

УДК: 624.351

ИМПУЛЬСНАЯ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТЫХ АНОДОВ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.А. Соловьев¹, Н.С. Сочугов¹, А.В. Шипилова¹, В.П. Ротштейн¹, Н.Ф. Ковшаров¹

¹Институт сильноточной электроники СО РАН
634055 Томск, пр. Академический, д. 2/3

Тел. (3822) 491-651, факс (3822) 491-651, e-mail: andrewsol@mail.ru

²ООО «Энес», 634055 Томск, пр. Академический, д. 2/3

Тел. (3822) 491-295, факс (3822) 491-420, e-mail: knf12005@yandex.ru

В работе проведена модификация поверхности пористых анодов твердооксидного топливного элемента методом импульсной электронно-пучковой обработки, позволившем существенно изменить микроструктуру поверхностного слоя. Оптимальными, с точки зрения формирования развитой модифицированной поверхности, уменьшения пористости поверхностного слоя анодной подложки, а также улучшения структурных характеристик напыляемого в дальнейшем тонкопленочного электролита, являются режимы пучковой обработки, при которых число импульсов N не превышает 3, а плотность энергии лежит в диапазоне $E_s = 0,8-2,5$ Дж/см². Такие режимы обработки позволяют снизить газопроницаемость модифицированных образцов более чем в 10 раз по сравнению с исходным значением. Толщина модифицированного слоя во всех режимах обработки составила $\sim 0,5-1,5$ мкм.

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

Заключение Совета рецензентов 03.09.09 Заключение Совета экспертов 06.09.09 Принято к публикации 09.09.09

PULSED ELECTRON-BEAM MODIFICATION OF SURFACE OF POROUS ANODES OF SOLID OXIDE FUEL CELLS

A.A. Soloviev¹, N.S. Sochugov¹, A.V. Shipilova¹, V.P. Rotshtein¹, N.F. Kovsharov²

¹Institute of high current electronics SB RAS

2/3 Akademicheskoy Ave., Tomsk, 634055 Russia

Tel. (3822) 491-651, fax (3822) 491-651, e-mail: andrewsol@mail.ru

²«Enes» Co., Ltd

2/3 Akademicheskoy Ave., Tomsk, 634055 Russia

Tel. (3822) 491-295, fax (3822) 491-420, e-mail: knf12005@yandex.ru

The modification of a surface of solid oxide fuel cells porous anodes is carried out in this work by a method of the pulsed electron-beam treatment. It has allowed changing a microstructure of a surface layer essentially. The regimes of electron beam treatment at which the number of pulses N does not exceed 3 and the energy density $E_s = 0.8-2.5$ J/cm² are optimal from the point of view of formation of the advanced modified surface, reduction of porosity of the anode substrate surface layer, and also improvement of structural characteristics of thin-film electrolyte deposited in a next stage. Such regimes of treatment allow decreasing the gas permeability of the modified samples more than in 10 times in comparison with a reference value. Thickness of the modified layer in all regimes of treatment was equal to 0.5-1.5 microns.

Referred: 03.09.09 Expertise: 06.09.09 Accepted: 09.09.09



Соловьев А.А.

Сведения об авторе: канд. техн. наук, научный сотрудник лаборатории прикладной электроники ИСЭ СО РАН. Победитель конкурса инновационных проектов молодых ученых г. Томска (2003 г.). Лауреат премии СО РАН для молодых ученых им. академика РАН С.П. Бугаева (2008 г.).

Образование: Томский политехнический университет (2001 г.).

Область научных интересов: высоковольтная техника, разработка сложных электрофизических установок и технологий нанесения наноструктурных тонкопленочных покрытий; исследование электрических характеристик материалов.

Публикации: 27 статей, 3 патента, 11 докладов.



Сочугов Н.С.

Сведения об авторе: канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, зав. лабораторией прикладной электроники ИСЭ СО РАН.

Образование: Томский государственный университет (1985 г.).

Область научных интересов: разработка новых конструкционных материалов, оборудования и технологий модификации поверхности твердых тел ионно-плазменными методами; вакуумная и плазменная электроника, водородная энергетика. Организатор и руководитель ряда российских и международных проектов.

Публикации: более 100 статей, 6 патентов, 25 докладов.



Шпилова А.В.

Сведения об авторе: аспирант ИСЭ СО РАН.

Образование: Томский государственный университет (2004 г.).

Область научных интересов: исследование структурных, физических и функциональных свойств покрытий; разработка технологий создания и обработки композиционных материалов для водородной энергетике ионно-плазменными методами. Тема диссертационной работы «Получение методом магнетронного распыления тонкопленочных электролитов на анодной основе для твердооксидных топливных элементов».

Публикации: 3 статьи, 4 доклада.



Ротштейн В.П.

Сведения об авторе: д-р физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории вакуумной электроники ИСЭ СО РАН.

Образование: Томский государственный университет (1966 г.).

Область научных интересов: взаимодействие импульсных электронных пучков с материалами; исследование физических, химических и технологических свойств материалов.

Публикации: 95 статей, 7 патентов РФ и 1 патент США, более 50 докладов.



Ковшаров Н.Ф.

Сведения об авторе: канд. техн. наук, директор ООО «ЭНЕС».

Образование: Томский политехнический институт (1974 г.).

Область научных интересов: разработка оборудования и технологий создания новых конструкционных материалов и покрытий. Специалист в области плазменных, лучевых и электронных технологий.

Публикации: 19 статей, 5 патентов.

Введение

Большое внимание в ряде ведущих стран мира, в том числе и в России, уделяется разработке твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) – одного из наиболее перспективных видов электрохимических генераторов для прямой конверсии химической энергии взаимодействия водорода и кислорода в электрическую энергию. Для создания коммерческого и эффективного ТОТЭ необходимо решить актуальнейшую задачу – снизить его рабочие температуры с 800-1000° С до 500-650° С. Путь решения указанной проблемы лежит в уменьшении толщины его основных функциональных слоев, и в первую очередь электролита [1, 2]. Для обеспечения стабильной и долговременной работы ТОТЭ с высокими электри-

ческими характеристиками электролит должен иметь высокую ионную проводимость, достаточно высокую механическую прочность и термическую стойкость, а также быть газонепроницаемым. Важно отметить, что уменьшение толщины пленки электролита не должно приводить к ухудшению ее газонепроницаемости из-за наличия в пленке различных дефектов, таких как трещины и поры, а также отслаивание пленки от подложки.

При реализации конструкции ТОТЭ с несущим анодом тонкопленочный (толщиной порядка 1-3 мкм) газонепроницаемый (для предотвращения смешивания газов) электролит необходимо получить на поверхности пористой подложки, которая обычно для беспрепятственного прохода газа к трехфазной границе у электролита имеет пористость порядка

40% и размеры пор от единиц до десятков мкм. Становится очевидным, что для достижения высокой газонепроницаемости покрытия $ZrO_2:Y_2O_3$ (YSZ) целесообразно проводить предварительную поверхностную модификацию пористых анодов ТОТЭ с целью создания модифицированных и интерфейсных слоев на их поверхности [3-5].

Для решения задачи нанесения тонкопленочного электролита в данной работе были использованы вакуумные ионно-плазменные методы обработки материалов. В частности, с целью управления размером пор в поверхностном слое пористых анодных подложек нами был использован такой метод модификации, как импульсная электронно-пучковая обработка, один из наиболее перспективных способов модификации поверхности органических, неорганических, а также полимерных материалов. Электронный пучок является эффективным источником сверхбыстрого нагрева поверхности материалов и изделий. При воздействии мощного импульсного электронного пучка на материал происходит импульсный нагрев и расплавление его поверхностного слоя. По окончании импульса пучка нагретый слой быстро охлаждается процессом теплопроводности в глубину материала. Модифицированный таким образом поверхностный слой приобретает субмикронную и нанокристаллическую структуру, обладающую улучшенными характеристиками, имеет меньшую шероховатость [6, 7].

Методом сканирующей электронной микроскопии исследованы структура и морфология поверхности образцов. Проведены измерения газонепроницаемости пористых анодных подложек до и после их электронно-пучковой обработки в различных режимах.

Методика эксперимента

Изготовление пористых керамических анодных подложек

В качестве подложек для проведения импульсной электронно-пучковой модификации использовались восстановленные пористые аноды ТОТЭ, полученные в результате высокотемпературного спекания ($t = 1350^\circ\text{C}$, 2 часа изотермической выдержки) сырой полимерной ленты, произведенной методом шликерного литья (производство фирмы ESL ElectroScience). Восстановление анодов осуществлялось в атмосфере увлажненного водорода при 800°C с двухчасовой изотермической выдержкой. Готовые 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 $\sim 0,6$ мкм) слоев. Основной слой играет роль газодиффузионного и имеет размер пор, достаточный для транспортировки топлива к электролиту, а функциональный играет роль электрохимически активного слоя. Изображение структуры излома двухслойного анода приведено на рис. 1.

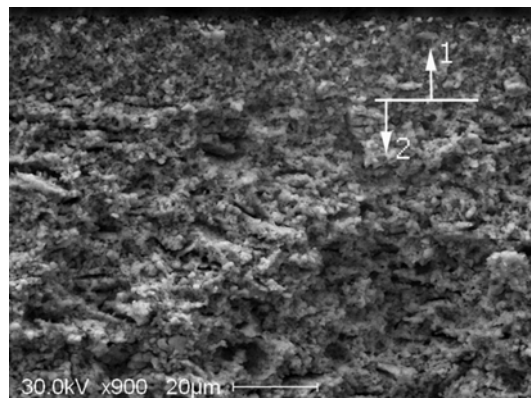


Рис. 1. Изображение микроструктуры излома двухслойного анода, полученное методом сканирующей электронной микроскопии: 1 – функциональный слой, 2 – основной слой
Fig. 1. SEM microstructure image of bi-layer anode cross-section: 1 – functional layer, 2 – basic layer

Импульсная электронно-пучковая модификация пористых анодных подложек

Модификация поверхностного слоя пористых анодных подложек с целью изменения размера пор их приповерхностного слоя осуществлялась методом импульсной электронно-пучковой обработки. Для этого использовался электронный источник, генерирующий низкоэнергетичный сильнотоочный пучок с энергией электронов $E_e = 10-12$ кэВ, током пучка ~ 15 кА, диаметром 70-80 мм и длительностью импульса 2-3,5 мкс [8]. В процессе обработки использовались следующие параметры пучка: плотности энергии пучка $E_s = 0,8; 1,5; 2,5; 3,5$ и $4,5$ Дж/см²; количество импульсов (N) в процессе обработки составляло от 1 до 9; скорость закалки из расплава на поверхности достигала $\sim 10^{10}$ К/с. Рабочее давление в камере находилось на уровне $3,8 \cdot 10^{-4}$ торр.

Измерение газонепроницаемости пористых анодных подложек

Измерения газонепроницаемости анодных подложек проводились методом, который заключается в помещении исследуемого образца между двумя камерами, в одной из которых создается избыточное давление газа (N_2) величиной 0,5 атм. В другой камере пузырьковым расходомером измеряется расход прошедшего через образец газа. Зная скорость потока газа через образец, можно по закону Дарси [9] определить его газонепроницаемость K , см⁴/г·с: $K = dQ/\Delta P \cdot A$, где d – толщина образца, см; Q – скорость потока газа, см³/с; ΔP – разность давления, г/см²; A – площадь поверхности образца, см².

Результаты и их обсуждение

Параметры, при которых происходила модификация пористых образцов (Ni/YSZ) методом импульсной электронно-пучковой обработки (ЭПО), представлены в таблице.

Параметры импульсной электронно-пучковой обработки образцов и характеристика их газопроницаемости
Pulsed electron-beam modification parameters of anode samples and values of theirs gas permeability

№ образца	Параметры ЭПО			Газопроницаемость $K \cdot 10^{-6}$, $\text{см}^4/\text{г} \cdot \text{с}$
	Плотность энергии пучка E_s , Дж/см ²	Количество импульсов, N	Температура, °C	
1	-	-	20	768
2	0,8	3	20	140-180
3	1,5	3	20	100-140
4	2,5	3-9	20	40-55
5	2,5	3	700	35-40
6	3,5	3-9	20	55
7	4,5	3-9	20	70-85

Импульсная электронно-пучковая обработка позволяет существенно изменить микроструктуру поверхности пористых образцов. В результате облучения электронным пучком происходит оплавление поверхностного слоя на глубину 1-1,5 мкм (рис. 2). При этом глубина модифицированного слоя практически не зависит от плотности энергии электронного пучка в диапазоне 0,8-4,5 Дж/см².

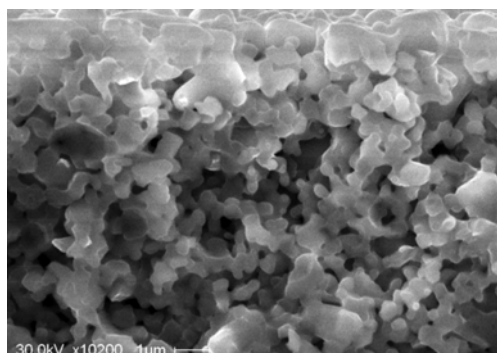


Рис. 2. Изображение микроструктуры поперечного излома образца № 4, полученное методом сканирующей электронной микроскопии

Fig. 2. SEM microstructure image of sample No 4 cross-section

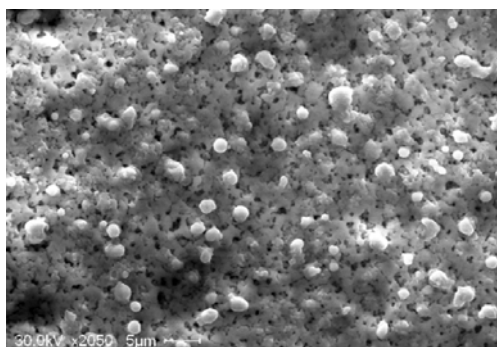


Рис. 3. Изображение поверхности образца № 4 после импульсной электронно-пучковой обработки, полученное методом сканирующей электронной микроскопии

Fig. 3. SEM microstructure image of sample No 4 surface after pulsed electron-beam modification

При $E_s \leq 2,5$ Дж и $N \leq 3$ оплавление поверхностного слоя приводит к некоторому уменьшению шероховатости поверхности, которая, однако, остается достаточно развитой (рис. 3). Это обстоятельство будет способствовать формированию развитой трехфазной границы между подложкой и напыляемой на нее пленкой YSZ электролита, что, в свою очередь, оказывает положительное влияние на электрохимические характеристики ТОГЭ. Газопроницаемость анодов снижается с $\sim 770 \cdot 10^{-6} \text{ см}^4/\text{г} \cdot \text{с}$ (до обработки) до $(35-55) \cdot 10^{-6} \text{ см}^4/\text{г} \cdot \text{с}$ (после обработки).

При увеличении плотности энергии пучка ($E_s > 2,5$ Дж/см²) и количества импульсов ($N > 3$) оплавление поверхностного слоя значительно усиливается и происходит практически полное сглаживание поверхности образцов (рис. 4). Следует отметить, что при таких режимах облучения на поверхности появляется сеть микротрещин шириной от нескольких сотен нанометров до единиц микрон (рис. 5) и такие дефекты, как микрократеры диаметром 20-25 мкм (рис. 6).

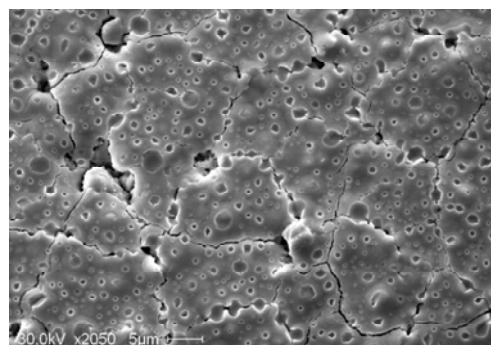


Рис. 4. Типичное изображение поверхности образцов № 6, 7 после импульсной электронно-пучковой обработки

Fig. 4. Typical image of samples No 6, 7 surface after pulsed electron-beam modification

Из рис. 5 видно, что появляющиеся микротрещины (указаны стрелками) распространяются на всю глубину модифицированного слоя. Трещинообразо-

вание 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 $E_s > 2,5$ Дж/см² снижается до значений $(55-85) \cdot 10^{-6}$ см⁴/г·сек. Очевидно, что трещины микронной ширины и микрократеры не будут закрыты газонепроницаемой пленкой электролита толщиной порядка 1-3 мкм.

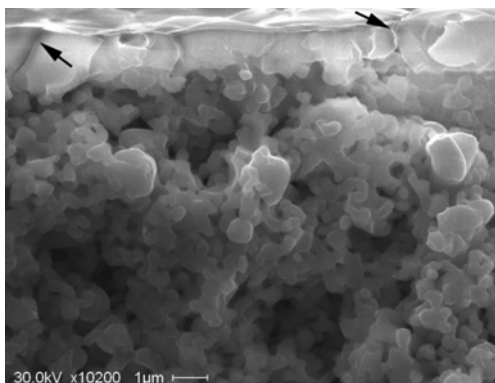


Рис. 5. Типичное изображение микроструктуры поперечного излома образцов № 6, 7
Fig. 5. Typical microstructure image of samples No 6, 7 cross-sections

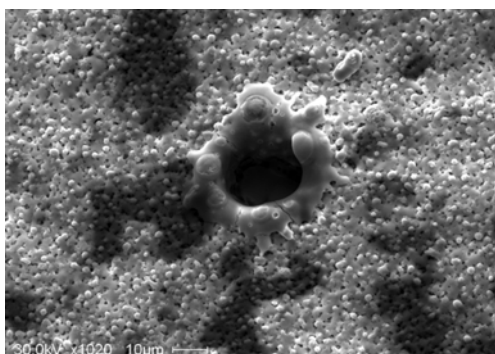


Рис. 6. Кратеры, возникающие на поверхности анодных подложек в результате импульсной электронно-пучковой обработки (образец № 4: $E_s = 2,5$ Дж/см², $N = 6$)
Fig. 6. Craters emerging on anode surface after pulsed electron-beam modification (sample No 4: $E_s = 2.5$ J/cm², $N = 6$)

Как уже отмечалось, ни увеличение числа импульсов воздействия, ни плотности энергии электронного пучка не приводят к росту толщины модифицированного слоя. Это связано с большой пористостью образцов и низкой теплопроводностью керамики, входящей в их состав. Анализ морфологии поверхности модифицированных образцов показал, что во всех режимах облучения происходит закрытие большей части поверхностных пор. Исключение составляют наиболее крупные поры, которые данным методом обработки удалось зарастить лишь частично.

На основании проведенных экспериментов был сделан вывод, что во избежание появления микрократеров и микрократеров на поверхности анодных подложек после ЭПО ее необходимо проводить при низкой плотности энергии пучка электронов, т.е. 0,8-1,5 Дж/см². Также было показано, что предварительный нагрев анодных подложек перед импульсной электронно-пучковой обработкой до температуры 600-700° С при одинаковых прочих условиях позволяет уменьшить количество крупных дефектов, таких как микрократеры и микрократеры, на поверхности облученных образцов. Исследования поверхности анодных подложек, обработанных электронным пучком при комнатной температуре и с предварительным нагревом, показали, что на поверхности последних, сеть микрократеров менее развита. Хотя полностью от нее избавиться все же не удастся. Уменьшение количества трещин на предварительно нагретых подложках объясняется снижением термомеханических напряжений, возникающих в результате разницы исходной температуры подложки и ее температуры в процессе облучения электронным пучком. Снижение количества микрократеров на предварительно нагретых подложках косвенно подтверждается их меньшей газопроницаемостью по сравнению с образцами, обработанными в тех же режимах, но при комнатной температуре (см. образцы № 4 и 5 в таблице).

Таким образом, предложенный метод модификации пористых анодных подложек перед нанесением тонкопленочного слоя электролита позволяет снизить их газопроницаемость в 10-20 раз и в дальнейшем обеспечит все условия для последующего формирования на нем газонепроницаемого электролита минимальной толщины.

Заключение

В результате проведенных исследований было показано, что импульсная электронно-пучковая обработка является эффективным и перспективным методом модификации пористых анодных подложек ТОТЭ с целью управления пористостью и размерами пор их поверхностного слоя.

Обработка поверхности электронным пучком сопровождается оплавлением поверхностного слоя толщиной порядка 1 мкм. Результатом такой импульсной электронно-пучковой обработки является уменьшение пористости поверхностного слоя, о чем явно свидетельствуют результаты измерения газопроницаемости и анализ морфологии поверхности модифицированных образцов.

Следствием увеличения числа импульсов обработки, также как и увеличения плотности энергии пучка, является практически полное сглаживание поверхности, на которой при этом появляется сетка микрократеров и микрократеры.

С точки зрения улучшения структурных характеристик напыляемого в дальнейшем тонкопленочного

электролита наиболее предпочтительными являются режимы пучковой обработки, при которых число импульсов N не превышает 3, а плотность энергии лежит в диапазоне $E_s = 1,5-2,5$ Дж/см².

Авторы благодарят К.В. Карлика за облучение образцов электронным пучком.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы».

Список литературы

1. Kek D., Panjan P., Wanzenberg U., Jamnik O. Electrical and microstructural investigations of cermet anode/YSZ thin film systems // Journal of the European Ceramic Society. 2001. Vol. 21. P. 1861-1865.
2. Garcia-Barriocanal J., Rivera Calzada A., Varela M. et. al. Colossal ionic conductivity at interfaces of epitaxial ZrO₂:Y₂O₃/SrTiO₃ heterostructures // Science. 2008. Vol. 321. P. 676-680.
3. Wanzenberg E., Tietz F., Panjan P., Stöver B. Influence of pre- and post-heat treatment of anode substrates on the properties of DC-sputtered YSZ electrolyte films // Solid state ionics. 2003. Vol. 159. P. 1-8.
4. Vervoort A.G.J., Scanlon P.J., Ridder M., Brongersma H.H., Welzenis R.G. Surface modification of a fuel cell material by ion implantation // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 2002. Vol. 190. P. 813-816.
5. Hobein B., Tietz F., Stöver D., Čekada M., Panjan P. DC Sputtering of yttria-stabilised zirconia films for solid oxide fuel cell applications // Journal of the European Ceramic Society. 2001. Vol. 21. P. 1843-1846.
6. Ротштейн В.П., Гюнцель Р., Марков А.Б., Проскуровский Д.И., Фам М.Т., Рихтер Э., Шулов В.А. Поверхностная модификация титанового сплава низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком при повышенных начальных температурах // Физика и химия обработки материалов. 2006. № 1. С. 62-72.
7. Rotshtein V.P., Ivanov Yu.F., Proskurovsky D.I., Karlik K.V., Shulepov I.A., Markov A.B. Microstructure of the near-surface layers of austenitic stainless steels irradiated with a low-energy, high-current electron beam // Surface and Coatings Technology. 2004. P. 382-386.
8. Ozur G.E., Proskurovsky D.I., Rotshtein V.P. and Markov A.B. Production and application of low-energy, high-current electron beams // Laser and Particle Beams. 2003. Vol. 21. P. 157-174.
9. Chang-Jiu Li, Xian-Jin Ning, Cheng-Xin Li. // Effect of densification processes on the properties of plasma-sprayed YSZ electrolyte coatings for solid oxide fuel cells // Surface and Coating Technology. 2005. Vol. 190, No. 1. P. 60-64.