

АТТЕСТАЦИЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОЛИТА BIMEVOX

Вылков А.И., Шафигина Р.Р., Захватшин А.А., Гилев А.Р.

ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия (620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, Институт естественных наук, департамент «Химический факультет»), e-mail: aleksey.vylkov@usu.ru

Осуществлён синтез твердого электролита $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{10.7}$. С этим электролитом изготовлены три ячейки, две из которых реализуют плоскую модель топливного элемента, а третья – близка к трубчатой модели. Ячейки плоского типа отличаются друг от друга только герметизирующими агентами: были применены высокотемпературное стекло и тефлон. Собранные ячейки исследованы. Определены равновесные значения ЭДС. Для ячеек всех типов обнаружены низкие значения равновесных ЭДС. Возможные причины этого: негазоплотная таблетка электролита, негерметичный стык между подводящей трубкой и таблеткой электролита, число переноса ионов электролита заметно меньше 1. Путём снятия вольтамперных характеристик сделана оценка пиковой мощности различных ячеек. Относительно меньшие удельные мощности ячейки трубчатого типа, скорее всего, вызваны сложностью нанесения внутреннего электрода (анода) в трубе с внутренним диаметром ~ 1,5 мм. Меньшие удельные мощности ячейки планарного типа с высокотемпературным стеклом по сравнению с ячейкой с тефлоновой прокладкой, скорее всего, вызваны деградацией внутреннего электрода (анода) из-за частичного покрытия его высокотемпературным стеклом в процессе герметизации.

Ключевые слова: топливный элемент, твердый электролит, электрод, сложный оксид, BIMEVOX, BIFEVOX.

INVESTIGATION OF SOLID OXIDE FUEL CELLS BASED ON BIMEVOX ELECTROLYTE

Vylkov A.I., Shafigina R.R., Zahvatoshin A.A., Gilev A.R.

Ural Federal University n.a. First Russian President B.N. Eltshin, Yekaterinburg, Russia (620000, Yekaterinburg, av. Lenina, 51, chemical department), e-mail: aleksey.vylkov@usu.ru

Solid electrolyte $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{10.7}$ was obtained by means of polymer-salt composition pyrolysis. There were produced three solid oxide fuel cells containing this electrolyte. Two of them have planar model of fuel cell. The configuration of the third cell is similar to the tube model. The planar cells differ from each other only in sealing agents. High temperature glass and Teflon were used as sealing agents in these planar cells. Study of all cells was carried out. EMF equilibrium values of these cells were determined. Low magnitudes of equilibrium EMF were determined for all cells. Possible reasons of these values are the following: not a gasproof electrolyte tablet, not a gasproof junction between the tube and the electrolyte tablet, ions transfer number of electrolyte is far less than 1. Peak powers of all cells were estimated by means of measuring of voltage-current characteristics. Specific power of the tube type cell is relatively less than others because of complication of putting internal electrode (anode) in tube with internal diameter ~ 1,5 mm. Specific power of planar cell with high temperature glass is less than specific power of planar cell with Teflon because of partial spreading of anode by high temperature glass during sealing process.

Key words: fuel cell, solid electrolyte, electrode, complex oxide, BIMEVOX, BIFEVOX.

Введение

В данной работе объектом исследования выступает топливный элемент на основе твёрдого электролита $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$ ($x=0.3$), одного из представителей семейства BIMEVOX. Это твердые растворы на основе $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ с α -, β - и γ -типом структуры с разными степенями разупорядочения [6]. Исследователи много внимания уделили семейству BIMEVOX. Возможность существования той или иной модификации зависит от концентрации допанта, и для твердых растворов, содержащих железо, авторы [2] определили, что $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$ при $x=0.05$ и 0.10 – это α -модификация $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$, $x=0.125$ и 0.15 – смесь α - и β -

модификаций, $x=0.175$ (независимо от метода синтеза) и 0.20 (твердофазный синтез) – β -модификация, 0.20 (пиролиз полимерно-солевых композиций (ПСК)) – смесь β - и γ -модификаций, $x \geq 0.25$ – γ -модификация.

В работах [1; 2] методом импедансной спектроскопии были определены температурные зависимости общей электропроводности твёрдых растворов ВIFEVOX различных составов (в интервале температур $800-300$ °С). Было показано, что образцы с $x=0.25-0.7$ при всех исследованных температурах находятся в γ -модификации, в то время как температурные зависимости электропроводности образцов с $x=0.05-0.2$ испытывают перегибы, т.е. наблюдаются полиморфные превращения. Проводимость образцов, полученных по растворным технологиям для ВIFEVOX всегда выше, чем для образцов, полученных твердофазным способом. Было обнаружено, что наибольшей проводимостью среди изученных в [1; 2] твёрдых растворов ВIFEVOX со структурой γ -модификации обладает твёрдый раствор $x=0.3$, полученный по методу пиролиза ПСК.

Авторы [2] для $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$ ($x = 0.3$) провели исследование кристаллической структуры в зависимости от T и $p(\text{O}_2)$. Оказалось, что этот допированный ванадат висмута остается стабильным и не меняет своей кристаллической структуры во всем исследованном интервале $25 \leq T, \text{ }^\circ\text{C} \leq 800$ и $-18 \leq \lg(p(\text{O}_2), \text{ атм.}) \leq -0.667$. Интервалы T и $p(\text{O}_2)$, в которых $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$ ($x = 0.3$) остается стабильным, значительно шире, чем у $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{11}$ ($x = 0.2$), по данным кулонометрического титрования, проведенного Хартоном с сотр. [5]. Например, при $T=700$ °С $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{11}$ ($x = 0.2$) разлагается уже при $\lg(p(\text{O}_2), \text{ атм.}) = -1.4$, тогда как $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$ ($x = 0.3$) остается стабильным при $\lg(p(\text{O}_2), \text{ атм.}) = -18$. Следовательно, наиболее перспективно использование в качестве электролита ТОТЭ $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ ($x=0.3$).

В [8] было изучено взаимодействие предназначенных для герметизации ТОТЭ стекол состава $30\text{SrO} \cdot 40\text{SiO}_2 \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{A}_2\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{La}, \text{Y}, \text{Al}$) с допированным ванадатом висмута $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{11}$. Образцы стекол получали из оксидов соответствующих элементов, которые перетирали и, постепенно нагревая до 1500 °С, плавил. После чего расплав быстро охлаждали, выливая его на холодную медную поверхность [7]. У всех стекол были измерены коэффициенты термического расширения, которые составили порядка 10^{-6} K^{-1} [7], что примерно соответствует КТР электролита. Из всех стекол наилучшие результаты показал образец состава $30\text{Sr} \cdot 40\text{SiO}_2 \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$ (высокая химическая и термическая стабильность, отсутствие нежелательных фаз), из чего авторами был сделан вывод о применимости данного стекла в качестве герметика для топливного элемента на основе электролита $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{11}$ [8].

Таким образом, соединение $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{10.7}$ является перспективным, но малоизученным материалом. Его высокая устойчивость в широком диапазоне T и $p(\text{O}_2)$, в сочетании с высокой электропроводностью, которая носит преимущественно кислородно-ионный характер, открывает широкий спектр возможностей для использования этого электролита в электрохимических устройствах. Поэтому перед данной работой поставлены следующие цели: сборка и аттестация топливных элементов на основе $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{10.7}$, сконструированных различными способами, сравнение их характеристик.

Экспериментальная часть

Для синтеза изучаемых соединений в работе использовали следующие исходные соединения: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (чда), $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (чда), V_2O_5 (осч), H_3BO_3 (чда), SiO_2 (хч), SrO (чда). Синтез поликристаллического $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{10.7}$ был проведен методом пиролиза полимерно-солевых композиций с последующим отжигом при 700°C в течение 5 часов. Рентгено-фазовым анализом установлено, что полученный образец не содержит примесных фаз и соответствует γ -модификации $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. Полученный порошок был спрессован действием изостатического давления величиной 100 атм с поливиниловым спиртом в качестве связующего. Для испытания топливных ячеек были приготовлены образцы двух типов. Первый тип – образцы в виде диска диаметром 9 мм и толщиной 1 мм. Второй тип – образцы в виде бруска с длиной 30 мм, шириной 3 мм и высотой 4 мм. В последних были сделаны сквозные круглые отверстия по всей длине бруска.

Для проведения эксперимента был осуществлен сбор трех ячеек, две из которых реализуют плоскую модель топливного элемента, а третья – близка к трубчатой модели. Различие первых двух ячеек заключается в использовании различного герметизирующего агента, в качестве которого применялись высокотемпературное стекло и тефлон. Использовали неорганическое высокотемпературное стекло 21,5 SrO·43,0 SiO₂·32,2 B₂O₃·3,3 BIFEVOX (далее стекло, цифрами обозначены мольные проценты компонентов). Стекло было получено смешением порошковых компонентов в заданном соотношении с последующими отжигом при 1300°C и перетирианием. В третьей ячейке для герметизации применялся силиконовый герметик.

Ячейки плоского типа. Электродные материалы в виде пасты наносили на электролит методом окрашивания, с последующим отжигом при 750°C в течение 1 часа. В качестве анода для ячейки с высокотемпературным стеклом использовали мелкодисперсную платину, а в качестве катода – $\text{La}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$, основываясь на том, что среди ABO_3 перовскитов сложные оксиды $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ обладают превосходными характеристиками по электронной и ионной проводимости. Введение Sr в подрешетку La позволяет значительно повысить электронную и ионную проводимость [4]. Замещение

кобальта железом улучшает химическую стабильность перовскита в восстановительной атмосфере, но при этом уменьшает электронную проводимость [3]. В ячейке с тефлоновой прокладкой оба электрода были платиновыми. Ячейка с высокотемпературным стеклом загерметизирована при 800 °С, а ячейка с тефлоновой прокладкой – при 480 °С. После герметизации ячейки были проверены следующим методом. Ячейка помещалась в этиловый спирт, в трубку для подвода топливного газа подавался воздух. Годными для аттестации признавались ячейки при отсутствии видимых невооруженным глазом пузырей воздуха.

Ячейка трубчатого типа. Материал электродов и метод их нанесения аналогичен ячейке с высокотемпературным стеклом. Электролит, имеющий сквозное отверстие по всей длине, своим торцом соединяется с трубкой подвода водорода при помощи силиконового герметика. Полученная конструкция помещалась между нагревательными элементами таким образом, чтобы область герметизации оказалась вне зоны нагрева.

Для снятия вольтамперной характеристики в работе использовался мультиметр Agilent 34401A и магазин сопротивлений МСР-63 класса 0,05. Измерения проводили в интервале рабочих температур 375–700 °С при постоянном потоке водорода, при этом фиксировали значения напряжения на параллельно подключенном вольтметре в зависимости от значения последовательно подключенного сопротивления, которое меняли в диапазоне 0,1–100 кОм.

Результаты и обсуждение

Аттестация ячейки планарного типа с высокотемпературным стеклом

При пропускании водорода через ячейку, например при $T=425$ °С равновесная ЭДС ячейки составила 399 мВ, что составляет ~ 60% от теоретического значения – 668 мВ. Измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) на ячейке планарного типа с высокотемпературным стеклом были проведены в интервале температур от 375 до 700 °С с шагом в 25 °С при непрерывном пропускании водорода. Полученные таким образом ВАХ представлены на рис. 1-2.

Аттестация ячейки планарного типа с тефлоновой прокладкой

Основной особенностью такого рода ячейки является значительно меньший диапазон рабочих температур, что связано с ухудшением физико-механических свойств тефлона при повышении температуры. Однако, как показали результаты эксперимента, такая ячейка обладает сравнительно высокими значениями пиковой мощности при 420 °С.

При пропускании водорода через ячейку при $T=420$ °С равновесная ЭДС ячейки составила 133 мВ, что составляет 20% от теоретического значения – 663 мВ. При этой же температуре была снята вольтамперная характеристика, которая изображена на рис. 3 и 4 в сравнении с результатами, полученными для других ячеек .

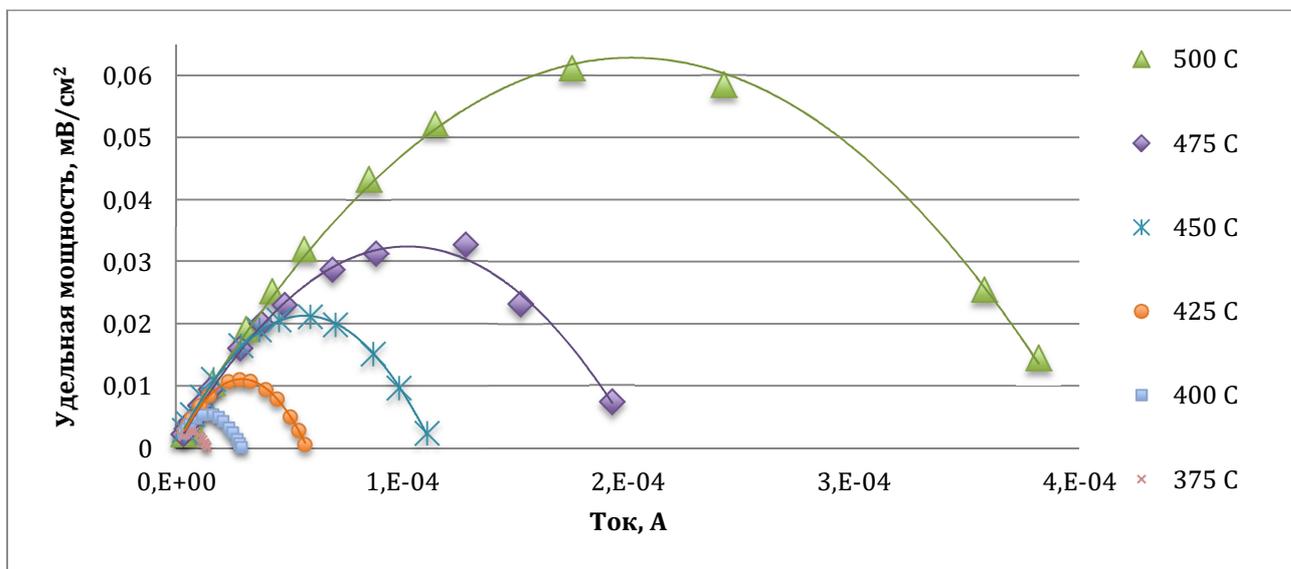


Рис. 1. Вольтамперные характеристики ячейки планарного типа с высокотемпературным стеклом при температурах 375–500 °С (топливо – водород, окислитель – воздух).

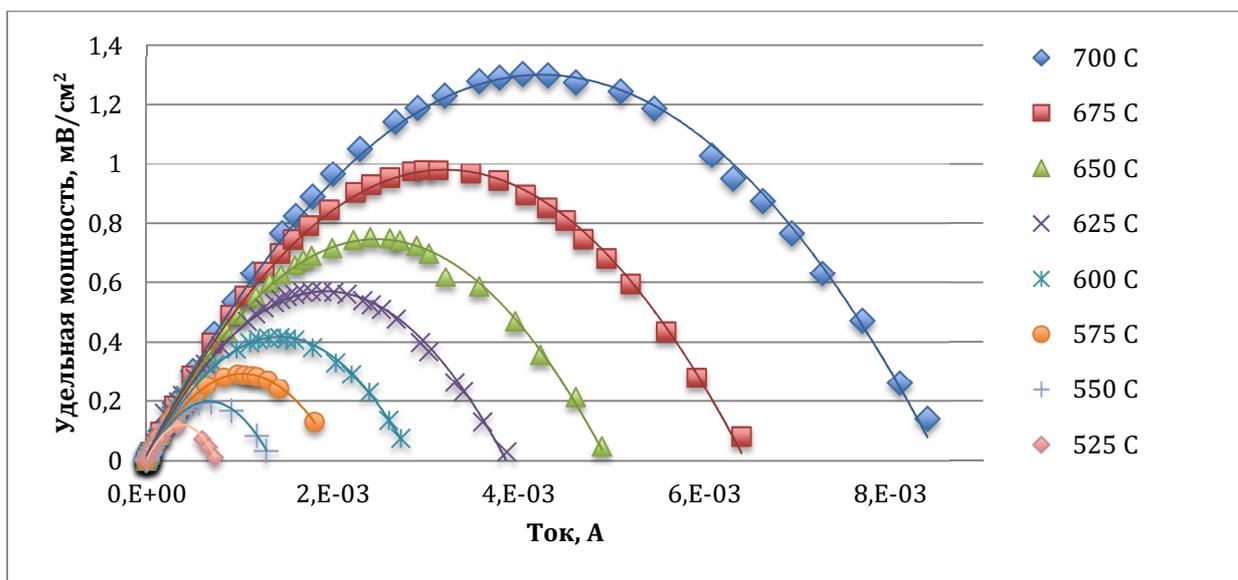


Рис. 2. Вольтамперные характеристики ячейки планарного типа с высокотемпературным стеклом при температурах 525–700 °С (топливо – водород, окислитель – воздух).

Аттестация ячейки трубчатого типа

Измерения на ячейке трубчатого типа были проведены в интервале температур от 450 до 600 °С с шагом в 50 °С при непрерывном потоке водорода внутри бруска.

Верхний предел температуры для данной ячейки также достаточно ограничен, так как герметизирующий силиконовый герметик находится непосредственно вблизи области нагрева и при повышении температуры выше некоторого критического значения начинает терять свои физические свойства. Тем не менее возможная рабочая температура всё же выше, чем для ячейки с тефлоновой прокладкой. При 450 °С равновесная ЭДС ячейки

достигает 140 мВ, что составляет ~ 22% от теоретического значения 644 мВ. На рис. 3 изображены вольтамперные характеристики, полученные при 500–600 °С в сравнении с ячейкой планарного типа с тефлоновой прокладкой, а на рис. 4 – при 450 и 500 °С в сравнении с обеими ячейками планарного типа.

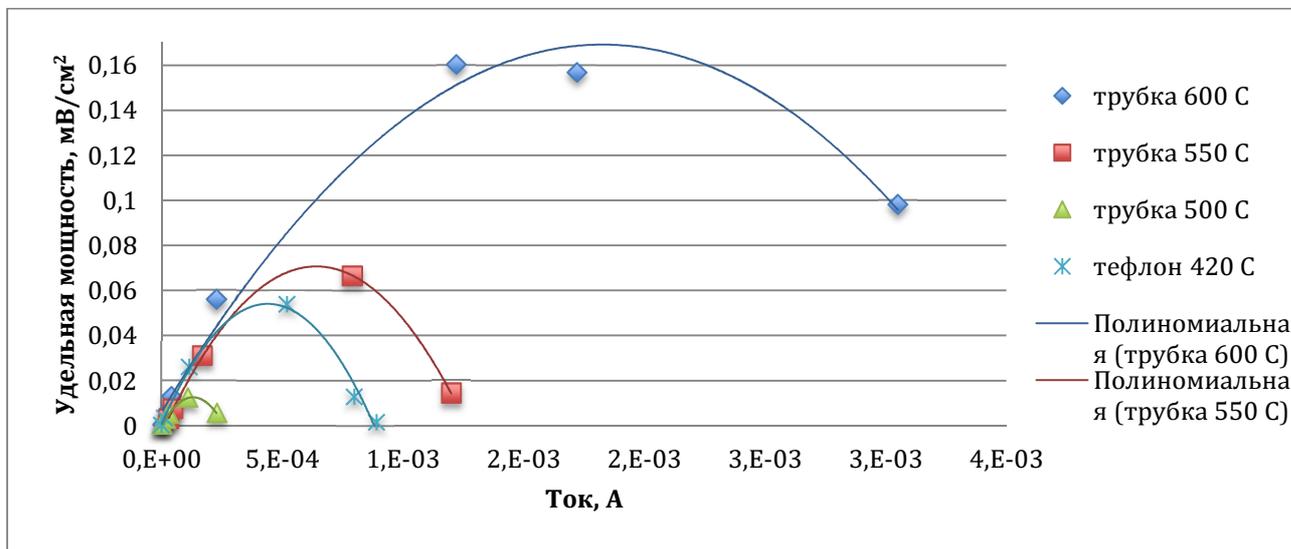


Рис. 3. Вольтамперные характеристики ячейки планарного типа с тефлоновой прокладкой при температуре 420 °С и ячейки трубчатого типа при температурах 500–600 °С (топливо – водород, окислитель – воздух).

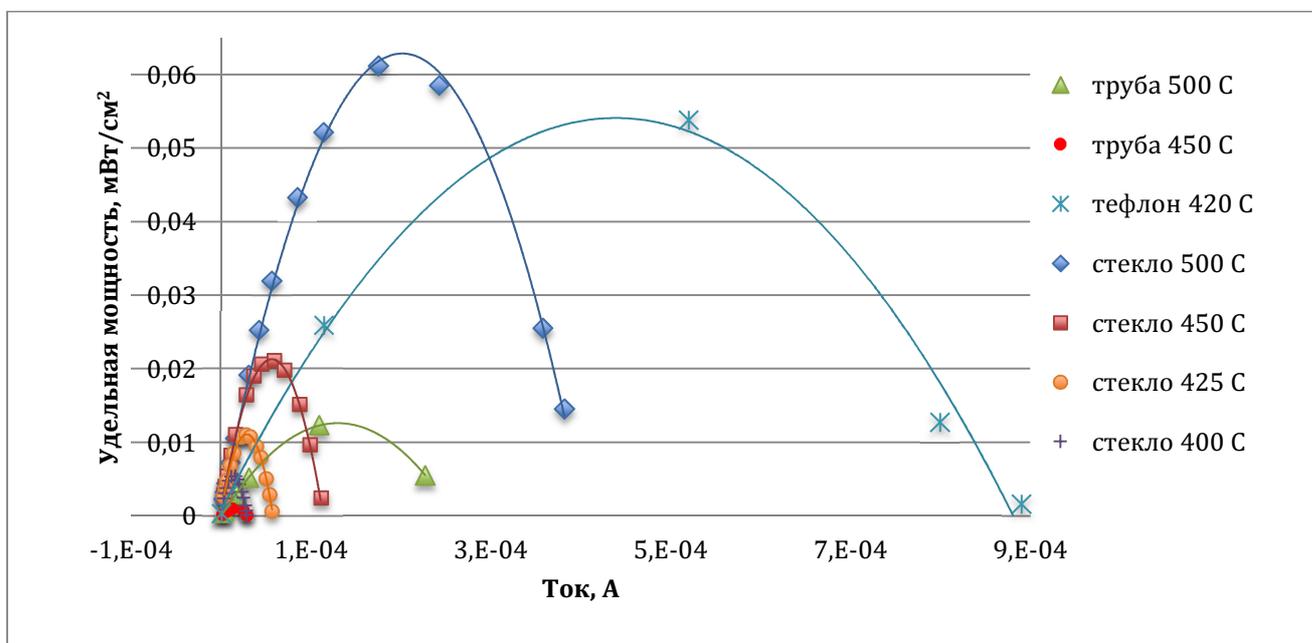


Рис. 4. Вольтамперные характеристики ячейки планарного типа с высокотемпературным стеклом при температурах 400–500 °С и ячейки трубчатого типа при температурах 450–500 °С в сравнении с ячейкой планарного типа с тефлоновой прокладкой при температуре 420 °С (топливо – водород, окислитель – воздух).

На рис. 5 представлены в сравнении температурные зависимости максимальных мощностей топливных элементов различных конструкций.

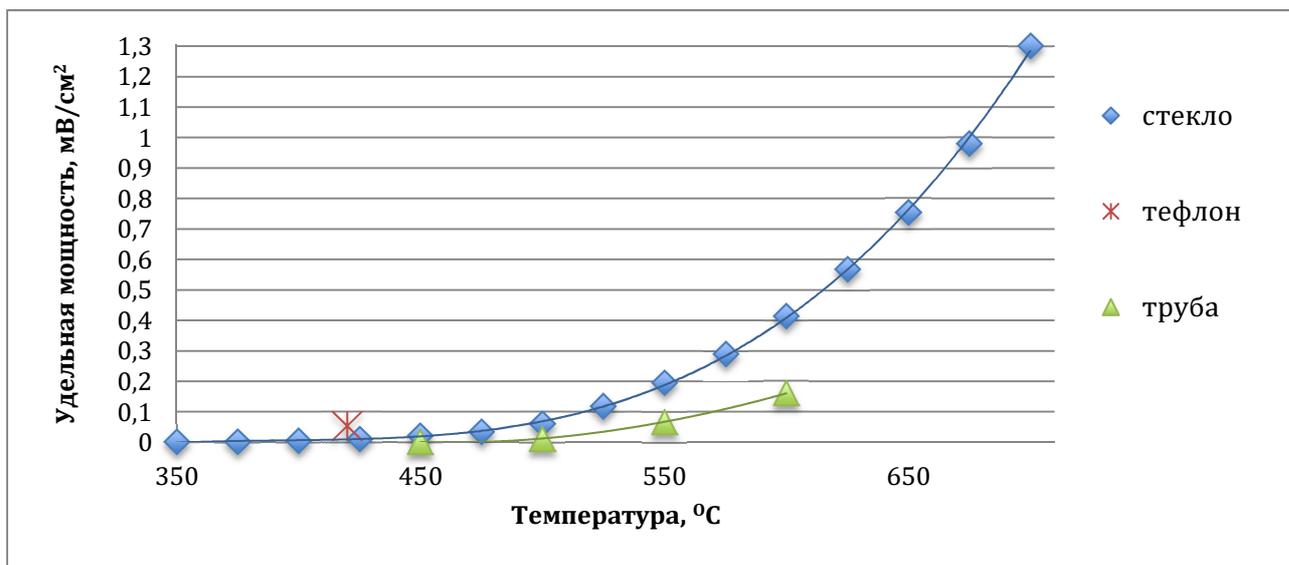


Рис. 5. Температурные зависимости максимальной мощности ячейки трубчатого типа и ячеек планарного типа с высокотемпературным стеклом и с тефлоновой прокладкой.

Выводы

Низкие значения равновесных ЭДС ячеек всех типов указывают на наличие как минимум одной проблемы из следующего списка: негазоплотная таблетка электролита, негерметичный стык между подводящей трубкой и таблеткой электролита, число переноса ионов электролита заметно меньше 1. Для определения конкретной проблемы необходимы дополнительные исследования, например измерения газоплотности таблетки и числа переноса ионов в электролите.

Значительно меньшие удельные мощности ячейки трубчатого типа (450 °C, 0,000938 мВ/см², 140 мВ, 22%) при относительно сравнимых значениях равновесных ЭДС по сравнению с ячейками планарного типа (см. ниже) объясняются большим электродным сопротивлением, что, скорее всего, вызвано сложностью нанесения внутреннего электрода (анода) в трубе с внутренним диаметром ~ 1,5 мм.

Меньшие удельные мощности ячейки планарного типа с высокотемпературным стеклом при больших значениях равновесных ЭДС (425 °C, 0,0110 мВ/см², 399 мВ, 60%) по сравнению с ячейкой с тефлоновой прокладкой (420 °C, 0,0538 мВ/см², 113 мВ, 20%) также объясняются большим электродным сопротивлением, что, скорее всего, вызвано деградацией внутреннего электрода (анода) из-за частичного покрытия его высокотемпературным стеклом в процессе герметизации.

Следовательно, можно сделать вывод, что для дальнейшего увеличения удельной мощности твердооксидных топливных элементов с электролитом BIFEVOX требуется подобрать такие герметизирующий агент и режим герметизации, чтобы обеспечить высокую степень герметичности при работе одновременно с высокой эффективностью внутреннего электрода.

Список литературы

1. Синтез, структура и проводимость оксидной керамики BIMEVOX // Электрохимия. – 2009. – Т. 45. – № 5. – С. 547-554.
2. Способы получения, структурные и электротранспортные характеристики ультрадисперсных порошков BIFEVOX // Журнал неорганической химии. – 2009. – Т. 54. – № 8. – С. 1257-1269.
3. Defect equilibria and partial molar properties of (La,Sr)(Co,Fe)O_{3-δ} // Solid State Ionics. – 2006. – V. 177. – № 35-36. – P. 3109-3115.
4. Electrochemical Properties of Mixed Conducting Perovskites La_{1-x}M_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} (M = Sr, Ba, Ca) // J. Electrochem. Soc. – 1996. – V. 143. – № 9. – P. 2722-2729.
5. Oxygen nonstoichiometry of Bi₂V_{0.9}Cu_{0.1}O_{5.5-δ} solid electrolyte by coulometric titration technique // Electrochimica Acta. – 2002. – V. 47. – P. 3957–3964.
6. Phase – transitions and ionic conductivity in Bi₄V₂O₁₁ an oxide with layered structure. // Solid State Ionics. – 1988. – V. 28. – P. 529–532.
7. Studies on thermal and structural properties of glasses as sealants for solid oxide fuel cells // International Journal of Hydrogen Energy. – 2008. – V. 33. – P. 434-438.
8. Thermal and physical properties of 30SrO–40SiO₂–20B₂O₃–10A₂O₃ (A = La, Y, Al) glasses and their chemical reaction with bismuth vanadate for SOFC // Solid State Ionics. – 2010. – V. 181. – № 1-2. – P. 79-85.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

Рецензенты

Остроушко Александр Александрович, д.х.н., профессор, с.н.с., заведующий отделом, ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург.

Зуев Андрей Юрьевич, д.х.н., профессор, ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург.