

УДК: 541.135.5

## ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНОГО $ZrO_2-Y_2O_3$ ЭЛЕКТРОЛИТА ТВЕРДООКСИДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА МЕТОДАМИ ИМПУЛЬСНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ И МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

\*А.А. Соловьев, научный сотрудник, \*Н.С. Сочугов, старший научный сотрудник,

\*А.В. Шипилова, аспирант, \*В.П. Ротштейн, ведущий научный сотрудник,

\*\*А.Е. Тумашевская, магистрант, \*\*К.Б. Ефимова, магистрант

\*Институт сильноточной электроники СО РАН,

\*\*Томский политехнический университет

e-mail: lassie2@yandex.ru

Победитель конкурса молодых ученых «Наноматериалы для водородной энергетики» в рамках Международного научно-технического семинара «Водородная энергетика, как альтернативный источник энергии»

**Р**азработан новый способ формирования тонкопленочного  $ZrO_2-Y_2O_3$  электролита на несущем аноде твердооксидного топливного элемента с использованием импульсной электронно-пучковой обработки и магнетронного распыления. Исследована структура анодных подложек до и после обработки электронным пучком, а также образцов с покрытиями  $ZrO_2-Y_2O_3$  электролита. Получены вольтамперные и мощностные характеристики экспериментальных ячеек топливного элемента.

This paper reports results producing anode-supported YSZ electrolyte thin films by magnetron sputtering method for solid oxide fuel cell applications. Pulsed electron-beam treatment was used for preprocessing porous anode substrates for the purpose reducing their surface porosity. Microstructures of the anode substrates before and after electron-beam modification as well as samples with YSZ electrolyte films have been investigated. Current – voltage and powered characteristics of experimental fuel cell was measured.

**Ключевые слова:** водородная энергетика, твердооксидный топливный элемент, тонкопленочный электролит, модификация, импульсная электронно-пучковая обработка

**Key words:** hydrogen energy, solid oxide fuel cell, YSZ electrolyte, modification, pulsed electron-beam treatment

### ВВЕДЕНИЕ

Разработке твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) уделяется большое внимание в ряде ведущих стран мира, в том числе, и в России. На сегодняшний день фактором, сдерживающим широкое распространение этого вида топливных элементов (ТЭ), является их высокая рабочая температура  $\sim 800 - 1000^\circ\text{C}$ . Для создания коммерческого и эффективного ТОТЭ необходимо решить актуальнейшую задачу – снизить его рабочие температуры до  $600 - 750^\circ\text{C}$ , что может быть достигнуто либо за счет использования новых материалов электролита, обладающих высокой ионной проводимостью при пониженных температурах, либо путем уменьшения толщины основных функциональных слоев ТЭ, и, в первую очередь, толщины электролита [1, 2]. Последний подход был использован в данной работе.

В качестве материала для изготовления электролита ТОТЭ чаще всего используется композиционная керамика на основе  $ZrO_2-Y_2O_3$  (стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония YSZ). Требования, предъявляемые к данному материалу, достаточно высоки: он должен быть механически прочным и химически стойким при высоких температурах, иметь механическую и химическую стабильность во времени, обладать максимальной ионной и минимальной электронной проводимостью, а также быть газонепроницаемым. Падение нап-

ряжения на нем должно быть минимальным и обуславливаться только омическим сопротивлением. Важно отметить, что уменьшение толщины пленки электролита не должно приводить к ухудшению ее газонепроницаемости, что чаще всего является результатом наличия в пленке различных дефектов, таких, как трещины и поры, а также отслаивание пленки от подложки.

В конструкции ТОТЭ с несущим анодом тонкопленочный (толщиной порядка  $1 - 3$  мкм) газоплотный электролит необходимо получить на поверхности пористой подложки, которая для обеспечения стабильной работы ТЭ, в частности, для снижения концентрационных потерь, обычно имеет пористость порядка 40% и размеры пор от сотен нанометров до десяти микрон. Для достижения высокой газонепроницаемости  $ZrO_2:Y_2O_3$  покрытия целесообразно проводить предварительную поверхностную модификацию пористых анодов ТОТЭ для создания модифицированных и интерфейсных слоев на их поверхности [3–5].

Представлялось целесообразным разработать способ формирования тонкопленочного электролита на базе пористого анода для практического использования данной системы (анод – электролит) в твердооксидных топливных элементах, работающих при пониженных ( $\sim 600-750^\circ\text{C}$ ) температурах. Достижение поставленной цели требовало решения ряда задач, таких как: разработка способа предваритель-

ной модификации пористой анодной подложки, разработка способа формирования тонкопленочного электролита ( $ZrO_2:Y_2O_3$ ) на основе модифицированной анодной подложки, исследование электрических характеристик формируемой структуры «анод – электролит». Для решения поставленных задач были использованы вакуумные ионно – плазменные методы обработки материалов. Формирование тонких пленок электролита осуществляли методом реактивного магнетронного распыления  $ZrY$  мишени. Метод импульсной электронно-пучковой обработки выбран для проведения предварительной поверхностной модификации пористых анодных подложек.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве подложек использовали восстановленные пористые аноды твердооксидного топливного элемента, представляющие из себя металлокерамику, состоящую из смеси гранул никеля и легированного оксидом иттрия диоксида циркония (60 об.% Ni + 40 об.%  $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_{1.95}$  (Ni/YSZ)), полученные в результате высокотемпературного спекания ( $t = 1450^\circ C$ , 2 ч изотермической выдержки) сырой полимерной ленты, изготовленной методом шликерного литья (производство фирмы ESL ElectroScience). Анодные подложки представляли собой двухслойную конструкцию диаметром 20 мм, состоящую из основного (толщина 0.5 мм, размер пор 1.5 – 2 мкм) и функционального (толщина 15 мкм, размер пор ~ 0.6 мкм) слоев. Газопроницаемость ( $K$ ) такой конструкции ~  $770 \cdot 10^{-6} \text{ см}^4/\text{г}\cdot\text{сек}$ .

Модификацию поверхностного слоя пористых анодных подложек с целью изменения размера пор в приповерхностном слое осуществляли с помощью импульсной электронно-пучковой обработки (ЭПО). Этот метод, основанный на импульсном плавлении и высокоскоростной закалке из расплава, позволяет формировать в приповерхностных слоях мишени из неорганических материалов субмикро-и нанокристаллические структуры с улучшенными свойствами [6–8]. Использовали электронный источник, генерирующий низкоэнергетичный сильноточечный электронный пучок с энергией электронов 10 – 12 кэВ, током пучка ~ 15 кА, диаметром пучка 70 – 80 мм и длительностью импульса 2 – 3.5 мкс. Обработку проводили при следующих значениях плотности энергии пучка:  $E_s = 0.8; 1.5; 2.5; 3.5$  и  $4.5 \text{ Дж}/\text{см}^2$ ; количество импульсов ( $N$ ) составляло от 1 до 9; скорость закалки из расплава на поверхности мишени достигала ~  $10^{10} \text{ К}/\text{с}$ . Рабочее давление в камере составляло  $3.8 \cdot 10^{-4}$  торр. Часть образцов облучали при начальной («фоновой») температуре 600 – 700°C.

Процесс ЭПО осуществляли двумя способами: первый заключался в обработке электрон-

ным пучком исходной пористой анодной подложки, второй – в обработке электронным пучком анодной подложки с предварительно нанесенным на нее тонким (0.5 – 2 мкм) подслоем электролита.

Для формирования тонкопленочного электролита применяли метод магнетронного распыления, в котором в качестве подложки служили модифицированные пористые аноды ТОТЭ. Напыление проводили на вакуумной установке, оснащенной несбалансированной магнетронной распылительной системой с дисковым катодом, выполненным из  $Zr_{0.86}Y_{0.14}$  сплава, диаметром 120 мм и толщиной 8 мм. Вакуумная камера, в которую устанавливался магнетрон, имела размеры  $600 \times 600 \times 600 \text{ мм}^3$ , и турбомолекулярным насосом создавали в нем остаточное давление  $6 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ . Эксперименты по напылению пленок YSZ электролита проводили в  $Ar/O_2$  атмосфере, рабочие давления составляли 0.2 – 0.3 Па. Температура подложек в процессе напыления покрытий составляла 550 – 600°C.

Напыление покрытий осуществляли с использованием импульсного питания магнетронной распылительной системы с частотой 50 кГц. Рабочее напряжение изменяли в пределах 420 – 460 В, рабочий ток – 3.2 – 3.6 А, мощность магнетрона – 1.5 кВт, при этом скорость роста покрытий составила 2.3 мкм/час.

Измерения газопроницаемости образцов до и после их обработки электронным пучком, а также образцов с нанесенными на них покрытиями электролита проводили, как описано в [9].

Для исследования электрических характеристик ТОТЭ с тонкопленочным электролитом изготавливали электрохимическую ячейку, представляющую собой систему: воздух (кислород), Pt,  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3 / ZrO_2:Y_2O_3 / (Ni / ZrO_2:Y_2O_3)$ , Pt,  $H_2$ .

Схема эксперимента приведена на рис. 1.

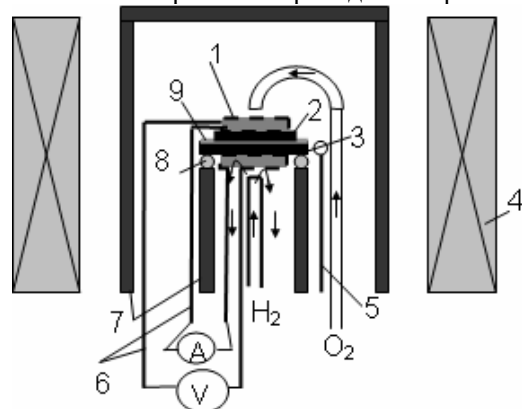


Рис. 1. Схема установки для измерения электрических характеристик ТОТЭ: 1 – платиновая сетка; 2 – катод; 3 – анод; 4 – рабочий объем печи; 5 – термопара; 6 – платиновые провода; 7 – алюминиевые трубки для установки образца; 8 – анодное уплотнение; 9 – электролит.

Исследование электрических характеристик осуществляли в диапазоне рабочих температур 550 – 800°С. Скорость изменения температуры не превышала 300°С/ч. В качестве топлива для ТОТЭ использовали водород, в качестве окислителя – воздух или кислород. В анодное пространство водород подавали на протяжении всего эксперимента с расходом 35 мл/мин, скорость подачи окислителя в катодное пространство – 100–110 мл/мин. Испытания электрических характеристик проводили в специальном устройстве – ProboStat™ фирмы NorECs, предназначенном для измерения электрических свойств ТОТЭ, исследования характеристик электролита, межфазных границ и электродов в контро-

лируемой атмосфере при высоких температурах.

В ходе испытаний измеряли: напряжение холостого хода ( $U_x$ ), вольтамперную характеристику (ВАХ)  $U_n=f(I)$ . По результатам измерения ВАХ рассчитывали снимаемую электрическую плотность мощности  $P_{max}$ .

Исследования микроструктуры и морфологии образцов на различных этапах обработки проводились на сканирующем электронном микроскопе (Philips SEM 515).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Описание образцов, параметры ЭПО и результаты измерений газопроницаемости приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры импульсной электронно-пучковой обработки образцов и их газопроницаемость.

№ образца	Описание образца	Параметры ЭПО обработки			Газопроницаемость $K \cdot 10^{-6}, \text{см}^4/\text{Г} \cdot \text{с}$
		Плотность энергии пучка $E_s, \text{Дж}/\text{см}^2$	Количество импульсов, $N$	Температура при ЭПО, °С	
1	Ni/YSZ	-	-	20	768
2	Ni/YSZ+ЭПО	0.8	3	20	140–180
3	Ni/YSZ+ЭПО	2.5	3–9	20	40–55
4	Ni/YSZ+ЭПО	2.5	3	700	35–40
5	Ni/YSZ+ЭПО	3.5	3	20	55
6	Ni/YSZ+ЭПО	4.5	3	20	70–85
7	Ni/YSZ+YSZ(0.5мкм)+ЭПО	2.5	3	700	35–40
8	Ni/YSZ+YSZ(1.5мкм)+ЭПО	2.5	3	700	40
9	Ni/YSZ+ЭПО+YSZ(2мкм)	0.8	1	20	7–11
10	Ni/YSZ+ЭПО+YSZ(2мкм)	0.8	2	20	9
11	Ni/YSZ+ЭПО+YSZ(2мкм)	0.8	2	700	3
12	Ni/YSZ+ЭПО+YSZ(2мкм)	0.8	4	700	7–8
13	Ni/YSZ+YSZ(1мкм)+ЭПО+YSZ(2 мкм)	0.8	2	700	1.23
14	Ni/YSZ+YSZ(2мкм)+ЭПО+YSZ(2 мкм)	0.8	2	700	1.98

Импульсная электронно-пучковая обработка позволяет существенно изменить микроструктуру поверхности пористых анодных подложек. В результате облучения происходит оплавление поверхностного слоя на глубину 1 – 1.5 мкм. При этом глубина модифицированного слоя не изменяется с ростом плотности энергии электронного пучка в диапазоне 0.8 – 4.5 Дж/см<sup>2</sup>, что связано с большой пористостью образцов и низкой теплопроводностью керамики, входящей в их состав.

При  $E_s \leq 2.5 \text{ Дж}/\text{см}^2$  и  $N \leq 3$  оплавление поверхностного слоя приводит к снижению газопроницаемости анодов от  $\sim 770 \cdot 10^{-6} \text{ см}^4/\text{Г} \cdot \text{сек}$  (до обработки) до  $(35 - 55) \cdot 10^{-6} \text{ см}^4/\text{Г} \cdot \text{сек}$  (после ЭПО). Кроме того, происходит некоторое уменьшению шероховатости поверх-

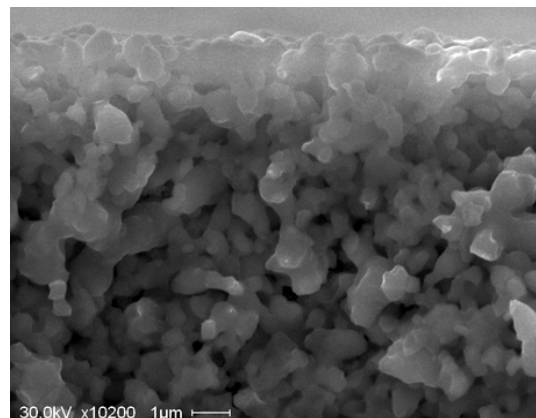


Рис. 2. Микроструктура поперечного излома анодной подложки после ЭПО (образец № 2). Сканирующая электронная микроскопия.

ности, которая, однако, остается достаточно развитой (рис. 2). Это обстоятельство должно способствовать формированию развитой трехфазной границы между подложкой и напыляемой на нее пленкой электролита, что, в свою очередь, возможно, окажет положительное влияние на электрохимические характеристики ТОТЭ.

По мере увеличения плотности энергии пучка ( $E_s > 2.5 \text{ Дж/см}^2$ ) и количества импульсов ( $N > 3$ ) оплавление поверхностного слоя значительно усиливается, и происходит практически полное сглаживание поверхности образцов. Микроструктурные исследования показали, что при таких режимах облучения на поверхности появляется сеть микротрещин, которые распространяются на всю глубину слоя, закаленного из расплава. Кроме того, на поверхностях образцов, облученных при  $E_s > 2.5 \text{ Дж/см}^2$ , наблюдались одиночные микрократеры диаметром до 20 – 25 мкм. Трещинообразование связано с формированием в приповерхностном слое, закаленном из жидкого

состояния, термических и фазовых напряжений. Появление микрократеров может быть следствием локального перегрева материала подложки в местах расположения вторых фаз с пониженной теплопроводностью. Газопроницаемость анодов после обработки в режимах с плотностью энергии пучка  $E_s > 2.5 \text{ Дж/см}^2$  снижается до значений  $(55 - 85) \cdot 10^{-6} \text{ см}^4/\text{г}\cdot\text{сек}$ . Очевидно, что трещины микронной ширины и микрократеры не будут закрыты газонепроницаемой пленкой электролита толщиной порядка 1 – 3 мкм.

«Фоновый» нагрев анодных подложек до температуры 600 – 700°C в процессе ЭПО позволяет несколько уменьшить трещинообразование на поверхности облученных образцов (рис. 3). Мы объясняем это снижением температурных градиентов, формируемых при импульсном нагреве. Уменьшение количества микротрещин косвенно подтверждается уменьшением газопроницаемости по сравнению с образцами, облученными при комнатной температуре (см. табл. 1).

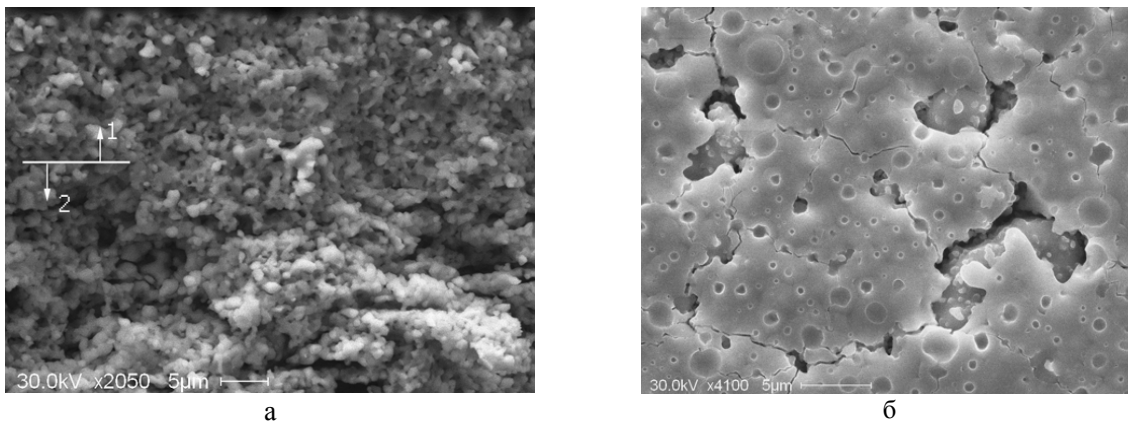


Рис. 3. Микроструктура пленки электролита  $\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$  после ЭПО: (а) без «фонового» нагрева; (б) с «фоновым» нагревом. Сканирующая электронная микроскопия.

На рис. 4а показана микроструктура поперечного сечения (излом) системы пористый анод-электролит. Видно, что пленка электролита имеет столбчатую структуру и переходный слой

между подложкой и покрытием отсутствует. Для сравнения на рис. 4б показана аналогичная структура, полученная на подложке с YSZ подслоем, подвергнутой ЭПО.

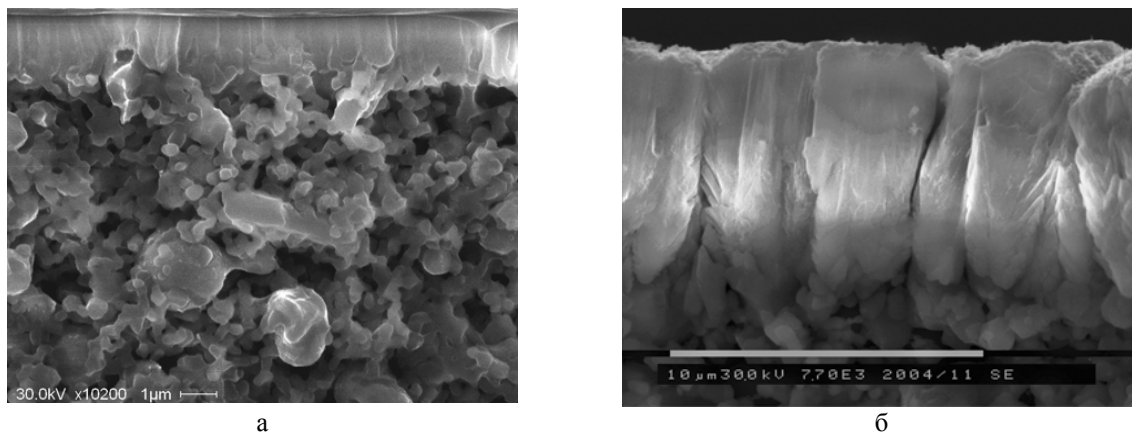


Рис. 4. Микроструктура пленок  $\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$  электролита, полученных на: а – немодифицированной пористой подложке; б – подложке с подслоем, обработанным электронным пучком (образец №13). Сканирующая электронная микроскопия.

Из приведенного изображения видно, что формируется достаточно однородная плотная пленка электролита, отсутствуют четкие границы и между мелкими зернами, и между крупными элементами структуры. Обработка электронным пучком тонкого  $ZrO_2:Y_2O_3$  подслоя на первом этапе формирования пленки электролита (рис. 5), приводит к переплавлению системы подложка–пленка, в результате чего на поверхности анодной подложки образуется плотный слой сплава Ni с  $ZrO_2:Y_2O_3$  толщиной 1 – 1.5 мкм, имеющий гладкую поверхность, при этом столбчатая структура оказывается полностью подавлена.

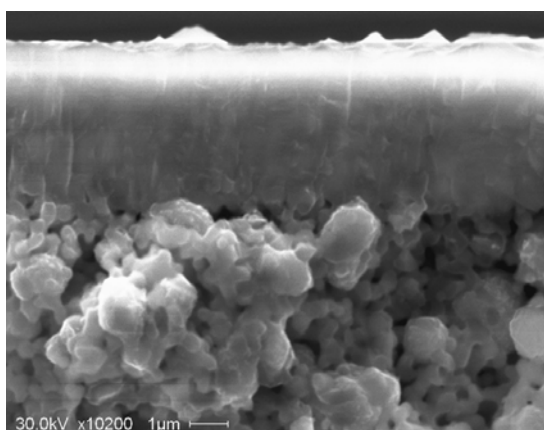


Рис. 5. Микроструктура поперечного излома анодной подложки с  $ZrO_2:Y_2O_3$  подслоем после ЭПО (образец № 7). Сканирующая электронная микроскопия.

На поверхности таких образцов была обнаружена сеть микротрещин шириной не более 1 мкм, которые, однако, не распрост-

раняются на всю глубину  $ZrO_2:Y_2O_3$  подслоя, обработанного электронным пучком, а носят поверхностный характер. Предварительный («фонный») нагрев подложки с подслоем до 600 – 700°C перед ЭПО, как и в предыдущем случае, позволил существенно уменьшить трещинообразование на поверхности. Благодаря такой обработке, последующий рост пленки электролита осуществляется не с вершин гранул пористой подложки, а с практически гладкой поверхности, что обуславливает формирование плотной структуры. Измерения газопроницаемости показали, что такой режим обеспечил формирование наиболее газоплотных ( $K \sim 1.23 \cdot 10^{-6}$  см<sup>4</sup>/г·сек)  $ZrO_2:Y_2O_3$  покрытий (образец №13) при толщине не более 3 мкм.

Результаты измерения электрических характеристик экспериментальной ячейки, изготовленной на базе образца № 13, представлены и на рис. 6. Напряжения разомкнутой цепи  $U_x$  топливных ячеек составляли 0.97 – 1.03 В при рабочей температуре не более 800°C. ВАХ всех экспериментальных ячеек ТОТЭ в пределах измерений были близки к линейным. Электрические характеристики оказались стабильны в течение всего времени измерения. Следует отметить, что для всех образцов наблюдался стремительный рост снимаемой мощности при увеличении рабочей температуры. Максимальные плотности мощности ( $P_{max}$ ) 620 мВт/см<sup>2</sup> и 940 мВт/см<sup>2</sup> получены для образца № 13 при рабочей температуре 800°C и использовании в качестве окислителя воздуха и кислорода, соответственно. При рабочей температуре 650°C плотности мощности для данного образца составили 220 мВт/см<sup>2</sup> в атмосфере воздуха и 270 мВт/см<sup>2</sup> – на кислороде

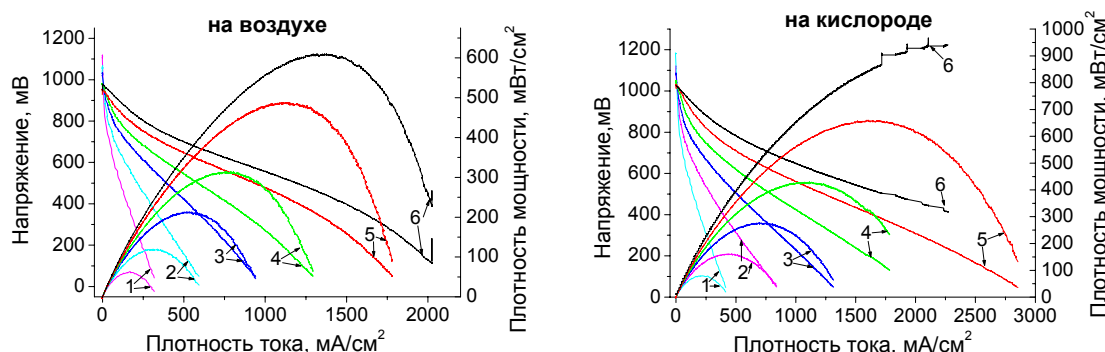


Рис. 6. Вольтамперные и мощностные характеристики экспериментальной ячейки топливного элемента на базе образца № 13, полученные на воздухе и кислороде (1 – 550°C; 2 – 600°C; 3 – 650°C; 4 – 700°C; 5 – 750°C; 6 – 800°C).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совокупность представленных результатов микроструктурных исследований пористых анодных подложек до и после их модификации и образцов с покрытием  $ZrO_2:Y_2O_3$  электролита,

а также измерения газопроницаемости этих образцов показали эффективность использования метода импульсной электронно-пучковой обработки для модификации пористых анодных подложек ТОТЭ с целью управ-

ления пористостью и размером пор их поверхностного слоя, а также для обработки тонких пленок  $ZrO_2:Y_2O_3$  с целью формирования плотной структуры электролита. На основании полученных результатов были определены оптимальные параметры такой ЭПО. Показано, что максимально газоплотные пленки электролита  $ZrO_2:Y_2O_3$  получаются при ЭПО системы «пористая анодная подложка –  $ZrO_2:Y_2O_3$  подслоя», при этом толщина  $ZrO_2:Y_2O_3$  подслоя должна составлять  $\sim 1$  мкм, плотность энергии пучка  $\sim 0.8 - 2.5$  Дж/см<sup>2</sup>, число импульсов – 1 – 3. Установлено, что предварительный нагрев анодных подложек перед ЭПО до температуры 600 – 700°C при прочих одинаковых условиях

позволяет уменьшить трещинообразование на поверхности облученных образцов.

Эффективность предложенного метода подтверждена исследованиями вольтамперных и мощностных характеристик. Полученные нами значения плотности мощности находятся на уровне лучших мировых результатов.

*Авторы благодарят К.В. Карлика за облучение образцов и В.П. Ротштейна за обсуждение результатов.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (Государственный контракт № 02.513.11.3455).*

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Electrical and microstructural investigations of cermet anode/YSZ thin film systems / D. Kek [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2001. – Vol. 21. – P. 1861–1865.
2. Colossal ionic conductivity at interfaces of epitaxial  $ZrO_2:Y_2O_3/SrTiO_3$  heterostructures / J. Garcia-Barriocanal [et al.] // Science. – 2008. – Vol. 321. – P. 676–680.
3. Influence of pre- and post-heat treatment of anode substrates on the properties of DC-sputtered YSZ electrolyte films / E. Wanzenberg [et al.] // Solid state ionics. – 2003. – Vol. 159. – P. 1–8.
4. Surface modification of a fuel cell material by ion implantation / A. G. J. Vervoort [et. al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2002. – Vol. 190. – P. 813–816.
5. DC Sputtering of yttria-stabilised zirconia films for solid oxide fuel cell applications / B. Hobein [et. al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2001. – Vol. 21. – P. 1843–1846.
6. Поверхностная модификация титанового сплава низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком при повышенных начальных температурах / В. П. Ротштейн [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2006. – №1. – С. 62–72.
7. Microstructure of the near-surface layers of austenitic stainless steels irradiated with a low-energy, high-current electron beam / V. P. Rotshtein [et. al.] // Surface and Coatings Technology. – 2004. – P. 382–386.
8. Production and application of low-energy, high-current electron beams / G. E. Ozur [et. al.] // Laser and Particle Beams. – 2003. – Vol. 21. – P. 157–174.
9. Импульсная электронно-пучковая модификация поверхности пористых анодов твердооксидных топливных элементов / А. А. Соловьев, Н. С. Сочугов, А. В. Шипилова, В. П. Ротштейн, Н. Ф. Ковшаров // Альтернативная энергетика и экология. – 2009. – № 9 (77). – С. 27–32.