

О НЕКОТОРЫХ ОЦЕНКАХ РЕСУРСА РАБОТЫ ТВЕРДООКСИДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА, СВЯЗАННЫХ С ДИФФУЗИЕЙ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ В ТВЕРДЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ

И.Г. Лукашенко, В.Н. Борисов

Российский федеральный ядерный центр —
ВНИИ технической физики имени академика Е.И. Забабахина, г. Снежинск

На основании законов Фика и Аррениуса выведено уравнение, позволяющее рассчитать время "равноглубинной" диффузии компонентов электродов ТОТЭ в твердый электролит как при рабочей температуре, так и при температуре припекания электродов. Показано, что при температурах припекания электродов диффузия компонентов ТОТЭ в электролит протекает с очень высокой скоростью, что может привести к значительному сокращению ресурса работы ТОТЭ. Снижение рабочей температуры ТОТЭ до 800 °С при применении тонкопленочной технологии может позволить увеличить ресурс работы ТОТЭ.

Энергоустановки на основе высокотемпературных ТОТЭ малой мощности (до единиц киловатт), работающие в режиме многократных включений и выключений, претерпевают при этом и многократные термоудары. Для таких установок, вероятно, уменьшение размеров единичных трубчатых ТОТЭ, прежде всего диаметра, приводит к увеличению механической прочности. По-видимому, доминирующим процессом, учитываемым при прогнозировании ресурса

работы таких ТОТЭ, является снижение механических параметров при термодиклировании. В случае ЭУ более высокой мощности (десятки, сотни и тысячи киловатт), работающих в непрерывном режиме с единичными и контролируемые "мягкими" термоперепадами, предпочтительнее единичные ТОТЭ больших мощностей и, соответственно, больших размеров [1]. При этом одной из серьезных проблем для таких ТОТЭ является взаимодиффузия компонентов как в процессе изготовления, так и в процессе работы ТОТЭ. Это обусловлено тем, что компоненты имеют одинаковую оксидную химическую природу либо в рабочем состоянии (твердый электролит и катод), либо в процессе изготовления (твердый электролит и анод, который наносится по керамической технологии в оксидной форме, а затем восстанавливается) [2].

По данным ряда авторов, диффузия электродов в твердый электролит ТЭ, получаемых по керамической технологии, весьма ощутима. Для катода на основе манганита $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$, припекаемого при температуре 1200 °С в тече-

ние 1,5 ч, наблюдается проникновение MnO в диоксид циркония на глубину до 0,15 мм [3, 4].

Для анода на основе кобальта или никеля, припекаемых при температуре 1380 °С в течение 1 ч, глубина проникновения CoO и NiO составляет 0,3 и 0,05 мм соответственно.

Диффузия электродных покрытий, имеющих электронную проводимость, приводит к снижению эффективной толщины твердого электролита вплоть до внутреннего замыкания ТОГЭ и выхода его из строя. Поэтому знание зависимостей взаимодиффузии электродных покрытий и твердого электролита важно для оценки ресурса электролита, а также для оценки ресурса работы ТОГЭ.

Скорость диффузии в поперечном направлении между двумя сечениями площадью S на глубину δ описывается уравнением Фика [5]

$$\frac{dm}{dt} = \frac{DS}{\delta} \cdot (Y - Y_0) , \quad (1)$$

где m — масса продиффундировавшего компонента, г;

t — время диффузии, с;

D — коэффициент диффузии, см²/с;

S — площадь поперечного сечения, см²;

δ — глубина диффузионного слоя, см;

Y и Y_0 — концентрации диффундирующего компонента возле границы и на глубине δ соответственно, г/см³.

Разделение переменных и представление уравнения (1) для рабочей температуры и температуры припекания электрода, дает

$$\frac{dm}{(Y - Y_0)} = \frac{D_{t_p} S}{\delta} \cdot dt , \quad (2)$$

$$\frac{dm}{(Y - Y_0)} = \frac{D_{t_{np}} S}{\delta} \cdot dt . \quad (3)$$

Условие "равноглубинности" диффузии предусматривает равенство концентраций диффундирующего компонента на глубине δ . Проинтегрировав и приняв во внимание условие "равноглубинности", т. е. приравняв друг другу правые части уравнений (2) и (3), можно получить

$$D_{t_p} t_p = D_{t_{np}} t_{np} . \quad (4)$$

Зависимость коэффициента диффузии от температуры описывается уравнением Аррениуса [6]

$$D_{t_p} = D_0 e^{\left(\frac{-E}{RT_p} \right)} , \quad (5)$$

$$D_{t_{\text{пр}}} = D_0 e^{\left(\frac{E}{RT_{\text{пр}}}\right)}. \quad (6)$$

Замена в выражении (4) через формулы (5) и (6) дает

$$t_{\text{пр}} e^{\left(\frac{E}{RT_{\text{пр}}}\right)} = t_p e^{\left(\frac{E}{RT_p}\right)}.$$

Прологарифмировав, можно получить

$$\ln t_{\text{пр}} - \frac{E}{RT_{\text{пр}}} = \ln t_p - \frac{E}{RT_p}.$$

Отсюда

$$\ln t_p = \ln t_{\text{пр}} - \left(\frac{E}{R}\right) \left(\frac{1}{T_{\text{пр}}} - \frac{1}{T_p}\right), \quad (7)$$

где t_p — время "равноглубинной" диффузии при рабочей температуре, с;

$t_{\text{пр}}$ — время "равноглубинной" диффузии при температуре припекания, с;

E — энергия активации диффузии компонентов, кДж/моль;

$T_{\text{пр}}$ — температура припекания, К;

T_p — рабочая температура, К.

Значение энергии активации диффузии определяли для компонентов ТОТЭ из известной эмпирической зависимости для растворов замещения [7]:

$$E = 18RT_{\text{пл}}, \quad (8)$$

где R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К);

$T_{\text{пл}}$ — температура плавления, К.

Следует отметить, что приведенные расчеты носят оптимистический характер, т. к. базируются, во-первых, на взаимодиффузии компонентов ТОТЭ без учета химического взаимодействия диффузианта с матрицей, во-вторых, на диффузии по механизму растворов замещения, а не внедрения, и, в-третьих, на условиях изотермической выдержки без термоударов и, соответственно, без учета изменения механической прочности. На основании формул (7) и (8) рассчитаны времена "равноглубинной" диффузии для катода $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ и анода CoO . Результаты расчетов приведены в табл. 1 и 2.

Как видно из приведенных расчетов, для этих ТОТЭ критична точность поддержания температуры во время припекания электродов. Так, превышение температуры припекания катода до 1300 °С в течение 12 мин соответствует работе ТОТЭ при температуре 850 °С в течение 40 000 ч.

Таблица 1

Время диффузии катода $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ в твердый электролит
($\delta = 0,15$ мм, $E_d = 400$ кДж/моль)

Температура, °С	Время диффузии, ч
1 300	0,2
1 200*	1,5*
950	1 200,0
850	40 000,0
800	290 000,0

* Условия припекания катода.

Таблица 2

Время диффузии анода CoO в твердый электролит
($\delta = 0,2$ мм, $E_d = 300$ кДж/моль)

Температура, °С	Время диффузии, ч
1 400	0,5
1 300*	2,0*
950	1 500,0
850	20 000,0
800	100 000,0

* Условия припекания анода.

Для существующей рецептуры твердого электролита и, соответственно, рабочей температуры 950 °С ресурс работы керамических ТОТЭ с толщиной электролита 0,5 мм можно ожидать 1200—1500 ч. Учитывая диффузию электродных покрытий во время их нанесения, рабочая температура керамических ТОТЭ для обеспечения приемлемого ресурса работы (до 10 000 ч) должна быть не более 800—850 °С. Для этого в керамических ТОТЭ необходимо использовать твердый электролит с более высокими значениями удельной ионной проводимости, например, диоксид циркония, стабилизированный оксидом скандия, а также анодные покрытия на основе никеля.

Для тонкопленочного варианта можно ожидать более перспективных результатов прогнозирования ресурса работы ТОТЭ, т. к. скорость диффузии линейно зависит от толщины слоя и экспоненциально — от температуры. При условии сохранения постоянного сопротивления электролита для тонкопленочного варианта рабочая температура может быть снижена до 750—800 °С.

Результаты оценочных расчетов ресурса работы, т. е. времени, в течение которого происходит проникновение компонентов электродов в слой твердого электролита на глубину до 5 мкм, приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

**Время диффузии катода $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ в твердый электролит
($\delta \leq 5$ мкм, $E_d = 400$ кДж/моль)**

Температура, °С	Время диффузии, ч
850	1 200
800	8 700
750	78 000
700	870 000

Как видно из табл. 3, для рецептур катодного покрытия при рабочей температуре 750 °С и ниже предполагаемый ресурс работы составляет достаточно приемлемую величину, т. е. свыше 78 000 ч. Вместе с тем для анодного электрода при этих условиях ресурс работы ожидается почти на порядок ниже. Это объясняется, по-видимому, высокой степенью химического сродства электрода на основе кобальта с твердым электролитом за счет высокой вероятности образования смешанных кобальтитов и цирконатов. В связи с этим для тонкопленочного варианта предпочтительно использовать другую рецептуру анода — никель или никель–кермет. Результаты оценочных расчетов ресурса работы, т. е. времени, в течение которого происходит проникновение компонентов анода в слой твердого электролита на глубину до 5 мкм, приведены в табл. 5.

Таблица 4

**Время диффузии анода CoO в твердый электролит
($\delta \leq 5$ мкм, $E_d = 300$ кДж/моль)**

Температура, °С	Время диффузии, ч
950	45
850	600
800	3 000
750	10 500
700	90 000

Таблица 5

**Время диффузии анода NiO в твердый электролит
($\delta \leq 5$ мкм, $E_d = 330$ кДж/моль)**

Температура, °С	Время диффузии, ч
950	300
850	5 000
800	25 000
750	150 000

Таким образом, для тонкопленочного варианта твердооксидного топливного элемента можно ожидать ресурс работы до 80 000 ч при рабочей температуре 750 °С со следующим примерным составом электродов:

- катод — манганит лантана–стронция $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$;
- анод — Ni–кермет с диоксидом циркония.

ВЫВОДЫ

Результаты приведенных расчетов показывают, что диффузия компонентов электродов в твердый оксидный электролит при температурах припекания электродов происходит с довольно высокой скоростью. Для снижения скорости диффузии необходимо свести к минимуму время пребывания ТОТЭ при повышенных температурах. В связи с этим необходим поиск и исследование новых электродных материалов и технологий, которые позволят снизить температуру и время припекания электродов, поиск технологических приемов, позволяющих совместить припекание обоих электродов в одном процессе. Применение тонкопленочной технологии также может привести к уменьшению рабочей температуры и увеличению ресурса работы ТОТЭ.

ССЫЛКИ

1. Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 264 с.
2. Высокотемпературный электролиз газов. — М.: Наука, 1988.
3. Твердые электролиты и их аналитическое применение // Тезисы докладов 3 Всесоюзного симпозиума. — Минск: изд-во "Университетское", 1990.
4. Физическая химия и электрохимия ионных расплавов и твердых электролитов. Т. 3 Твердые электролиты // Тезисы докладов X конференции. — г. Екатеринбург, 1992.
5. Франк–Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М.: Наука, 1987. — 492 с.
6. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. — М.: Химия, 1985. — 590 с.
7. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. — М.: Металлургия, 1978. — 247 с.