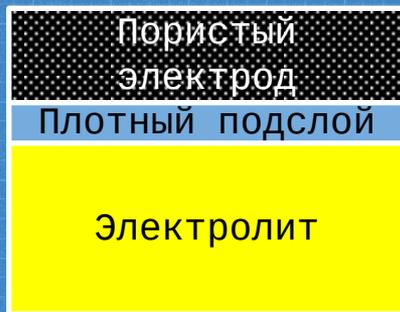


Цель работы:

Исследовать влияние на характеристики электрода плотного подслоя на границе электролит (LSGM) - пористый катод (LSFG).

Методом магнетронного напыления получить тонкие плотные подслои:

- Единичный слой LSFG на электролите LSGM;
- Чередующиеся слои LSFG/LSGM/LSFG на электролите LSGM;



Получить тонкий плотный слой электролита LSGM на композитном электроде LSFG/LSGM (2:1);

Исследовать влияния подслоев на электродные характеристики.



Исходные порошки:

Материал	Обозначение	Пр-ная группа	Параметр решетки, Å	γ_{XRD} , г/см ³
$\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}$	LSGM-1218	R-3c	a=5,522 c=13,465	6,68
$\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Fe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	LSFG-6005	R-3c	a=5,497 c=13,443	6,02
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.93}\text{Ga}_{0.07}\text{O}_{3-\delta}$	LSFG-5007	R-3c	a=5,511 c=13,415	6,16
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$	LSFG-7005	R-3c	a=5,510 c=13,424	6,147
$\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ga}_{0,75}\text{Mg}_{0,25}\text{O}_{3-\delta}$	LSGM-1525	Pm-3m	a = 3,918	6,56



Изготовление мишеней и подложек

Прессование
на одноосном
гидростатическом
прессе

LSFG

LSGM

Спекание

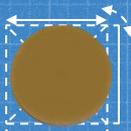
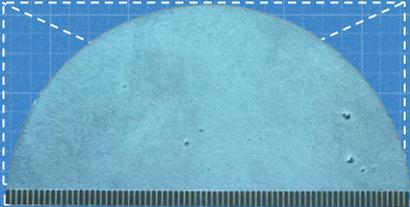
1300 (5 ч)

1400 (5 ч)

Характерные размеры

ρ_T - 92%,
 \varnothing 74 мм,
h 4,5 мм

ρ_T - 93-95%,
 \varnothing 12 мм,
h 0,7 мм



Нанесение покрытий методом магнетронного распыления

- Режимы: постоянного тока / высокочастотный.
- Расстояние от мишени до подложки 120 мм.
 - Без дополнительного нагрева.
- В атмосфере аргона (расход - 1.8 л/ч при давлении 0.32 Па) или кислород-аргоновой смеси (расход - 1.8 л/ч для Ar и 0.9 л/ч для O₂ при давлении 0.37 Па).
- В пробных экспериментах для подбора параметров напыления в качестве подложек использовали кремниевые пластины.
 - Плотность мощности разряда составила 7 Вт/см².
- Мощность источника питания от 200 до 300 Вт (RF).

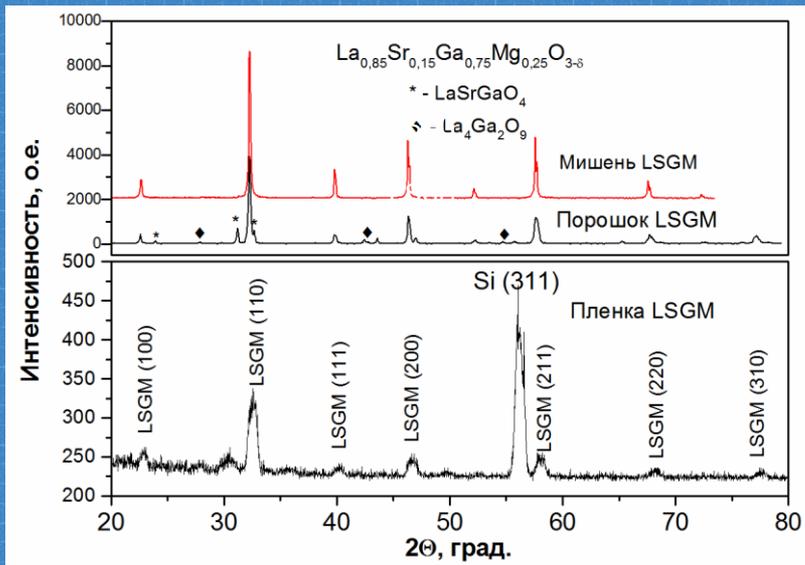




Исследование слоя электролита

Рентгенофазовый анализ покрытий

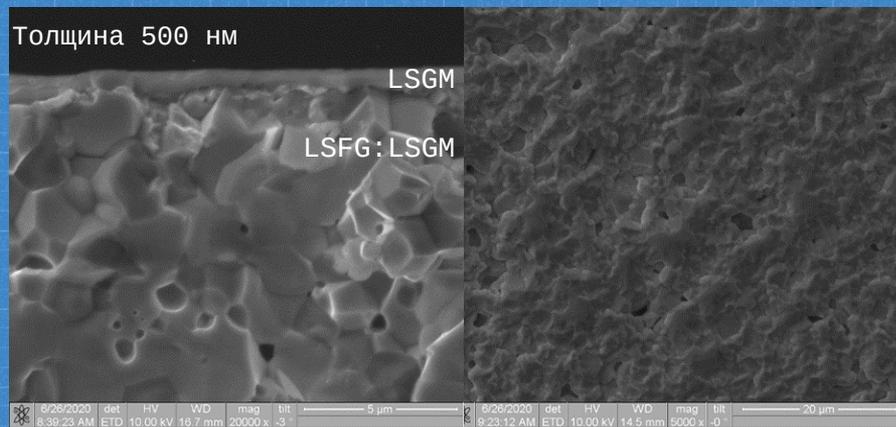
Материал	Атм	T _{отж} , °C	крист. фаза, об %	Параметр решетки, Å	ОКР, нм
LSGM-1525	Ar	1000	27	a=3.89	32
	Ar+O ₂	1000	27	a=3.85	44



Элементный состав покрытий

- Отношение А-катиона в покрытии к их количеству в мишени составляет 1,07 и 0.6 для La и Sr
- Отношение Ga и Mg - 1.19 и 0.44.

Материал	Состав покрытия			
	La	Sr	Fe	Ga
LSGM-1525	0.91	0.09	0.89	0.11

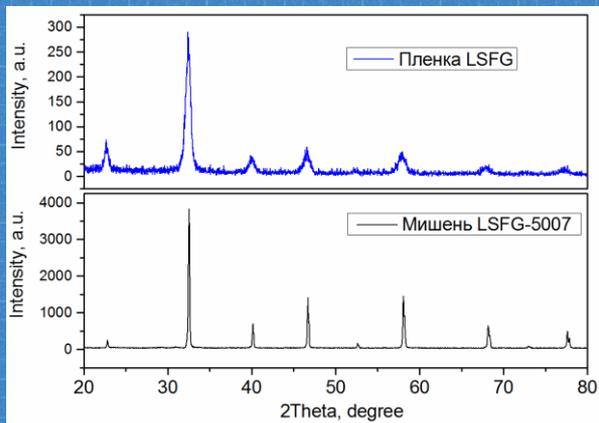




Исследование электродных подслоев

Рентгенофазовый анализ покрытий

Материал	Атм	T _{отж} , °C	крист. фаза, об %	Параметр решетки, Å	ОКР, нм
LSFG-6005	Ar	800	6	a=5,51 c=13,49	14
	Ar+O ₂	800	20	a=5,48 c=13,4	14
LSFG-5007	Ar+O ₂	800	100	a=5,54 c=13,39	32



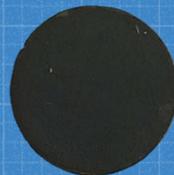
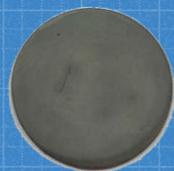
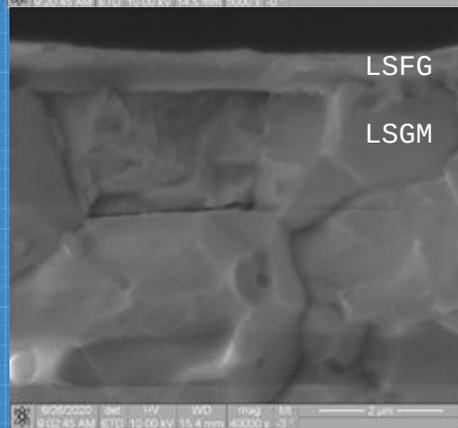
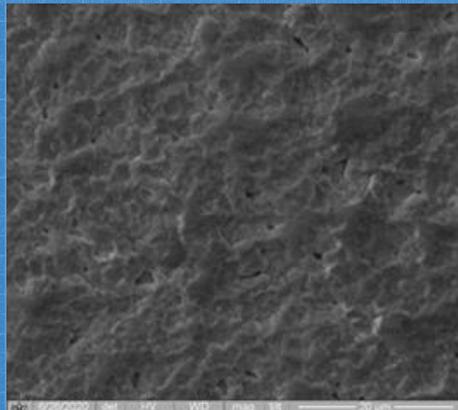
Элементный состав покрытий

- Наибольшее влияние на химический состав покрытия оказал химический состав мишени.
- Отношение А-катиона в покрытии к их количеству в мишени составляет 1.6-1.8 и 0.4-0.47 для La и Sr
- LSFG-6005 отношение Fe и Ga - 0.82 и 4.4,
- LSFG-5007 отношение Fe и Ga - 0.98 и 1.3.

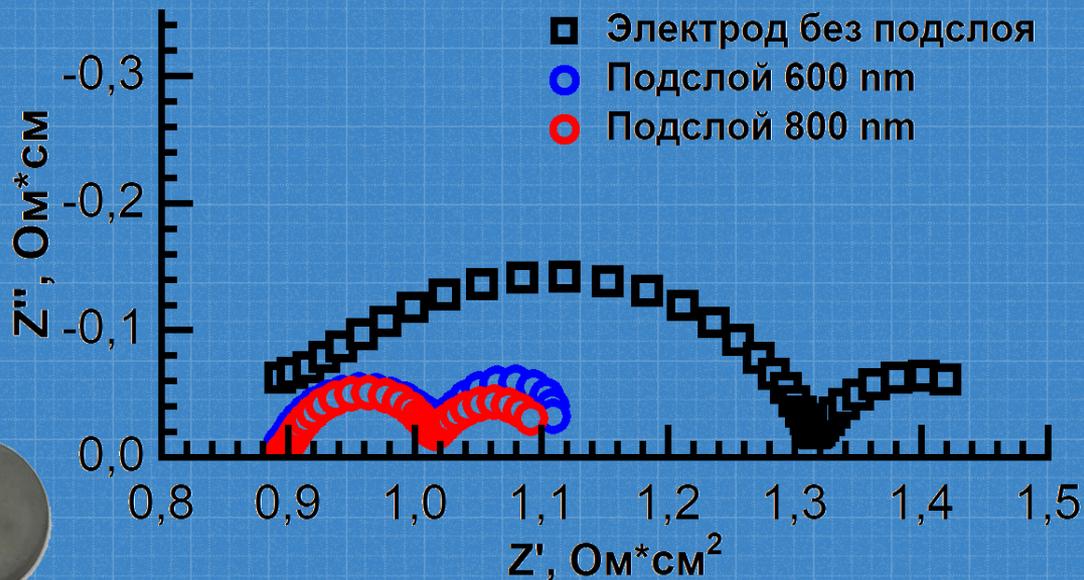
Материал	Атм	T _{отж} , °C	Состав покрытия			
			La	Sr	Fe	Ga
LSFG-6005	Ar	-	0.72	0.28	0.67	0.33
	Ar+O ₂	800	0.63	0.37	0.77	0.23
LSFG-5007	Ar+O ₂	-	0.8	0.2	0.9	0.1
	Ar+O ₂	800	0.8	0.2	0.91	0.09
	Ar	-	0.75	0.25	0.91	0.09



Исследование симметричных образцов



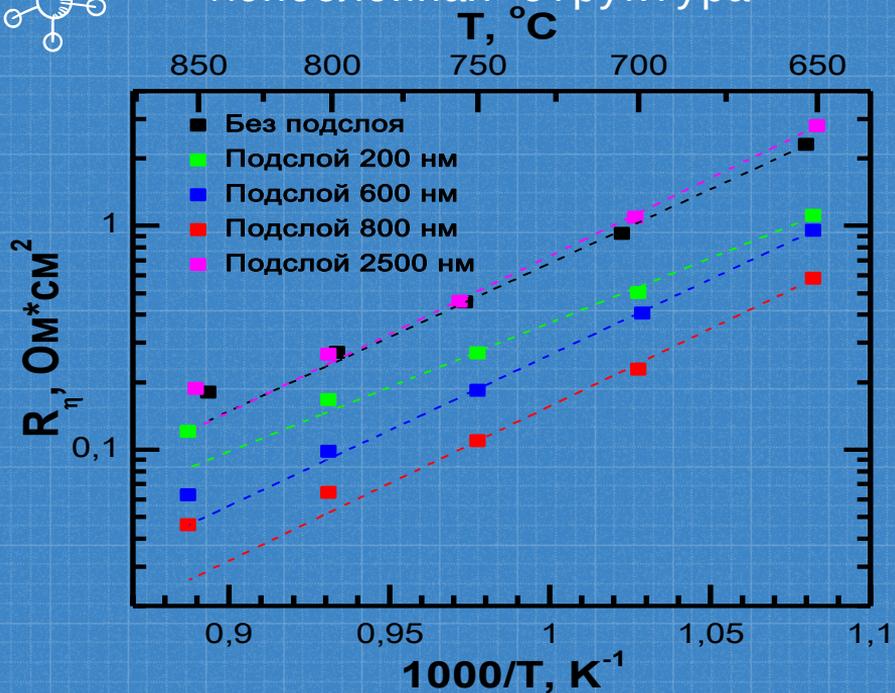
Спектры импеданса, симметричных ячеек



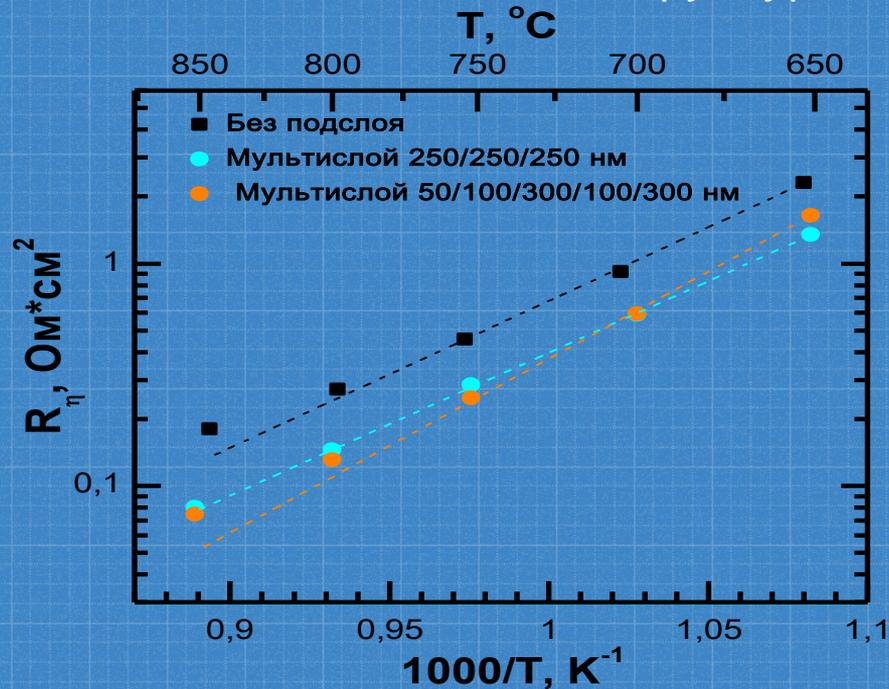
Формирование плотного подслоя со смешанной ион-электронной проводимостью на границе пористый электрод/электролит облегчает перенос ионов O^{2-}



Монослойная структура



Многослойная структура



T / Слой	200 нм	600 нм	800 нм	2500 нм	250/250/250 нм	50/100/300/100/300 нм
850 °C	33 %	65 %	75 %	-4 %	56	59
650 °C	52 %	59 %	75 %	-21 %	42	28



Выводы:

Отработано получение тонких плотных подслоев:

Монослой LSFG на электролите LSGM;

Многослойная структура LSFG/LSGM/LSFG на электролите LSGM;

Тонкий плотный слой электролита LSGM на композитном электроде LSFG/LSGM (2:1);

Исследованы электродные характеристики полученных образцов.



Финансирование работы

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 19-38-50118
«Мобильность»

Спасибо за внимание



Н.Б. Павздерин,

А.В. Никонов, А.А. Соловьев*

* Институт сильноточной электроники СО РАН

**Влияние на характеристики
электрода плотного подслоя на
границе электролит-пористый катод**

2021

г. Екатеринбург