

ФОРМИРОВАНИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АНОДОВ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ АТМОСФЕРАХ

© 2020 г. Е. В. Ципис^{1,*}, И. Н. Бурмистров^{1,2}, Д. А. Агарков^{1,2},
Д. В. Матвеев^{1,2}, В. В. Хартон¹, С. И. Бредихин^{1,2}

¹ Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия

² Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет),
Долгопрудный, Россия

*e-mail: tsipis@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 09.06.2020 г.

После доработки 09.06.2020 г.

Принята к публикации 19.07.2020 г.

Проведен сравнительный анализ особенностей формирования, морфологии и электрохимической активности композиционных анодов твердооксидных топливных элементов, изготовленных с использованием наноразмерных частиц NiO и $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$. Установлено, что непосредственное введение наночастиц NiO в состав кермета приводит к технологическим проблемам при трафаретной печати электродных слоев, связанным с окислением органических компонентов электродных паст кислородом, который десорбируется с поверхности NiO. Такие проблемы могут быть решены путем предварительной термической обработки NiO. Однако данная обработка и последующее вжигание анодов приводит к росту размера частиц до субмикронного. Увеличение электрохимической активности может быть обеспечено путем импрегнации анодов с образованием наноразмерных каталитически активных частиц на их поверхности.

DOI: 10.1134/S1992722320030140

ВВЕДЕНИЕ

Технологии создания энергетических установок, основанные на твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ), являются одними из наиболее перспективных для будущей энергетической индустрии [1–5]. Эффективность работы единичного ТОТЭ кардинально зависит от электрохимической активности электродов. Несмотря на хорошо известные проблемы, связанные с осаждением углерода и укрупнением частиц Ni в ходе долговременной работы, керметы, содержащие металлический Ni и стабилизированный диоксид циркония, являются наиболее широко применяемыми анодными материалами ТОТЭ [1–7]. Электрохимическая активность композитных электродов ТОТЭ определяется главным образом трехфазной границей между электронным проводником, твердым электролитом и газовой фазой [8, 9]. Другими факторами, влияющими на электрохимическую активность электродов, являются удельная площадь поверхности, пористость и распределение электрон- и ионпроводящих компонентов, которые определяют кинетику сорбционных процессов, диффузии газообразного топлива и транспортных про-

цессов в твердой фазе соответственно. Один из важных подходов к оптимизации морфологии анодного слоя относится к уменьшению размера частиц в исходных порошках ([6, 7, 10] и цитируемая в работах литература). С другой стороны, значительное уменьшение размера частиц компонентов может привести к сильным изменениям в свойствах материалов и поведении электродных характеристик. Предполагается, что такие факторы, как тенденция к агломерации, наличие модифицированных поверхностных слоев и быстрота микроструктурных изменений в рабочих условиях ТОТЭ, должны определять процедуру изготовления электрода и влиять на поведение анодного слоя.

Цель настоящей работы – исследование особенностей формирования анодных слоев ТОТЭ, изготовленных с использованием наноструктурированных компонентов, и электрохимической активности таких анодов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коммерчески доступный наноразмерный порошок оксида никеля(II) (чистота 99.8%, Sigma-

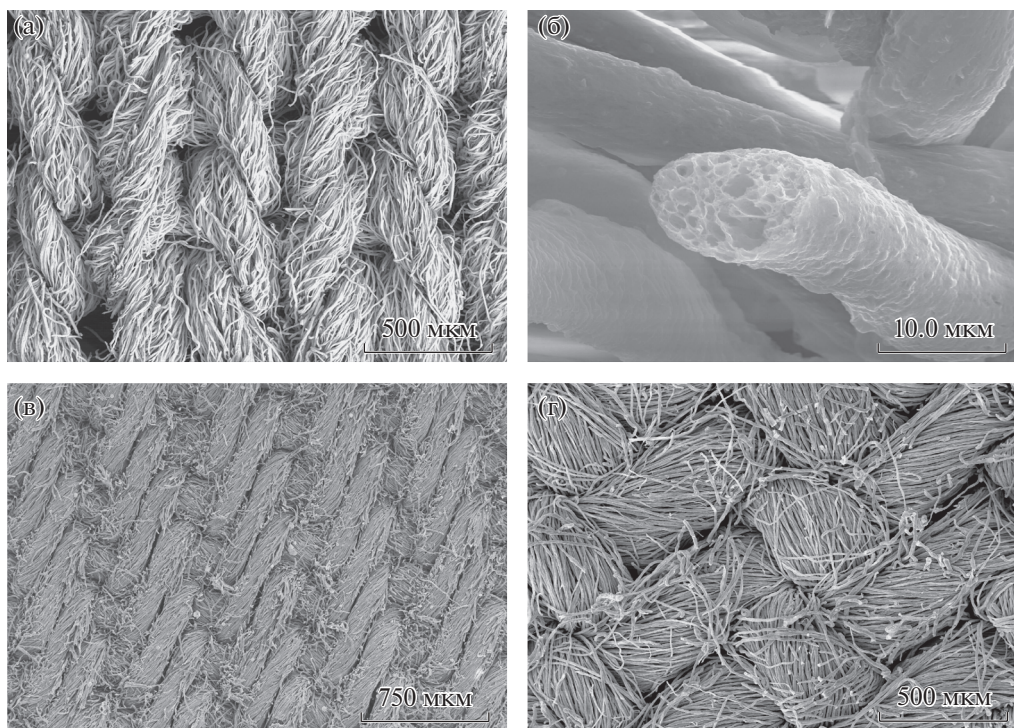


Рис. 1. Морфология порошков GDC20 (а, б), Ni–GDC20 (в) и Cu–GDC20 (г), полученных целлюлозно-прекурсорным методом после вжигания прекурсора.

Aldrich, США) использован как один из модельных исходных реагентов для данных исследований. С целью оптимизации условий предварительной обработки серии образцов NiO были отожжены на воздухе при 300, 500, 700, 900, 1000 и 1100°C в течение одного часа. Для формирования функциональных анодных композитных слоев порошки NiO смешивали с субмикронным порошком 10Sc1CeSZ (10 мол. % Sc_2O_3 - и 1 мол. % CeO_2 -стабилизированный ZrO_2 , DKKK, Япония). Массовое соотношение NiO:10Sc1CeSZ в функциональном электродном слое, нанесенном между мембраной твердого электролита и токо-съемными слоями, составляло 40:60%. Пасты для трафаретной печати готовили, смешивая порошки со связующим V-006A (Heraeus, Германия), и наносили с помощью станка для трафаретной печати Ekra Mat S45 (Asys Group, Германия).

Другой экспериментальный подход был использован для изготовления трехкомпонентных анодов, содержащих каталитически активный $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC20). В этом случае наноразмерный порошок GDC20 синтезировали по методике целлюлозного прекурсора [11]. NiO, использованный для изготовления кермета, получен путем термического разложения $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Третьим компонентом был коммерческий порошок диоксида циркония, стабилизированного 8 мол.% оксида иттрия (8YSZ, Tosoh, Япония).

Массовое соотношение Ni:8YSZ:GDC20 в кермете после восстановления составляло 50:30:20%. Анодные слои были нанесены на твердый электролит из галлата лантана, допированного стронцием и магнием (LSGM), методом трафаретной печати. Керметы составов Ni:GDC20 (25:75 мас. % или 50:50 мол. %) и Cu:GDC20 (27:73 мас. % или 50:50 мол. %) были также синтезированы целлюлозно-прекурсорным методом. В этом случае оксидные волокна сохраняют текстуру исходного целлюлозного прекурсора (рис. 1) и трансформируются в гомогенные нанокристаллические порошки легким механическим воздействием (рис. 2а–2в). Температуры вжигания анодных слоев составили 1250°C для Ni–8YSZ–GDC20 и Ni–GDC20 и 1000°C для Cu-содержащего кермета.

Кристаллическая структура порошковых образцов была проанализирована методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре Siemens D-500-Braun (излучение CuK_α). Размер частиц и особенности микроструктуры образцов исследовали методами просвечивающей (JEOL-100 CXII, ускоряющее напряжение 100 кВ), высокоразрешающей (JEOL-2100, ускоряющее напряжение 200 кВ) и сканирующей (Supra 50VP, Carl Zeiss) электронной микроскопии (ПЭМ/СЭМ). Определение химического состава проводили с использованием энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС). Качество наносимых слоев оценивали также с помощью опти-

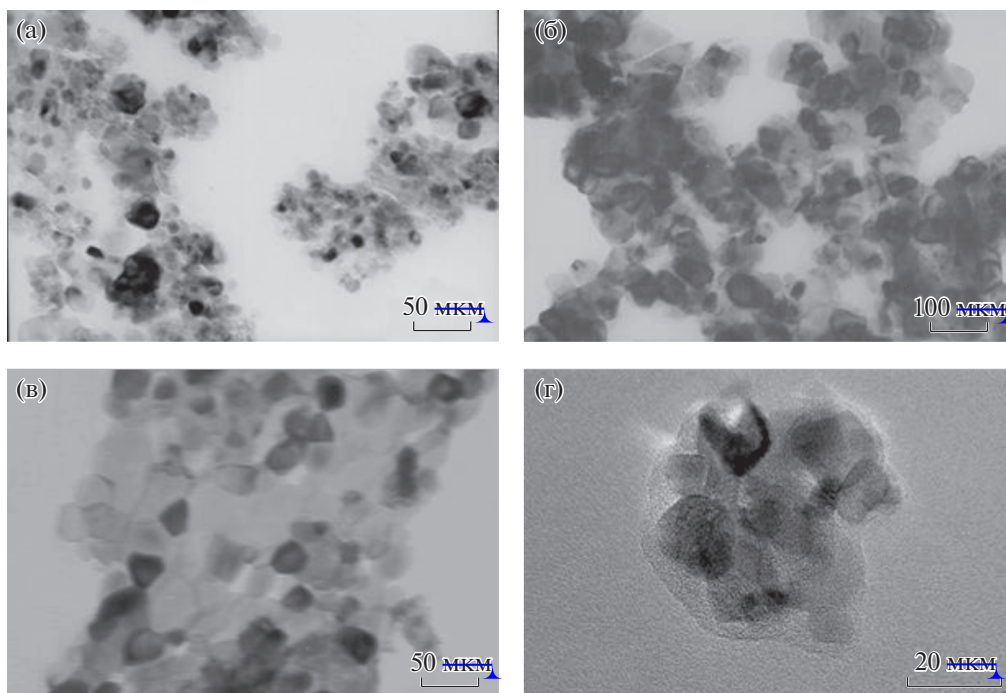


Рис. 2. ПЭМ-изображения порошков GDC20 (а), Ni–GDC20 (б), Cu–GDC20 (в), полученных целлюлозно-прекурсорным методом, и исходного коммерческого нанопорошка NiO (г).

ческой микроскопии на Olympus BX51 (Япония), оборудованном CCD-камерой 9.1MP TourCam. Для термогравиметрического анализа (ТГА) использовали приборы Setaram Setsys EVO 16 и Netzsch STA 409C Luxx (Германия) при постоянном нагреве со скоростью 2 К/мин. Последний анализатор, оснащенный квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos, обеспечивает одновременное измерение сигналов ТГА и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в сочетании с анализом выделяющегося газа. Экспериментальные методики и оборудование, использованные для измерений анодного перенапряжения трехэлектродным методом, импедансной спектроскопии и исследований вольт-амперных характеристик модельных ТОТЭ, описаны в [12–15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты PCA показали, что исходный наноразмерный порошок NiO является однофазным с параметром псевдокубической решетки, равным 4.178(2) Å. Как и ожидалось, при атмосферном давлении кислорода эта фаза остается стабильной во всем температурном диапазоне, изученном в данной работе. Средний размер кристаллитов в исходном порошке, рассчитанный по уравнению Шеррера, составляет 13 нм. Эта оценка подтверждена статистическим анализом ПЭМ-изображений (рис. 3), который показал,

что максимальная доля частиц имеет размер в диапазоне 5–15 нм. Более 99.5% частиц имеют размер <50 нм.

Использование таких наноструктурированных порошков для изготовления анодов теоретически может иметь преимущества. Однако после трафаретной печати и сушки слоев, содержащих исходный нанопорошок NiO, наблюдалась сильная тенденция к растрескиванию (рис. 4а). Дефекты,

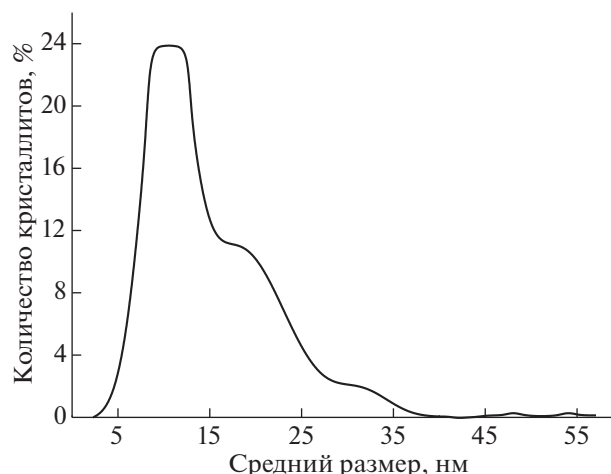


Рис. 3. Распределение частиц исходного нанопорошка NiO по размерам, рассчитанное по результатам ПЭМ.

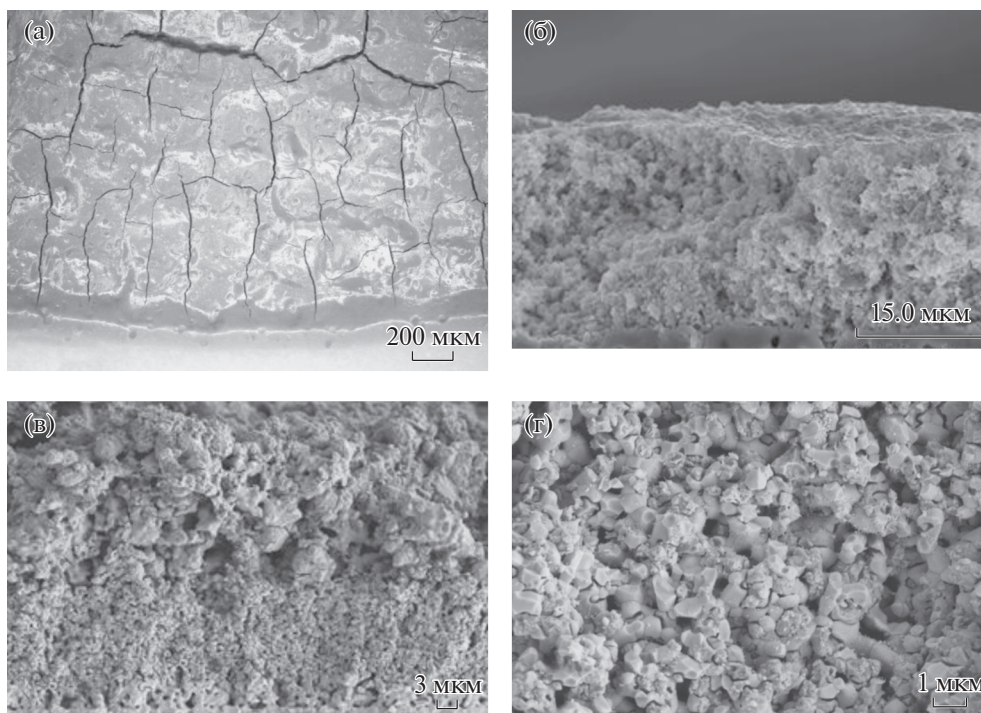


Рис. 4. Функциональный анодный слой, нанесенный методом трафаретной печати и высушенный на воздухе при 130°C (а), ПЭМ-изображения слома электрохимической ячейки с пористым анодным слоем состава Ni:8YSZ:GDC20 (50:30:20 мас. %) в контакте с твердым электролитом LSGM (б), модельной электрохимической ячейки с четырехслойным анодом, состоящим из GDC (толщина 2–4 мкм), NiO:GDC20 (40:60 мас. %, 8–12 мкм), NiO:10Sc1CeSZ (60:40 мас. %, 15–20 мкм) и NiO (<5 мкм) последовательно нанесенных на коммерческий твердый электролит HionicTM (FuelCellMaterials, США) (в), и функционального слоя NiO–GDC20 этой же ячейки (г).

образовавшиеся во время сушки, невозможно было устранить с помощью какой-либо последующей стадии спекания. Из-за очень плохой когезии и больших трещин такие слои не могут применяться на практике. Следует отметить, что подобного поведения не наблюдается для других порошков NiO с микронным и субмикронным размером частиц, используемых в качестве компонента паст для трафаретной печати. Технология трафаретной печати NiO-содержащих паст широко используется во всем мире для изготовления анодов ТОТЭ. Поэтому наблюдаемая аномалия приписана специфическим морфологическим особенностям наноразмерного порошка NiO, оцененным с помощью ПЭМ в сочетании с ТГА.

С помощью ПЭМ выявлено, что наночастицы NiO имеют структуру типа “ядро–оболочка” (рис. 2г). Предположительно, аморфная оболочка толщиной до 5 нм образуется вследствие поглощения газообразных компонентов из окружающей атмосферы. Действительно, ЭДРС-анализ показал существенно высокую кислородную сверхстехиометрию нанопорошка. Количество сверхстехиометрического кислорода уменьшается при отжиге на воздухе и становится незначительным после термообработки при температуре

выше 500°C. Чтобы исключить влияние неопределенностей, связанных с высокой погрешностью ЭДРС-анализа легких элементов, эти наблюдения были количественно подтверждены с помощью ТГА. Исходный порошок NiO исследовали в потоке воздуха, аргона и газовой смеси состава 4 об. % H₂–96 об. % Ar; масс-спектрометрический сигнал измеряли при нагревании в аргоне. Результаты представлены на рис. 5. Изменения массы в атмосферах воздуха и аргона оказались одинаковы в пределах инструментальной погрешности. Это указывает на отсутствие каких-либо органических адсорбатов, которые могли бы окисляться на воздухе. Значительные потери массы наблюдаются в двух температурных диапазонах. Масс-спектрометрические данные показывают, что первая потеря 3.6% массы (60–200°C) на термогравиметрических кривых соответствует дегидратации. Рассчитанное содержание десорбированной воды составляет 0.16 ± 0.03 молекулы на формульную единицу NiO. Второе резкое уменьшение массы при 300–600°C связано с потерей сверхстехиометрического кислорода. Последнее ясно видно по пику $m/e = 32$, обнаруженному масс-спектрометром. Общее количество десорбированного кислорода соответствует 0.18 ± 0.04 атома на формульную единицу. В случае

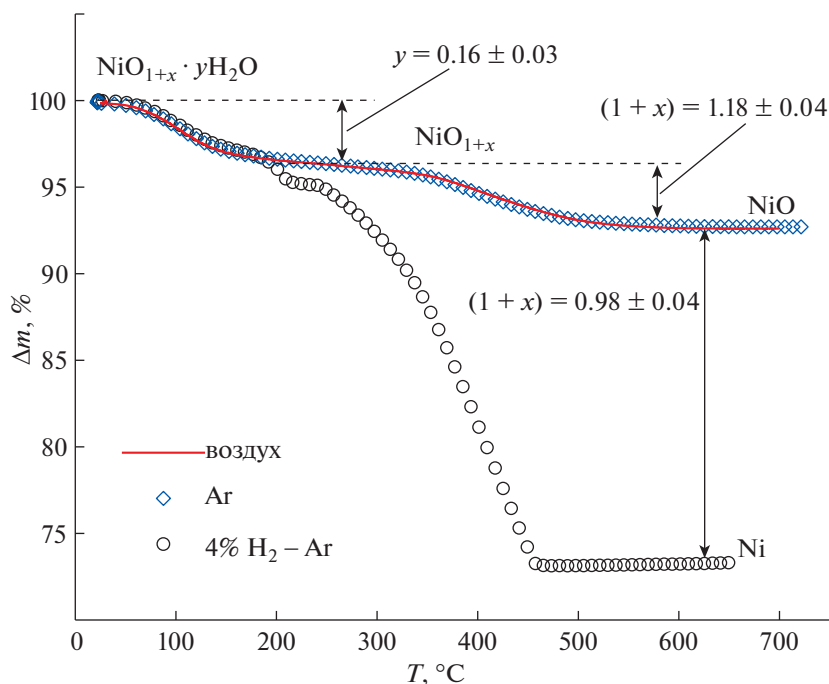


Рис. 5. Кривые ТГА нанопорошка NiO в различных атмосферах.

H₂-содержащей атмосферы десорбция сверхстехиометрического кислорода сочетается с восстановлением NiO до металлического никеля. Общее содержание кислорода по данным ТГА рассчитывали относительно массы полностью восстановленного образца.

Вывод о наличии аморфных поверхностных слоев, образующихся при интеркаляции воды и кислорода, подтверждается также предварительными результатами спектроскопии комбинационного рассеяния света. После отжига при 300–500°C характерные рамановские пики NiO практически незаметны. Первый спектр комбинационного рассеяния с хорошо разрешенными пиками NiO был записан для порошка, отожженного при 700°C, когда адсорбаты удалены. Предварительная термическая обработка при данной температуре позволяет сохранить субмикронный размер частиц (рис. 6); интенсивный рост зерна начинается при нагревании выше 900°C. Поэтому температура 700°C выбрана для обработки порошка NiO, вводимого в пасту для трафаретной печати функциональных анодных слоев. Такая же температура отжига была выбрана для получения NiO путем термического разложения Ni(NO₃)₂ · 6H₂O.

Рисунок 4 показывает микроstructures планарных ячеек, включающие в себя одно- и многослойные аноды, нанесенные на мембраны твердых электролитов на основе легированного галлата лантана и стабилизированного диоксида циркония. Функциональные слои анодов, изго-

товленные из NiO, предварительно отожженного при 700°C, имеют хорошую адгезию к другим компонентам ячейки и хорошо развитую микроструктуру со средним размером частиц менее 1 мкм. Такая микроструктура обеспечивает достаточно высокую удельную мощность модельных топливных элементов (рис. 7).

Вместе с тем рост размера частиц до субмикронного в ходе вжигания анодов показывает, что возможна дальнейшая оптимизация их электрохимических свойств путем поверхностной модификации. Перспективными методами такой модификации являются импрегнация и химическое травление. На рис. 8, 9 представлены сравнительные данные по анодному перенапряжению, полученные до и после импрегнации наночастиц CeO_{2-δ}. Измерения были выполнены трехэлектродным методом в потоке увлажненной смеси 10% H₂–90% N₂. После электрохимических испытаний выбранные аноды поверхностно модифицировали путем пропитки насыщенным раствором Ce(NO₃)₃ · 6H₂O в этаноле с последующим отжигом при 800–1000°C. Затем зависимости перенапряжения от тока были измерены повторно. Результаты измерений показывают, что поверхностная модификация наночастицами CeO_{2-δ} приводит к значительному снижению перенапряжения, которое может достигать от 2 до 4 раз. Такое улучшение наблюдалось даже для сравнительно пассивного анода из кермета Cu-GDC20. Хорошая воспроизводимость (рис. 9) и отсутствие технологических сложностей при импре-

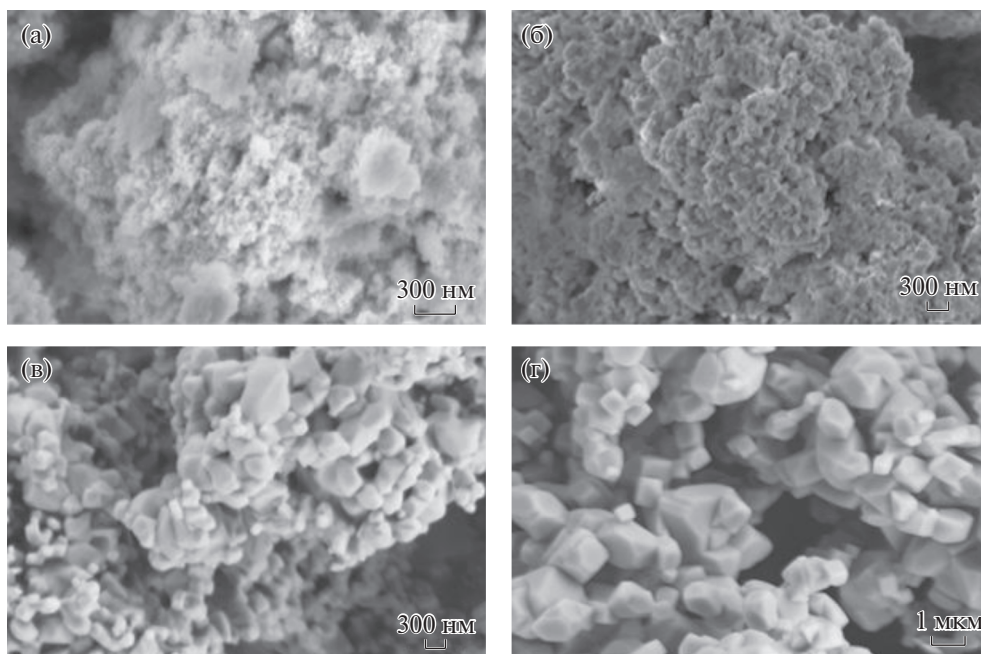


Рис. 6. Морфология порошков NiO, отожженных на воздухе при 500 (а), 700 (б), 900 (в) и 1100 °C (г).

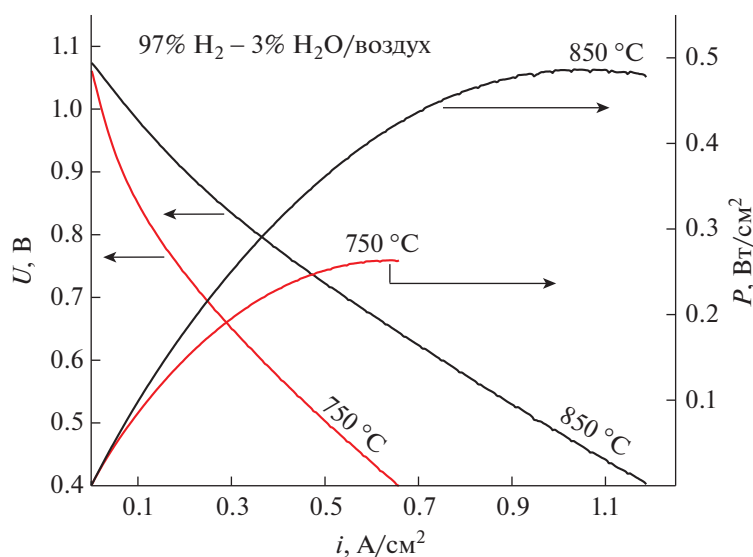


Рис. 7. Зависимости напряжения и удельной мощности модельного планарного ТОТЭ от плотности тока. Модельный элемент состоял из четырехслойного анода со слоями GDC20 (толщина 2–4 мкм), NiO:GDC20 (40:60 мас. %, 8–12 мкм), NiO:10Sc1CeSZ (60:40 мас. %, 15–20 мкм) и NiO (< 5 мкм), трехслойного катода со слоями GDC20 (2–4 мкм), LSM:GDC20 (60:40 мас. %, 10–15 мкм) и LSM (15–20 мкм), нанесенных на коммерческий твердый электролит HionicTM (FuelCellMaterials, США) и совместно вожденных на воздухе при 1300 °C в течение двух часов.

гнания позволяют рассчитывать на внедрение такой методики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выраженная тенденция к адсорбции кислорода и водяного пара накладывает серьезные огра-

ничения на использование нанокристаллического NiO для трафаретной печати композитных анодов ТОТЭ. Во время сушки таких слоев происходит растрескивание и ухудшение когезии в результате процессов десорбции при нагревании. Скорее всего эти процессы сопровождаются окислением органических компонентов пасты

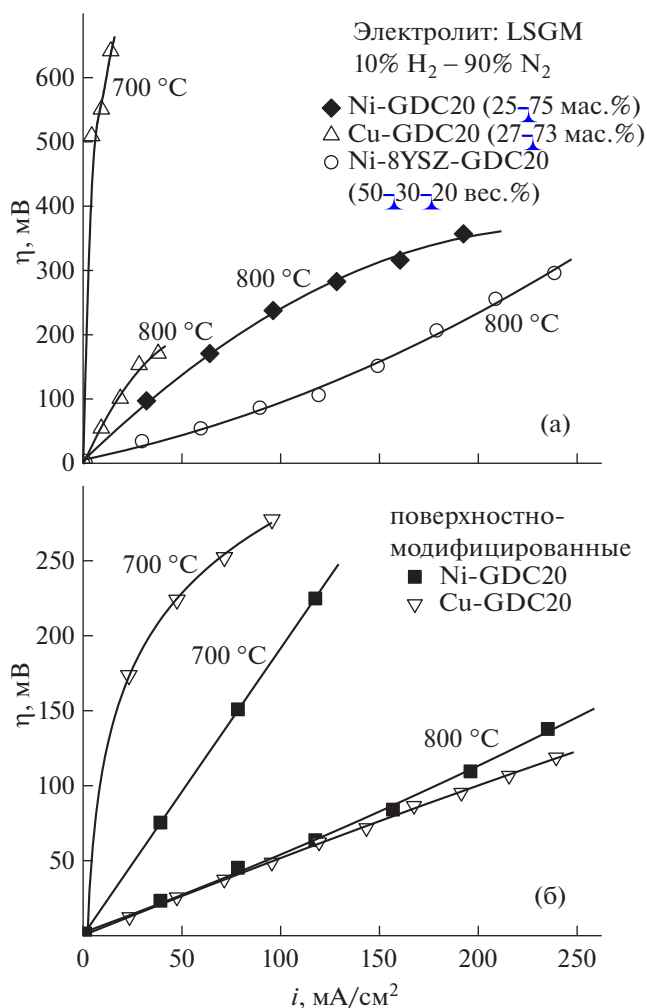


Рис. 8. Зависимости анодного перенапряжения от плотности тока для различных керметных слоев. Поверхностно-модифицированные аноды получены путем импрегнации наночастиц $\text{CeO}_2 - \delta$ после первого цикла электрохимических измерений.

сверхстехиометрическим кислородом, выделяющимся из NiO_{1+x} . Исследования ПЭМ, ЭДРС и ТГА выявили значительные количества сверхстехиометричного кислорода, до 20–30 ат. %, интеркалированного в аморфные поверхностные слои наноразмерных частиц NiO. Такое поведение делает необходимым введение дополнительной стадии термообработки перед приготовлением пасты. Показано, что отжига при температуре выше 500–600°C достаточно для полного удаления адсорбатов. Поскольку интенсивный рост зерна начинается при нагревании выше 900°C, температура предварительной обработки 700°C была выбрана как оптимальная. Вместе с тем необходимость формирования ТОТЭ при более высоких температурах приводит к росту размера частиц до субмикронного. Электрохимическая активность таких анодов может быть увеличена

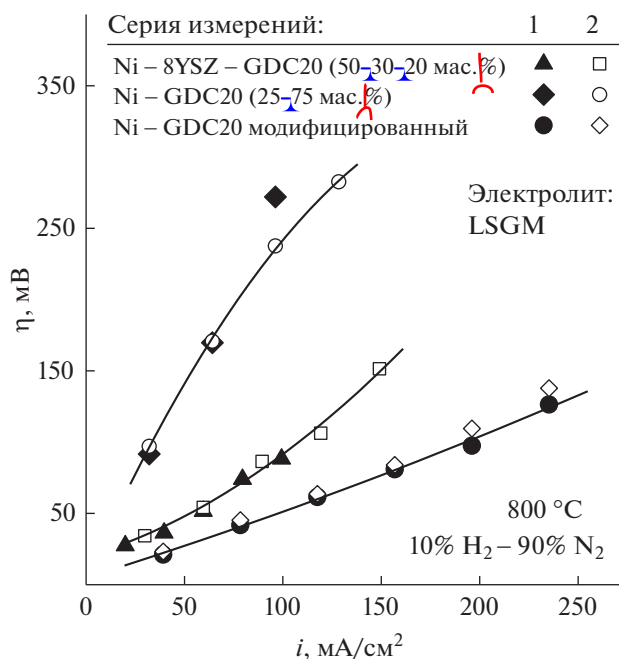


Рис. 9. Зависимости перенапряжения от плотности тока для Ni- и Ce-содержащих керметов, иллюстрирующие воспроизводимость результатов. Данные по первой и второй серии измерений соответствуют двум разным анодам, изготовленным и модифицированным в идентичных условиях.

путем импрегнации наночастиц на их поверхность.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-19-00478).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Solid Oxide Fuels Cells: Facts and Figures: Past Present and Future Perspectives for SOFC Technologies / Eds. Irvine J.T.S., Connor P. London; Heidelberg; New York; Dordrecht: Springer, 2013. 230 p.
2. Kaur G. SOFC Technology: Its Working and Components // Solid Oxide Fuel Cell Components. Switzerland: Springer, Cham, 2016. P. 79. https://doi.org/10.1007/978-3-319-25598-9_3
3. Shao Z., Tade M.O. Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Materials and Applications. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2016. 271 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-52936-2>
4. Huang K., Goodenough J.B. Solid Oxide Fuel Cell Technology: Principles, Performance and Operations. CRC Press, Woodhead Publishing Limited, 2009. 328 p.
5. Solid Oxide Fuel Cells: From Materials to System Modeling / Eds. Ni M., Zhao T.S. Royal Society of Chemistry, 2013. 538 p.

6. *Tsipis E.V., Kharton V.V.* // J. Solid State Electrochem. 2008. V. 12. P. 1367.
7. *Tsipis E.V., Kharton V.V.* // J. Solid State Electrochem. 2011. V. 15. P. 1007.
8. *Чеботин В.Н., Перфильев М.В.* Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978. 312 с.
9. *Tsipis E.V., Kharton V.V.* // J. Solid State Electrochem. 2008. V. 12. P. 1039.
10. *Wachsman E.D., Lee K.T.* // Science. 2011. V. 334. P. 935.
11. *Kharton V.V., Naumovich E.N., Tikhonovich V.N. et al.* // J. Power Sources. 1999. V. 79. P. 242.
12. *Kharton V.V., Tsipis E.V., Marozau I.P. et al.* // Solid State Ionics. 2007. V. 178. P. 101.
13. *Burmistrov I., Agarkov D., Bredikhin S. et al.* // ECS Trans. 2013. V. 57. P. 917.
14. *Burmistrov I.N., Agarkov D.A., Korovkin E.V. et al.* // Russ. J. Electrochem. 2017. V. 53. P. 873.
15. *Kuritsyna I., Sinitsyn V., Melnikov A. et al.* // Solid State Ionics. 2014. V. 262. P. 349.