

Том 60, Номер 3

ISSN 0424-8570

Март 2024

ЭЛЕКТРОХИМИЯ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 60, номер 3, 2024

Специальный выпуск на основе материалов IX Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе” (Черноголовка, 2022 г.)

Использование прекурсоров для изготовления композитного материала
на основе диоксида циркония, допированного 8 мол. % оксида иттрия (8YSZ),
и NiO для анод-поддерживаемых ТОТЭ

*Е. А. Агаркова, И. Н. Бурмистров, Д. В. Яловенко, О. Ю. Задорожная,
Ю. К. Непочатов, С. В. Работкин, А. А. Соловьев, С. И. Бредихин* 167

Формирование с использованием струйной 3D-печати анода
твердооксидного топливного элемента на основе композиций $\text{NiO-Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$
и исследование его микроструктуры

А. Д. Асмедьянова, А. С. Багишев, О. А. Логутенко, А. И. Титков 174

Диффузионные никель-кобальтовые покрытия
для защиты токовых коллекторов твердооксидных электролизных элементов
из стали Crofer 22 APU

О. В. Пикалов, Н. В. Деменева, И. И. Зверкова, С. И. Бредихин 182

Анализ характеристик батареи топливных элементов
с протонообменной мембраной: влияние температуры окружающей среды

Н. А. Фаддеев, И. В. Васюков, М. А. Беличенко, А. В. Серик, Н. В. Смирнова 191

Изучение особенностей формирования наночастиц Pt(0)
на поверхности пеноникеля в условиях ионного наслаивания
и их электрокаталитических свойств в реакции выделения водорода
при электролизе воды в щелочной среде

М. В. Канева, Л. Б. Гулина, В. П. Толстой 198

Влияние природы порообразователей на микроструктуру анода ТОТЭ
на основе NiO и 10YSZ, сформированного гибридной 3D-печатью

И. А. Мальбахова, А. С. Багишев, А. М. Воробьев, Т. А. Борисенко, А. И. Титков 210

Магнетронная технология изготовления электродов электролизеров
с протонообменной мембраной

*С. И. Нефедкин, А. В. Рябухин, В. Е. Елецких, Р. Г. Болдин,
В. Д. Михневич, М. А. Климова* 221

Изучение высокотемпературного выделения кислорода
из сложного оксида $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ в квазиравновесном режиме

Е. С. Тропин, М. П. Попов, Р. Д. Гуськов, А. П. Немудрый 235

Исследование кальций-боросиликатной стеклокерамики
в качестве герметика ТОТЭ

А. О. Жигачев, С. И. Бредихин, Е. А. Агаркова, Д. В. Матвеев 242

CONTENTS

Vol. 60, No. 3, 2024

**Special Issue Based on the Materials of the 9th All-Russian Conference
(with International Participation) “Fuel Cells and Power Plants Based on Them”
(Chernogolovka, 2022)**

Application of Yttria Stabilized Zirconia (8YSZ), and NiO Precursors for Fabrication of Composite Materials for Anode-Supported SOFCs	
<i>E. A. Agarkova, I. N. Burmistrov, D. V. Yalovenko, O. Yu. Zadorozhnaya, Yu. K. Nepochatov, S. V. Rabotkin, A. A. Solovyev, S. I. Bredikhin</i>	167
Fabrication of NiO-Ce _{0.8} Gd _{0.2} O ₂ -Based Anode for a Solid Oxide Fuel Cell Using Inkjet 3D Printing and Study of its Microstructure	
<i>A. D. Asmedianova, A. S. Bagishev, O. A. Logutenko, A. I. Titkov</i>	174
Diffusion Nickel-Cobalt Coatings for Protection of Solid Oxide Electrolysis Cells' Current Collectors Made of Crofer 22 APU Steel	
<i>O. V. Pikalov, N. V. Demeneva, I. I. Zverkova, S. I. Bredikhin</i>	182
Performance Analysis of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Battery: Effect of Ambient Temperature	
<i>N. A. Faddeev, I. V. Vasyukov, M. A. Belichenko, A. V. Serik, N. V. Smirnova</i>	191
Study of the Formation Features of Pt(0) Nanoparticles at the Interface of Nickel-Aqueous Solution of Reagents under Sild Conditions and their Electrocatalytic Properties in Hydrogen Evolution Reaction During Water Electrolysis in an Alkaline Medium	
<i>M. V. Kaneva, L. B. Gulina, V. P. Tolstoy</i>	198
The Effect of the Nature of Pore Former on the Microstructure of SOFC Anodes Based on NiO and 10YSZ Formed by Hybrid 3D Printing	
<i>I. A. Malbakhova, A. S. Bagishev, A. M. Vorobyev, T. A. Borisenko, A. I. Titkov</i>	210
Magnetron Technology for Manufacturing Electrodes of Electrolysers with a Proton-Exchange Membrane	
<i>S. I. Nefedkin, A. V. Ryabukhin, V. E. Eletsikh, R. G. Boldin, V. D. Mikhnevich, M. A. Klimova</i>	221
Investigation of High-Temperature Oxygen Release from LA ₂ NiO _{4+δ} in Quasi-Equilibrium Mode	
<i>E. S. Tropin, M. P. Popov, R. D. Guskov, A. P. Nemudry</i>	235
Calcium-Borosilicate Glass-Ceramic as a Sealant for SOFC	
<i>A. O. Zhigachev, S. I. Bredikhin, E. A. Agarkova, D. V. Matveev</i>	242

УДК 621.352

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ДОПИРОВАННОГО 8 МОЛ. % ОКСИДА ИТТРИЯ (8YSZ), И NiO ДЛЯ АНОД-ПОДДЕРЖИВАЕМЫХ ТОТЭ¹

© 2024 г. Е. А. Агаркова^{a, *}, И. Н. Бурмистров^a, Д. В. Яловенко^a,

О. Ю. Задорожная^b, Ю. К. Непочатов^b, С. В. Работкин^c,

А. А. Соловьев^c, С. И. Бредихин^a

^aИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, 142432, Россия

^bАО “НЭВЗ-Керамикс”, Новосибирск, 630048, Россия

^cИнститут сильноточной электроники Сибирского отделения РАН, Томск, 634055, Россия

*e-mail: stepanova.ea@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 21.10.2022 г.

После доработки 26.07.2023 г.

Принята к публикации 03.10.2023 г.

В настоящей работе выполнена направленная оптимизация технологии изготовления двухслойных поддерживающих анодных подложек для планарных твердооксидных топливных элементов с использованием прекурсоров. Двухслойные поддерживающие анодные подложки для планарных ТОТЭ второго поколения были изготовлены методом литья на движущуюся ленту с последующим ламинированием. С целью приготовления композитного материала для токосъемного слоя, содержащего 60 об. % NiO, и функционального слоя, содержащего 40 об. % NiO (выбраны значения, близкие к первому и второму перколяционным порогам), использовали семиводный сульфат никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Композитную смесь 8YSZ/ NiSO_4 прокаливали при температуре 1000°C. Использование указанного прекурсора привело к получению прочной анодной подложки, сохраняющей механическую стабильность при окислительно-восстановительных циклированиях. Мелкая дисперсность NiO в тонком функциональном слое привела к высокой плотности трехфазных границ, что положительно повлияло на электрохимическую активность анода. На основе поддерживающих анодных подложек были изготовлены модельные образцы твердооксидных топливных элементов, которые были исследованы с помощью стандартных электрохимических методик. Удельная мощность при рабочей температуре 750°C составила 1 Вт/см².

Ключевые слова: твердооксидные топливные элементы, ТОТЭ, анодная подложка, поддерживающий анод, механическая стабильность, микроструктура

DOI: 10.31857/S0424857024030017, **EDN:** RBYQMQ

¹ Публикуется по материалам IX Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Черноголовка, 2022.

APPLICATION OF YTTRIA STABILIZED ZIRCONIA (8YSZ), AND NiO PRECURSORS FOR FABRICATION OF COMPOSITE MATERIALS FOR ANODE-SUPPORTED SOFCS

© 2024 E. A. Agarkova^{a, *}, I. N. Burmistrov^a, D. V. Yalovenko^a, O. Yu. Zadorozhnaya^b,

Yu. K. Nepochatov^b, S. V. Rabotkin^c, A. A. Solovyev^c, S. I. Bredikhin^a

^a*Osipyan Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432, Russia*

^b*NEVZ-CERAMICS, JSC, Novosibirsk, 630048, Russia*

^c*Institute of high current electronics Siberian Branch, Russian Academy of Science, Tomsk, 634055, Russia*

*e-mail: stepanova.ea@issp.ac.ru

Received on October 21, 2022

Revised on July 26, 2023

Accepted on October 3, 2023

In this paper, optimization of the manufacturing technology of bilayer supporting anode substrates for planar solid oxide fuel cells using precursors is carried out. The bilayer supporting anode substrates for the second generation planar SOFCs were fabricated by tape casting technique. In order to prepare a composite material for a current-collecting layer containing 60 vol. % NiO and a functional layer containing 40 vol. % NiO (proportions were chosen due to percolation theory), nickel sulfate heptahydrate $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ was used. The composite mixture of 8YSZ/ NiSO_4 was calcined at a temperature of 1000°C. Application of NiO precursor led to the obtaining of a strong anode substrate that retains mechanical stability during redox cycling. The fine dispersion of NiO in a thin functional layer led to a high density of three-phase boundaries, which positively affected the electrochemical activity of the anode. Model samples of solid oxide fuel cells were made on the base of the manufactured anode substrates, its electrochemical behavior was investigated using standard electrochemical techniques. The power density at an operating temperature of 750°C was 1 Wt/cm².

Keywords: solid oxide fuel cells, SOFC, anode support, mechanical strength, microstructure

ВВЕДЕНИЕ

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) анод-поддерживаемой конструкции имеют неоспоримое преимущество по сравнению с ТОТЭ электролит-поддерживаемой конструкции. Данное преимущество связано с существенно меньшей толщиной пленки электролита – на уровне 5–10 мкм, что существенно снижает омические потери (для ТОТЭ первого поколения потери на анионный транспорт в мембране твердого электролита составляют около половины полного внутреннего сопротивления топливного элемента) и позволяет получать существенно более высокие мощностные характеристики даже при пониженных рабочих температурах [1–4].

Одна из существенных трудностей, возникающих при функционировании ТОТЭ анод-поддерживаемой конструкции, – возможность потери механической стабильности элемента в процессе работы [5]. Этот процесс связан с возможной механической и микроструктурной деградацией анода элемента при

окислительно-восстановительных циклированиях. Пагубные структурные изменения в аноде ТОТЭ возникают из-за существенно-го объемного эффекта на уровне 42 объемных процентов, сопровождающего процессы окисления металлического Ni до NiO и следующего за ним процесса восстановления [6].

Исследователями и разработчиками предпринимаются различные попытки по обеспечению механической стабильности анод-поддерживаемых ТОТЭ за счет оптимизации микроструктуры анодной подложки. Основная идея большинства подходов – создать механически прочный каркас, сформированный зернами твердого электролита [7–9]. При применении такого подхода мелкодисперсный NiO, выполняющий в данном случае электрохимические, а не механические функции, должен быть равномерно распределен по всему объему электрода.

В литературе встречаются различные способы технической реализации данного подхода. Например, в работе [7] сначала формируют многослойную керамическую структуру, в центре которой находится газоплотный электролит

на основе галлата-манганита лантана-стронция (LSGM), а по краям от него — пористые слои LSGM-электролита. Композитный электрод изготавливается путем импрегнации пористого слоя LSGM водным раствором нитрата никеля с последующим прокаливанием при температуре 700°C. Такой подход имеет несколько преимуществ. Во-первых, он позволяет сформировать каркас структуры при высокой температуре, а во-вторых, он позволяет получить зерна оксида никеля сколь угодно мелкой дисперсности за счет отсутствия необходимости в проведении высокотемпературного отжига после прокалики (поскольку высокотемпературный отжиг приводит к существенному росту размера зерен).

В работе [8] исследователи провели модификацию поверхности сферических частиц $Zr_{0.92}Y_{0.08}O_{2-\delta}$ (8YSZ). В качестве прекурсоров использовались оксид, нитрат и гидроксокарбонат никеля. С их помощью была изготовлена стабильная суспензия на основе NiO и 8YSZ. Для получения порошка правильной морфологии композит прокаливался в два этапа: сначала при температуре 800°C, после этого следовал помол для предотвращения быстрого разрастания зерен NiO, а затем следовал второй высокотемпературный отжиг при температуре 1200°C. Кермет, спеченный при температуре 1400°C, имел жесткий каркас, составленный зернами 8YSZ.

В данной работе предложено использование семиводного сернокислого никеля в качестве прекурсора для изготовления композитного материала. После прокалики получали однородную смесь, содержащую крупные зерна 8YSZ и мелкодисперсный оксид никеля. Соответственно, при отжиге керамики, изготовленной из такого композитного материала, отсутствует опасность в чрезмерном увеличении размера зерна NiO. Такой подход позволяет использовать другие соли Ni, в том числе нитраты. Также данный подход позволяет использовать стандартный метод изготовления анодной подложки — метод литья на движущуюся ленту, без применения дополнительных методик (таких, как импрегнация).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Двухслойная анодная подложка была изготовлена методом литья на движущуюся ленту с последующим ламинированием. Композитный материал был изготовлен на основе порошков 8YSZ производства компании SOFCMAN (Китай)

и семиводного сульфата никеля $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (АО “Уралэлектромедь”, Россия). В функциональном анодном слое содержалось 60 об. % 8YSZ, а в токосъемном слое — 40 об. %. Указанные соотношения компонентов в композите были выбраны как значения, близкие к первому и второму перколяционным порогам, сопровождаемым резким изменением амбиполярной проводимости композиционного материала [10]. Смесь порошков перемалывалась в дистиллированной воде на валковой мельнице с использованием мелящих тел из частично стабилизированного диоксида циркония диаметром 10 мм. После гомогенизации смеси проводилась ее прокалика при температуре 1000°C. Процесс приготовления суспензии, а также процедура литья подробно описаны в [11]. Для обеспечения пористости подложки в суспензию для токосъемного слоя был дополнительно введен порообразователь — рисовый крахмал (BOTGAO, Вьетнам) с характерным размером частиц 2–5 мкм.

Для изготовления двухслойного электролита с составом 8YSZ/10GDC (10GDC = 90 мол. % CeO_2 + 10 мол. % Gd_2O_3) использовался метод реактивного магнетронного напыления. Нанесение проводилось с использованием металлических мишеней с составом Zr-Y (85:15 ат. %) и Ce-Gd (90:10 ат. %) производства компании “Гирмет” (Россия). Осаждение проводили в атмосфере смеси Ar/O_2 при рабочем давлении 0,2 Па. Скорость осаждения пленок 8YSZ и GDC составляла 0,72 и 2 лм/ч соответственно. Подробно процедура нанесения описана в [11].

Двухслойный катод (функциональный и токосъемный подслои) состава LSCF/10GDC — LSCF ($LSCF = (La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$) был изготовлен на базе коммерчески доступной катодной пасты данного состава производства компании KCeraCell (Республика Корея) методом трафаретной печати с применением принтера Ekra E2 (Asys Group, Германия) с последующим спеканием при 1200°C в высокотемпературной печи NaberTherm 40/16 (Германия).

Микроструктурные исследования подложки и функциональных слоев топливных элементов были проведены с помощью сканирующего электронного микроскопа Supra 50VP с системой микроанализа INCA Energy+ (CarlZeiss, Великобритания).

Механические свойства анодных подложек оценивались с помощью трехточечного метода

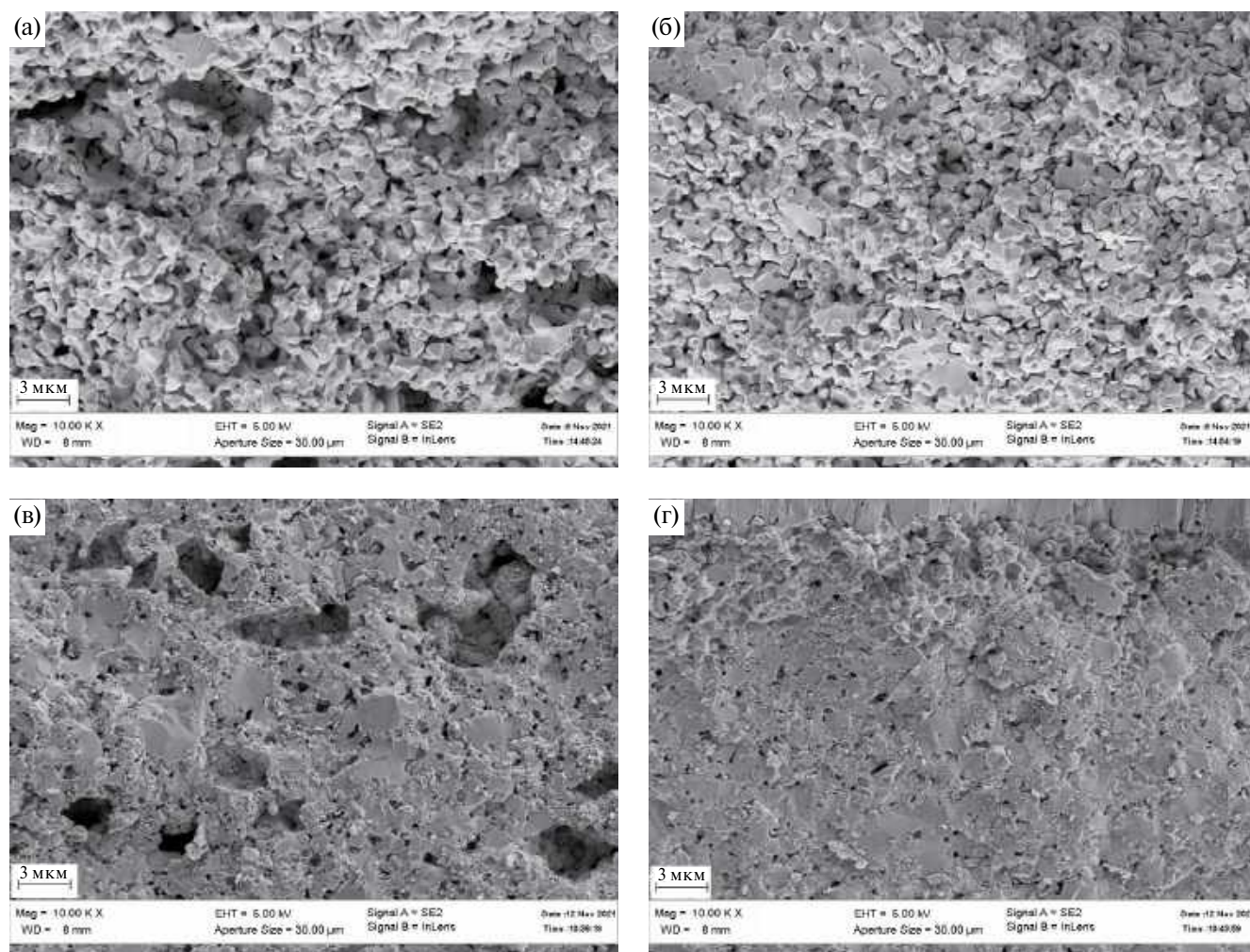


Рис. 1. Поперечное сечение (а, б) токосъемного и (в, г) функционального слоя анодной подложки (а, в) до и (б, г) после восстановления.

на изгиб на установке УТС111.2-50 (Россия). Скорость движения пуансона — 0.5 мм/мин. Для механических исследований использовалась вставка из монокристаллического сапфира, подробно описанная в [12], размер образцов составлял 24×9 мм. Для оценки механической прочности подложек в процессе работы ТОТЭ подложки были восстановлены в смеси Ag/H_2 при температуре 800°C в течение часа с последующим остыванием в атмосфере водорода.

Электрохимические характеристики ТОТЭ были изучены с помощью автоматизированного газо-температурного стенда, включающего высокотемпературную печь, измерительную вставку, газовую систему на базе контроллеров потока газа Bronkhorst (Нидерланды), а также потенциостат/гальваностат Reference 3000 (Gamry Instruments, США).

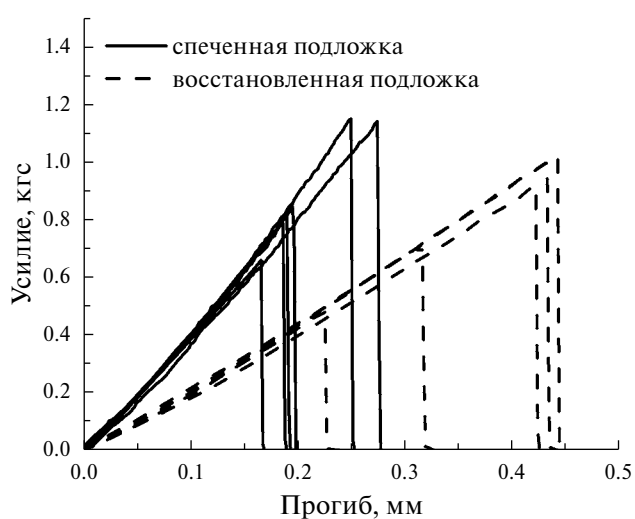


Рис. 2. Нагрузочные кривые анодных подложек до и после восстановления.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изображения поперечного сечения спеченной анодной подложки, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, представлены на рис. 1. На верхних изображениях (а, б) показано поперечное сечение токосъемного слоя, а на нижних (в, г) – функционального. Левые изображения (а, в) демонстрируют микроструктуру подложки после изготовления – до восстановления, а правые (б, г) – после проведения процедуры восстановления. В окисленном состоянии (рис. 1а) отчетливо видны зерна 8YSZ, размер которых не превышает 3 мкм. В восстановленном состоянии (рис. 1б, 1г) отчетливее проявляются зерна Ni – их размер не превышает 1 мкм. В структуре токосъемного слоя присутствует открытая пористость, образованная введением рисового крахмала. Толщина анодной подложки после спекания составила 420 мкм. Толщина токосъемного слоя, являющегося механически опорным слоем в структуре ТОТЭ, составила 400 мкм. Функциональный слой имеет толщину около 20 мкм, отсутствие необходимости изготовления данного слоя с большей толщиной определяется тем, что активная реакционная толщина анода составляет около 10 мкм [10].

Нагрузочные кривые пластин, измеренные до и после восстановления, представлены на рис. 2. Видно, что увеличение пористости пластин, которое наблюдается при их восстановлении (рис. 1б, 1г), не приводит к потере

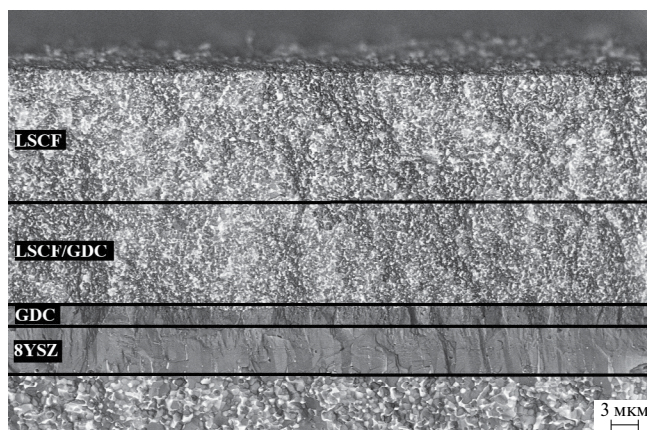


Рис. 3. Поперечное сечение 8YSZ/GDC-электролита и LSCF/GDC-LSCF-катада на поверхности анодной подложки.

механической стабильности пластин, наоборот – увеличивается их гибкость. Дополнительная пористость, образованная крахмалом, приводит к увеличению предельной нагрузки, при которой происходит разрушение анодных подложек, на 10–15% [13]. Предельное усилие, необходимое для разрушения подложки после ее восстановления, составляет около 1 кгс, а соответствующий прогиб – около 0.45 мм.

Поперечное сечение двухслойного 8YSZ/10GDC электролита и двухслойного LSCF/10GDC-LSCF катада представлено на рис. 3. Толщина слоя 8YSZ составляет около 5.4 мкм, а слоя 10GDC – около 2.4 мкм.

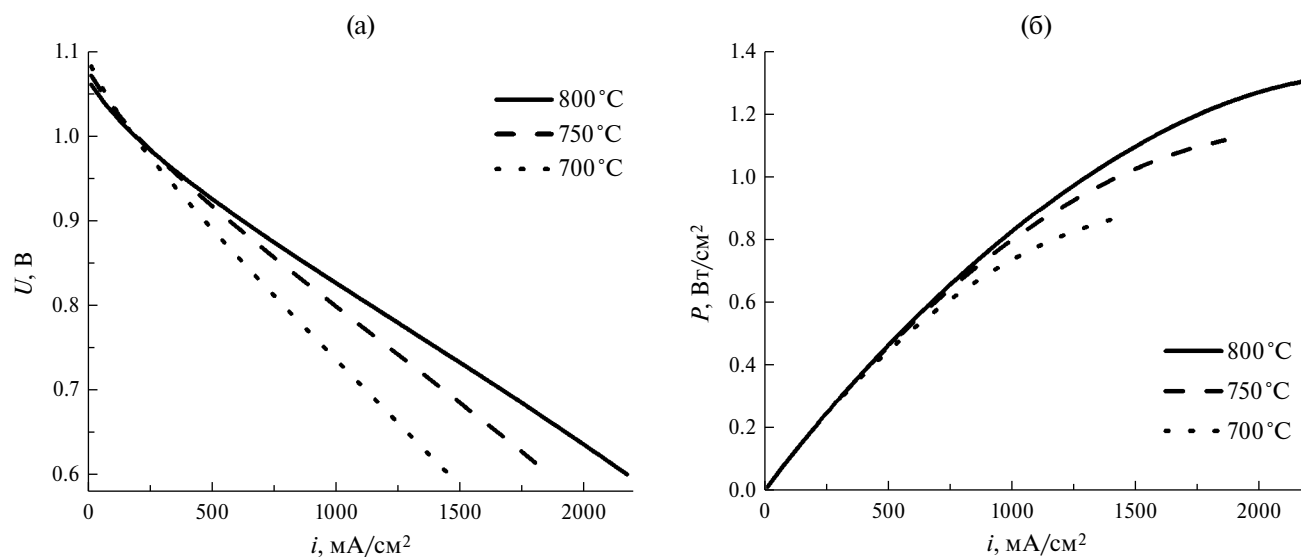


Рис. 4. Вольт-амперные (а) и мощностные (б) характеристики ТОТЭ, полученные при 700, 750 и 800°C.

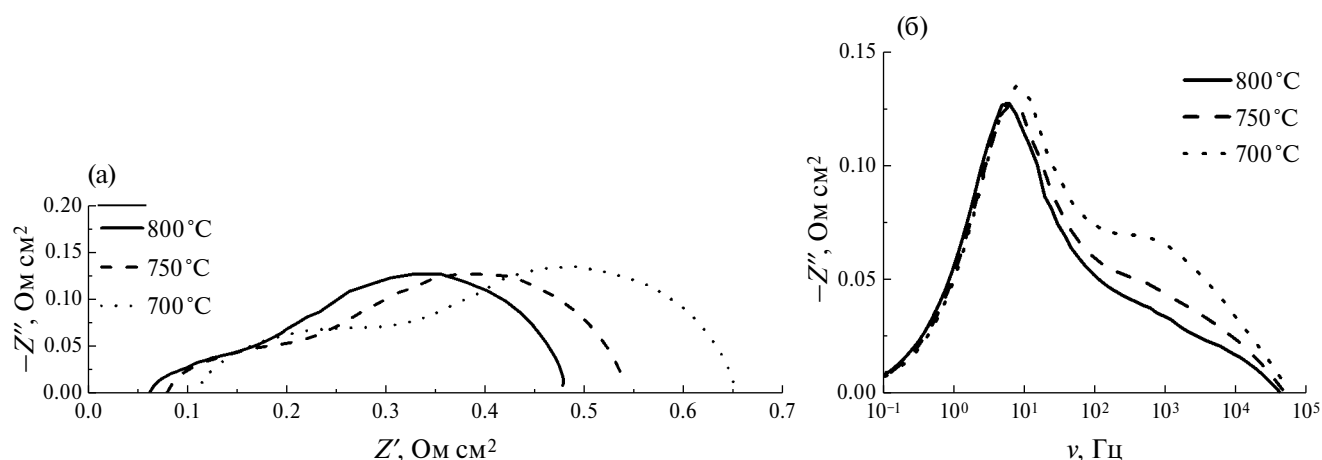


Рис. 5. Годографы импедансных спектров ТОТЭ (а) и их частотная зависимость (б), полученные при 700, 750 и 800 °С.

Толщина функционального (LSCF/10GDC) и токосъемного (LSCF) подслоев катода составляет около 10 и 12 мкм соответственно. На изображении видна хорошая равномерность толщины всех функциональных слоев, а также хорошо сформированные внутренние интерфейсы ТОТЭ.

Исследование электрохимических характеристик проводилось на образцах диаметром 21 мм при рабочих температурах 700, 750 и 800 °С при потоках воздуха (окислитель) и водорода (топливо) 200 мл/мин. Рабочая площадь электродов элемента составила 2 см^2 . Измеренное напряжение открытой цепи – более 1.05 В (рис. 4а), что свидетельствует о высоком качестве герметизации элемента в процессе измерений, а также отсутствии газовых и токовых утечек. В рабочей точке при напряжении 0.7 В удельная мощность составила 0.78, 1 и 1.17 Вт/см² для рабочих температур 700, 750 и 800 °С соответственно.

Из годографов импедансных спектров (рис. 5а) видно, что с понижением температуры растет сопротивление элемента – увеличивается омическое сопротивление элемента, а также растет вклад высоко- и среднечастотных процессов. Более наглядно это видно на зависимости мнимой части сопротивления от частоты (рис. 5б). Незначительный рост омического сопротивления (высокочастотная отсечка) с 44 до 94 мОм см² связан с термоактивационным характером зависимости сопротивления твердого электролита от температуры. Стоит отметить, что сопротивление двухслойного 8YSZ/GDC электролита общей толщиной 7.8 мкм при температурах 800 и 700 °С должно составлять 20 и 53 мОм см² соответственно. Из этого следует, что омические

потери, детектируемые во время эксперимента, содержат в себе не только сопротивление электролита, но и дополнительное сопротивление контактных областей, относительный вклад которого с понижением температуры падает из-за роста сопротивления электролита.

Увеличение сопротивления в среднечастотной области импеданса (рис. 5б) характеризует ухудшение электрохимической активности электродов ТОТЭ с понижением температуры.

Доля потерь, связанных с протеканием электрохимических реакций, во всем температурном интервале не превышает 30%. Изготовление композитного материала для функционального слоя анода ТОТЭ из 8YSZ и соли никеля привело к высокой плотности трехфазных границ за счет мелкой дисперсности оксида никеля. В свою очередь, именно это помешало появлению крупной пористости в функциональном слое, что, вероятно, повлияло на значительные диффузионные потери (рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что использование соли никеля для приготовления композитного материала на основе 8YSZ/NiO благоприятным образом сказывается на качестве двухслойных анодных подложек планарных ТОТЭ. Благодаря такому подходу в токосъемном анодном слое формируется несущий каркас из крупных зерен анионного проводника. При этом мелкодисперсные зерна оксида никеля, обеспечивающие электронную проводимость, равномерно распределены по структуре кермета и из-за своего небольшого размера

их объемные изменения при окислительно-восстановительных циклированиях не приводят к механическому разрушению структуры.

С другой стороны, в функциональном слое такое же соотношение размера зерен фаз электронного и анионного проводников приводит к высокой плотности трехфазных границ, что благоприятно влияет на электрохимическую активность анода при работе ТОТЭ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yamaji, K., Kishimoto, H., Xiong, Yu., Horita, T., Sakai, N., and Yokokawa, H., Performance of anode-supported SOFCs fabricated with EPD techniques, *Solid State Ionics*, 2004, vol. 175, no. 1–4, p. 165.
2. Song, J.-H., Park, S.-I., Lee, J.-H., and Kim, H.-S., Fabrication characteristics of an anode-supported thin-film electrolyte fabricated by the tape casting method for IT-SOFC, *J. Mater. Proc. Technol.*, 2008, vol. 198, no. 1–3, p. 414.
3. Matsuda, M., Hosomi, T., Murata, K., Fukui, T., and Miyake, M., Fabrication of bilayered YSZ/SDC electrolyte film by electrophoretic deposition for reduced-temperature operating anode-supported SOFC, *J. Power Sources*, 2007, vol. 165, no. 1, p. 102.
4. Chen, K., Chen, X., Lu, Z., Ai, N., Huang, X., and Su, W., Performance of an anode-supported SOFC with anode functional layers, *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, no. 27, p. 7825.
5. Wood, A., Pastula, M., Waldbilling, D., and Ivey, D.G., Initial testing of solutions to redox problems with anode-supported SOFC, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, no. 10, p. A1929.
6. Jeangros, Q., Hansen, T.W., Wagner, J.B., Damsgaard, C.D., Dunin-Borowski, R.E., Hebert, C., Van herle, J., and Hessler-Wyser, A., Reduction of nickel oxide particles by hydrogen studied in an environmental TEM, *Energy Materials & Thermoelectric*, 2013, vol. 48, no. 7, p. 2893.
7. Liu, X., Meng, X., Han, D., Wu, H., Zeng, F., and Zhan, Z., Impregnated nickel anodes for reduced-temperature solid oxide fuel cells based on thin electrolytes of doped LaGaO₃, *J. Power Sources*, 2013, vol. 222, p. 92.
8. Han, K.R., Jeong, Y., Lee, H., and Kim, C.-S., Fabrication of NiO/YSZ anode material for SOFC via mixed NiO precursors, *Mater. Letters*, 2007, vol. 61, iss. 4–5, p. 1242.
9. Sato, K., Naito, M., and Abe, H., Electrochemical and mechanical properties of solid oxide fuel cell Ni/YSZ anode fabricated from NiO/YSZ composite powder, *J. Ceram. Soc.*, 2011, vol. 119, iss. 11, p. 876.
10. Bredikhin, I., Sinitsyn, V., Aronin, A., Kuritsyna, I., and Bredikhin, S., Microstructural and Electrochemical Study of Charge Transport and Reaction Mechanisms in Ni/YSZ Anode, *ECS Transactions*, 2007, vol. 7, iss. 1, p. 1541.
11. Agarkova, E.A., Burmistrov, I.N., Agarkov, D.A., Zadorozhnaya, O.Yu., Shipilova, A.V., Solovyev, A.A., Nepchatov, Yu.K., and Bredikhin, S.I., Bilayered anode supports for planar solid oxide fuel cells: Fabrication and electrochemical performance, *Mater. Letters*, 2021, vol. 283, p. 128752.
12. Агаркова, Е.А., Агарков, Д.А., Бурмистров, И.Н., Задорожная, О.Ю., Яловенко, Д.В., Непочатов, Ю.К., Бредихин, С.И. Трехслойные мембраны для планарных твердооксидных топливных элементов электролит-поддерживающей конструкции: характеристики и применение. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 141. [Agarkova, E.A., Agarkov, D.A., Burmistrov, I.N., Zadorozhnaya, O.Yu., Yalovenko, D.V., Nepchatov, Yu.K., and Bredikhin, S.I., Three-layered membranes for planar solid oxide fuel cells of the electrolyte-supported design: characteristics and applications, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 132.]
13. Bredikhin, I., Sinitsyn, V., Aronin, A., Kuritsyna, I., and Bredikhin, S., Microstructural and electrochemical study of charge transport and reaction mechanism in Ni/YSZ anode, *ESC Transactions*, 2007, vol. 7, no. 1, p. 1541.

УДК 544.6+544.2

ФОРМИРОВАНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТРУЙНОЙ 3D-ПЕЧАТИ АНОДА ТВЕРДООКСИДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИЙ $\text{NiO-Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО МИКРОСТРУКТУРЫ¹

© 2024 г. А. Д. Асмедьянова^{a, b, *}, А. С. Багисhev^a, О. А. Логутенко^a, А. И. Титков^a

^aИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

^bНовосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: asmedianova@gmail.com

Поступила в редакцию 29.12.2022 г.

После доработки 09.02.2023 г.

Принята к публикации 28.09.2023 г.

Разработан состав пасты для струйной 3D-печати на основе композита $\text{NiO-Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$ и изготовлена анодная заготовка твердооксидного топливного элемента планарной геометрии с применением метода прямой струйной 3D-печати. Исследовано влияние режима печати и термического отжига на морфологические и структурные характеристики образцов. Проведено восстановление анодной заготовки; полученный образец охарактеризован рядом физико-химических методов.

Ключевые слова: топливный элемент, анод, 3D-печать, аддитивная технология

DOI: 10.31857/S0424857024030028, EDN: RBXTOJ

FABRICATION OF $\text{NiO-Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$ -BASED ANODE FOR A SOLID OXIDE FUEL CELL USING INKJET 3D PRINTING AND STUDY OF ITS MICROSTRUCTURE

© 2024 A. D. Asmedianova^{a, b, *}, A. S. Bagishev^a, O. A. Logutenko^a, A. I. Titkov^a

^aInstitute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

^bNovosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

*e-mail: asmedianova@gmail.com

Received on December 29, 2022

Revised on February 9, 2023

Accepted on September 28, 2023

A paste composition for inkjet 3D printing based on the $\text{NiO-Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$ composite was developed and an anode billet for a solid oxide fuel cell of planar geometry was made using direct inkjet 3D printing. Effect of the printing mode and thermal annealing on the morphology and structure of the samples has been studied. The anode billet was reduced and the resulting sample was characterized by a number of physicochemical methods.

Keywords: fuel cell, 3D printing, anode, additive manufacturing technology

ВВЕДЕНИЕ

В связи с растущим в мире интересом к чистой, низкоуглеродной энергетике, топливные

элементы (ТЭ) являются перспективными кандидатами для энергетической инфраструктуры будущего [1]. ТЭ представляют собой электрохимические устройства, способные напрямую

¹ Публикуется по материалам IX Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Черноголовка, 2022.

преобразовывать химическую энергию топлива в электрическую с высоким КПД. Существует несколько типов ТЭ: твердополимерный, щелочной, метанольный, с протонно-обменной мембраной, на основе расплавленного карбоната и фосфорнокислый ТЭ. Одним из перспективных типов ТЭ являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), которые обладают рядом значительных преимуществ, таких как универсальность в выборе топливного газа (благодаря высокой рабочей температуре), безопасность для окружающей среды и относительно высокая химическая устойчивость [2]. Однако при высоких температурах (800–1000°C) химическое взаимодействие материалов ТОТЭ сокращает срок службы таких устройств, а также значительно повышает стоимость эксплуатации.

На сегодняшний день большинство производственных ТОТЭ являются анод-несущими, что объясняется необходимостью уменьшать толщину электролита для снижения омических потерь при переходе к среднетемпературной области (500–800°C) [3]. При выборе материала анода важными характеристиками являются высокая электрокаталитическая активность в реакции окисления топлива, высокая смешанная электронная и ионная проводимость, термическая устойчивость в условиях рабочей температуры, высокая пористость и малый размер частиц [4]. Этим требованиям отвечают керметы: никель – диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (Ni-YSZ), никель – оксид церия, легированный оксидом гадолиния (Ni-GDC) и др. [5]. Электродные композиты на основе никеля получают смешиванием NiO с YSZ или GDC. Затем NiO восстанавливают до Ni, чтобы получить каталитически активную металлическую фазу.

Кермет Ni-YSZ традиционно используется в качестве анодного материала в высокотемпературных ТОТЭ, в то время как GDC используется в среднетемпературных. Композит Ni-GDC имеет хорошую общую электропроводность анодного слоя, которая при 850°C равна 400 См см⁻¹. Кроме этого, во время работы ТОТЭ каркас из GDC защищает частицы никеля от агломерации, что является основной причиной деградации анода [6]. По типу конструкции ТОТЭ можно разделить на планарные и (микро-)трубчатые. Последние обладают такими преимуществами, как высокая прочность, устойчивость к термоциклированию, высокая скорость запуска и др. [7]. Одним из основных лимитирующих факторов в развитии ТОТЭ является сложность их производства,

а также плохая масштабируемость и высокая стоимость производственных процессов.

В последние годы активно развиваются аддитивные технологии (АТ) изготовления ТОТЭ, которые являются достойной альтернативой традиционным методам, таким как ленточное литье, экструзия и трафаретная печать [8]. Аддитивные технологии (технологии послойного наращивания объектов) позволяют сократить количество технологических стадий производства ТОТЭ, увеличить коэффициент использования материала, улучшить эксплуатационные и мощностные характеристики ТОТЭ, усовершенствовав геометрию и микроструктуру, а также сформировать уникальную текстуру и форму изделия [9].

Модифицированные технологии струйной печати позволяют получать объекты разнообразной формы. Так, авторами работы [10] с использованием вибрационного сопла получены 3D-объекты с высокой точностью и минимальной потребностью в дополнительных опорах. Некоторые технологии используют для изготовления нескольких компонентов ТОТЭ. Например, струйную печать применяли для изготовления различных функциональных слоев [11]. Авторами работы [12] изготовлены симметричные ячейки ТОТЭ с помощью гибридной 3D-печати: тонкий электролит (2.8 мкм) получали струйной печатью, а пористые электроды – робокастингом с последующим совместным спеканием. Полученная ячейка продемонстрировала хорошие электрохимические характеристики.

Важным этапом изготовления ТОТЭ является термическая обработка керамики, поскольку в процессе обжига формируются ее свойства, такие как прочность, пористость, твердость и др. В связи с этим исследование влияния условий термической обработки на микроструктуру, пористость, электрические характеристики, стабильность ТОТЭ в условиях эксплуатации является актуальной задачей. Такие исследования проводились для керметов: никель – оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (Ni-YSZ) [13] и никель – оксид церия, стабилизированный оксидом самария (Ni-SDC) [14], которые используются в качестве анодов ТОТЭ, однако в литературе не сообщалось о систематических исследованиях, связанных с оптимизацией температурного режима получения кермета Ni-GDC.

Целью данной работы являлось послойное изготовление анода ТОТЭ с применением метода струйной 3D-печати [15] и исследование

влияния режима термического спекания на микроструктуру, пористость и электрические характеристики анода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Для синтеза композитных материалов использовали оксид никеля(II) (SOFCMAN, Китай, $\geq 99.5\%$), оксид церия, стабилизированный оксидом гадолиния 20 мол. % GDC20 (SOFCMAN, Китай, $\geq 99.5\%$), бутилгликоль 99% (Sigma Aldrich), полимер поливинилбутираль (PVB) (Sigma Aldrich), дибутилфталат (DBF) 99% (Sigma Aldrich), дисперсант БУК (БУК Chemie).

Методика получения пасты для печати

Для получения композитного материала NiO/GDC проводили предварительное измельчение порошков оксида никеля(II) и GDC в лабораторной погружной бисерной мельнице APS (VMA-Getzmann, Германия) с использованием мелющих тел из оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия YSZ8. Измельчение проводилось в этаноле, объемное соотношение NiO : спирт : шары равно 1 : 1.5 : 2. Полученный порошок сушили в сушильном шкафу при температуре 100°C до полного испарения спирта. Для приготовления пасты полимер (PVB), пластификатор (DBF) и дисперсант БУК растворяли в бутилгликоле и помещали в бисерную мельницу с мелющими телами из YSZ8, затем добавляли порошки NiO и GDC (60/40 мас. %) и диспергировали при скорости вращения ротора мельницы 4500 об/мин в течение 2 ч, затем пасту отделяли от мелющих тел.

Аппаратура и физические методы исследования

Печать образцов проводили на лабораторном 3D-принтере, изготовленном по индивидуальному заказу. Принтер является гибридным и сочетает в себе возможность использования различных систем дозирования низковязких и высоковязких композиций для прямой струйной печати различных материалов [16]. Все эксперименты по печати проводили с использованием пневматического дозирующего клапана с соплом диаметром 0.25 мм (Nordson Corporation, Германия – США).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на порошковом дифрактометре D8 Advance

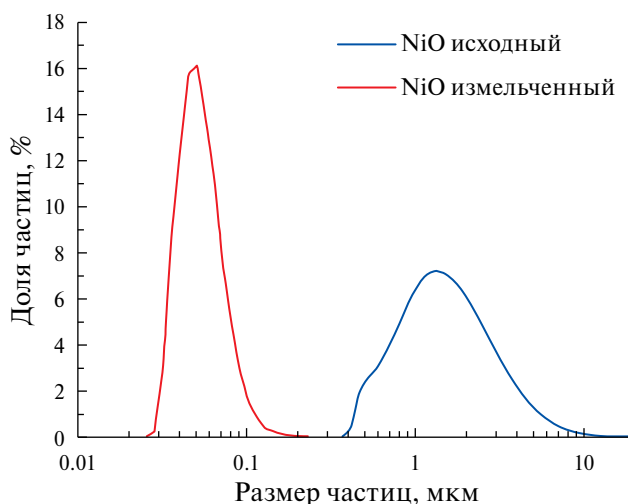


Рис. 1. Кривые распределения частиц оксида никеля по размерам до и после измельчения в бисерной мельнице.

(Bruker, Германия) с CuK_α -излучением при регистрации одномерным детектором Lynx–Eye с никелевым фильтром, шаг сканирования 0.02°, время накопления в точке 35.4 с. Исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа TM1000 (Hitachi Ltd., Япония). Для измерения пикнометрической плотности твердых образцов использовали газовый пикнометр UltraPyc 3000 (Anton Paar, Австрия), в качестве инертного газа-измерителя объема образца использовали гелий. Пористость рассчитывалась путем сравнения пикнометрической плотности со значением теоретической плотности композита NiO/GCO, равной 6.67 г/см³. Вязкость паст измеряли с помощью вискозиметра Brookfield DV3T-RV (Brookfield Engineering Labs Inc., США) в геометрии конус/пластина при 25°C. Для анализа гранулометрического состава использовали лазерный анализатор частиц Microsizer 201 (Microsizer, Россия). Для определения оптимальных параметров спекания использовали прибор синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH, Германия). Напечатанный образец нагревали в атмосфере 0.2O₂ – 0.8Ar со скоростью 5°C/мин до температуры 1000°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из важнейших требований, предъявляемым к композитным материалам, является однородный гранулометрический состав частиц.

Для этой цели исходные порошки NiO и GDC измельчали с использованием жидкого помола в бисерной мельнице в течение двух часов. На рис. 1 и 2 представлены распределения частиц по размерам для исходных частиц GDC и NiO и частиц GDC и NiO после измельчения. Как видно из рисунков, исходные и конечные порошки NiO и GDC имеют мономодальное распределение по размерам, при этом кривые распределения измельченных образцов смещаются влево, что указывает на уменьшение размера частиц. Так, после измельчения в бисерной мельнице средний размер частиц NiO уменьшается от 1.48 до 0.07 мкм, а средний размер частиц GDC – от 0.14 до 0.03 мкм.

На основе полученного композита NiO-GDC готовили пасту. Для этого полимер PVB, дисперсант БУК и дибутилфталат (DBF) растворяли в бутилгликоле и помещали в бисерную мельницу с мелющими телами из YSZ8, затем добавляли порошки NiO и GDC. Для печати использовали пасту, содержащую 11.5% БУК от массы органической составляющей пасты. Чтобы соответствовать требованиям для струйной печати при использовании дозирующих сопел разного диаметра, состав органической пасты был следующим: массовое содержание твердой фазы ≤ 60 мас. %, размер частиц с процентильным содержанием $D_{50} < 3$ мкм (средний размер частиц должен быть примерно в 100 раз меньше диаметра сопла [17]). Полученную смесь диспергировали при скорости вращения ротора мельницы 4500 об/мин в течение 2 ч, затем пасту отделяли от мелющих тел. Исследована зависимость динамической вязкости полученной пасты от скорости сдвига (рис. 3). Как видно из рисунка, эта зависимость является нелинейной, что указывает на неньютоновский характер ее течения. При скорости сдвига, равной 6, 20 и 75 с^{-1} , вязкости паст составляют 560, 396 и 300 Па с соответственно.

Для выбора оптимального режима прямой струйной печати 3D-объектов выполнялась тестовая печать с разными режимами по частоте и времени открытия клапана печатающей головки. Диаметр сопла составлял 250 мкм. Особенности процедуры печати и оптимизации параметров струйной печати рассмотрены в статье [14], авторами которой установлено, что оптимальными параметрами для рабочей пасты являются частота открытия клапана 20 Гц и длительность открытия клапана 700 мс. Следует отметить, что, в отличие от пьезоструйной печати, которая позволяет формировать лишь тонкие слои (0.05–5 мкм) пленок,

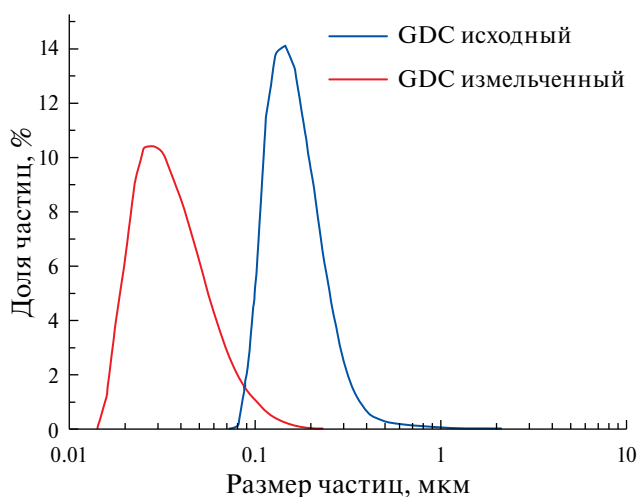


Рис. 2. Кривые распределения частиц GDC по размерам до и после измельчения в бисерной мельнице. восстановления анодных заготовок.

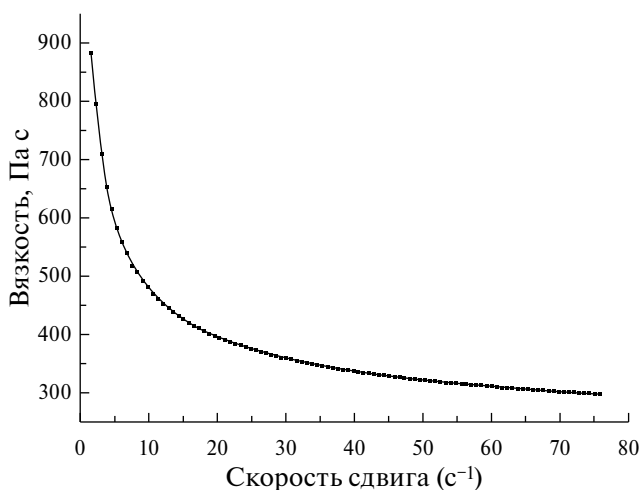


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости пасты NiO-GDC от скорости сдвига.

в нашей случае, при использовании пневматического дозирующего клапана, можно получать более толстые слои толщиной от 1 до 50 мкм, что является важным требованием, предъявляемым к анод-поддерживающим ТОТЭ (толщина примерно 1 мм) [18]. Помимо этого, системы пневматического дозирования, в отличие от классической пьезоструйной печати, имеют менее жесткие требования к характеристикам печатной композиции, в том числе позволяют использовать материалы для печати с более широким диапазоном вязкостей и концентрацией наполнителя, формировать капли большего размера [19].

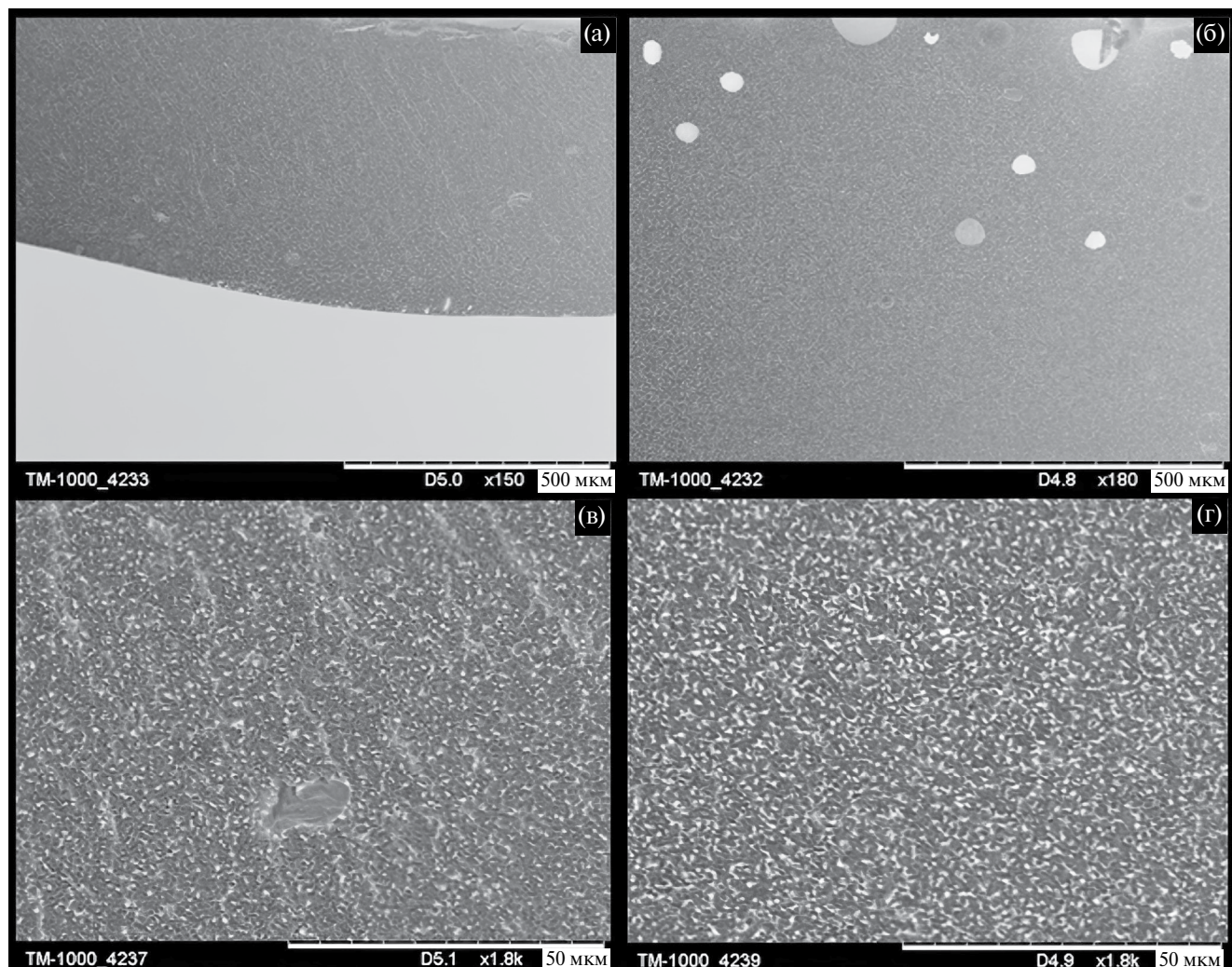


Рис. 4. Микрофотографии анодных заготовок, полученных методами литья (а, в) и струйной печати (б, г), при двух увеличениях.

Для определения влияния параметров и режимов 3D-печати на микроструктуру анодных заготовок методом литья была изготовлена серия референсных образцов. Для этого в тефлоновую форму заливали пасту, которую затем помещали в сушильный шкаф при температуре 100°C. На рис. 4 приведены микрофотографии образцов, изготовленных методом литья (а, в) и струйной печати (б, г) с их последующим отжигом. Из микрофотографий видно, что в обоих случаях образцы имеют схожую микроструктуру, однако на сколе видно, что структура образца, полученного методом струйной печати, более пористая. В обоих случаях распределение микропор однородно, но в образце, изготовленном методом струйной печати, присутствуют макропоры, которые формируются в результате удаления

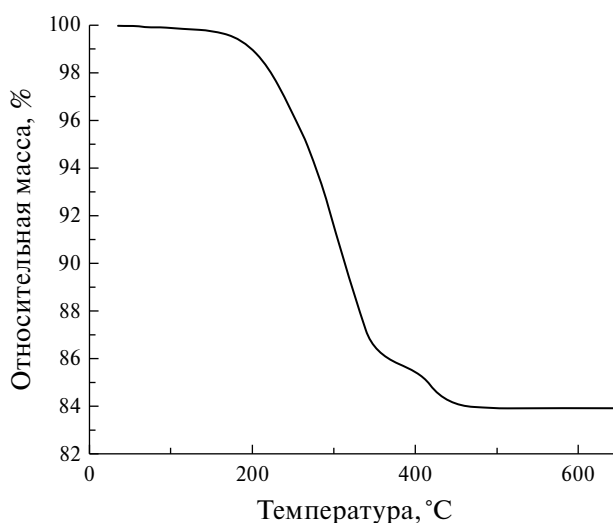


Рис. 5. Термограмма анодной заготовки NiO-GDC.

органических компонент при сушке с последующим температурным отжигом.

Для оптимизации параметров спекания анодной заготовки NiO-GDC был проведен его термогравиметрический анализ (рис. 5). Результаты термогравиметрии показали, что основная потеря массы образца NiO-GDC происходит при температуре 300–450°C. Максимальная потеря массы в ходе термического отжига достигается при ~450°C и составляет 84%, а при более высоких температурах кривая потери массы выходит на плато. Таким образом, для полного удаления органики из образцов, что необходимо для предотвращения деформации при усадке, надо выдерживать их какое-то время в указанном диапазоне температур.

Для оптимизации режима отжига анодных заготовок варьировали скорость нагрева (1–2°C/мин) и температуру промежуточной выдержки, необходимую для отжига основных органических компонент пасты (300–500°C). Все исследованные режимы температурного отжига анодных заготовок представлены на рис. 6.

Внешний вид анодных заготовок, изготовленных литьем и струйной печатью, представлен на рис. 7.

Исследовано также влияние метода изготовления и режима спекания на пористость полученных образцов (табл. 1). В результате проведенных исследований найдены оптимальные условия спекания анодных заготовок: температура промежуточной выдержки напечатанных образцов 250 и 420°C, скорость нагрева 1°C/мин. Это позволяет увеличить пористость анодных заготовок вследствие более медленного режима нагрева-охлаждения и двухступенчатой выдержки для начального отжига органических компонент пасты. Помимо этого, при использовании струйной печати пористость анодной заготовки увеличивается (табл. 1), что, вероятно, связано с менее плотной структурой полученного образца из-за особенностей процесса печати.

Образец, изготовленный струйной печатью, после отжига при оптимальных условиях (программа 3) был восстановлен в токе водорода. Это было необходимо для того, чтобы исследовать свойства образца в условиях работы ТОТЭ, когда анод находится в восстановительной атмосфере, в результате чего оксид никеля восстанавливается до металла. Процесс восстановления проводили в проточной печи длиной 20 сантиметров. Образцы помещали внутрь кварцевой трубки, поток газа, состоящего из водорода и аргона

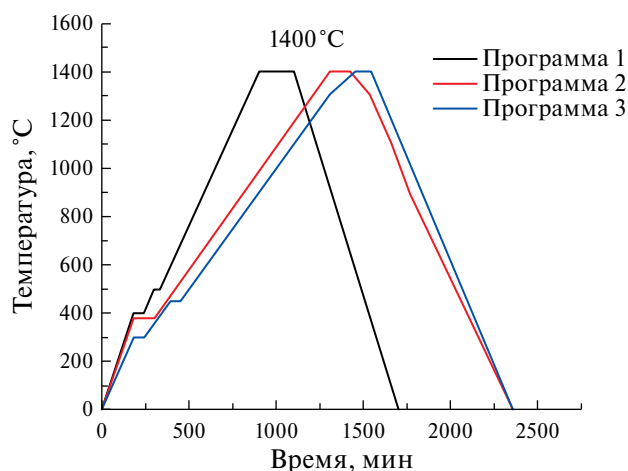


Рис. 6. Режимы термического спекания анодных заготовок.

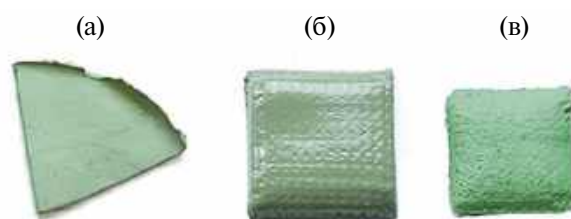


Рис. 7. Изображения композитных анодных заготовок, полученных методами литья (а), струйной печати (б) и после отжига по программе 3 (в).

Таблица 1. Значения пористости анодных заготовок NiO-GDC

Способ печати и режимы спекания	Пористость, %
Программа 1, литье	6
Программа 1, струйная печать	4
Программа 2, литье	3
Программа 2, струйная печать	11
Программа 3, литье	15
Программа 3, струйная печать	25

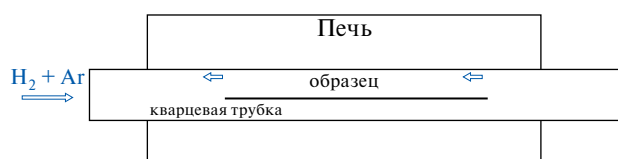


Рис. 8. Принципиальная схема печи для восстановления анодных заготовок.

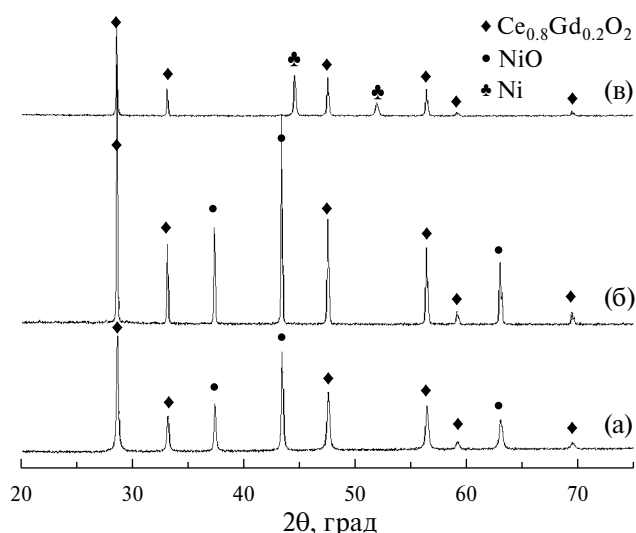


Рис. 9. Рентгенограммы образцов NiO-GDC до спекания (а), после спекания (б) и после восстановления спекленного образца при 600°C (в).

в объемных соотношениях 1 : 1, регулировали с помощью газового смесителя, расход газа составлял 30 мл/мин. Образец нагревали со скоростью 300°C в час до температуры 600°C. При заданной температуре композит выдерживали 1 ч. Схема проточного реактора приведена на рис. 8.

На рис. 9 приведены рентгенограммы напечатанного образца до спекания, после спекания в оптимальных условиях (программа 3) и после восстановления спекленного образца. На рентгенограммах видно, что ширина дифракционных пиков образца после спекания уменьшается,

следовательно, происходит укрупнение частиц. В образцах исходной пасты и после ее спекания присутствуют только рефлексы, относящиеся к фазам NiO и GDC, тогда как рентгенограмма восстановленного образца содержит рефлексы, принадлежащие фазам Ni и GDC.

Морфология восстановленного образца Ni-GDC исследована методом электронной микроскопии. На рис. 10 приведены микрофотографии полученного анода Ni-GDC при двух увеличениях. Согласно данным РФА и электронной микроскопии, можно сделать вывод о том, что восстановление прошло полностью при сохранении структурной целостности образца. При этом восстановленный анод на микроуровне демонстрирует зернистую структуру, а на макроуровне — наличие сквозных пор и неоднородное распределение никеля по структуре.

При восстановлении наблюдается увеличение пористости; детальные анализ пористости анодов и численные значения будут приведены в отдельной статье.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для изготовления анода для ТОТЭ разработан и исследован новый состав пасты на основе оксида никеля и оксида церия, стабилизированного гадолинием. Проведена печать трехмерных тестовых образцов с использованием разработанной керамической пасты. Показано, что, используя струйную печать, можно послойно формировать 3D-объекты из паст с различными

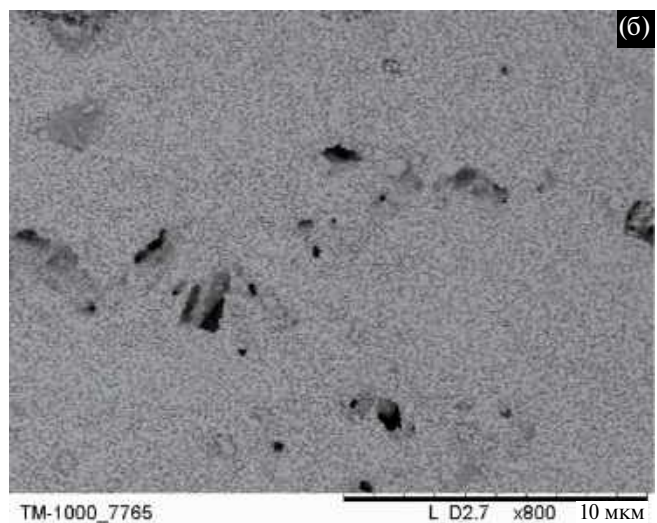
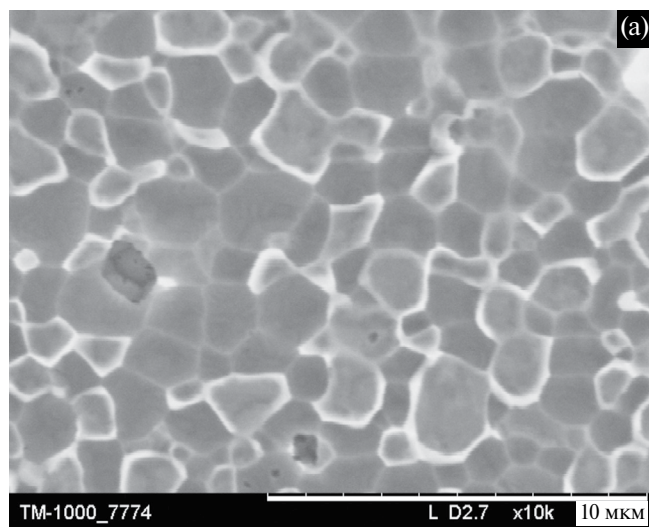


Рис. 10. Микрофотографии композитного анода Ni-GDC после восстановления.

наполнителями, а последующая термическая обработка позволяет сформировать конечный образец. Исследовано влияние режима термического отжига анодных заготовок на микроструктуру и пористость. Установлено, что использование струйной печати и оптимизация режима термической постобработки (выдержка при 250 и 420°C, скорость нагрева 1°C/мин) позволяют увеличить пористость композита NiO-GDC до 25%. Восстановление анодной заготовки при 600°C в течение 1 ч проходит полностью и без визуальных деформаций.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 122032900069-8).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов. Спонсоры не играли никакой роли в разработке исследования, в сборе, анализе или интерпретации данных; в написании рукописи или в принятии решения о публикации результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Organization for Economic Co-operation and Development (OECD)/International Energy Agency (IEA), Key World Energy Statistics 2014, OECD, Paris, 2014.
2. Tai, X.Y., Zhakeyev, A., Wang, H., Jiao, K., Zhang, H., and Xuan, J., Accelerating fuel cell development with additive manufacturing technologies: state of the art, opportunities and challenges, *Fuel Cells*, 2019, vol. 19, no. 6, p. 636.
3. Bucchieri, M., Singh, A., and Hill, J.M., Anode versus electrolyte-supported Ni-YSZ/YSZ/Pt SOFCs: Effect of cell design on OCV, performance and carbon formation for the direct utilization of dry methane, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, no. 3, p. 969.
4. Bagotsky, V.S., Skundin, A.M., and Volfkovich Y.M., *Electrochemical power sources*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA 2015, p. 199–212.
5. Shaikh, S.P.S., Muchtar, A., and Somalu, M.R., A review on the selection of anode materials for solid-oxide fuel cells, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2015, vol. 51, p. 1.
6. Iwanschitz, B., Sfeir, J., Mai, A., and Schütze, M., Degradation of SOFC anodes upon redox cycling: a comparison between Ni/YSZ and Ni/CGO, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, no. 2, p. B269.
7. Pihlatie, M., Kaiser, A., and Mogensen, M., Redox stability of SOFC: thermal analysis of Ni/YSZ composite, *Solid State Ionics*, 2009, vol. 180, no. 17–19, p. 1100.
8. Истомин, С.Я., Антипов, Е.В. Катодные материалы на основе перовскитоподобных оксидов переходных металлов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов. *Успехи химии*. 2013. Т. 82. Вып. 7. С. 686.
9. Weller, C., Kleer, R., and Piller, F.T., Economic implications of 3D printing: market structure models in light of additive manufacturing revisited, *Int. J. Prod. Econ.*, 2015, vol. 164, p. 43.
10. Zhongqi, Z.H.U. and Zhiyuan, G.O.N.G., Additive manufacturing of thin electrolyte layers via inkjet printing of highly-stable ceramic inks, *J. Adv. Ceram.*, 2021, vol. 10, no. 2.
11. Han, G.D. and Bae, K., Inkjet printing for manufacturing solid oxide fuel cells, *ACS Energy Lett.*, 2020, vol. 5, p. 1586.
12. Anelli, S., Rosa, M., Baiutti, F., Torrell, M., Esposito, V., and Tarancon, A., Hybrid-3D printing of symmetric solid oxide cells by inkjet printing and robocasting, *Addit. Manuf.*, 2022, vol. 51, p. 102636.
13. Nguyen, X.V., Chang, C.T., Jung, G.B., Chan, S.H., Huang, W.C.W., Hsiao, K.J., Lee, W.T., Chang, S.W., and Kao, I.C., Effect of sintering temperature and applied load on anode-supported electrodes for SOFC application, *Energies*, 2016, vol. 9, no. 9, p. 701.
14. Skalar, T., Lubej, M., and Marinsek, M., Optimization of operating conditions in a laboratory SOFC testing device, *Article in Mater. and Technol.*, 2015, vol. 49, no. 5, p. 734.
15. Bagishev, A., Titkov, A., Vorobyev, A., Borisenko, T., Bessmeltsev, V., Katasonov, D., and Nemudry, A., Development of composite electrode materials based on nickel oxide for additive manufacturing of fuel cells, *MATEC Web of Conferences*, 2021, vol. 340, 01054.
16. Багишев, А.С., Мальбахова, И.А., Воробьев, А.М., Борисенко, Т.А., Асмедьянова, А.Д., Титков, А.И., Немудрый, А.П. Послойное формирование композитного анода NiO/CGO для ТОТЭ струйной 3Д-печатью в комбинации с лазерной обработкой. *Электрохимия*. 2022. Т. 58. С. 1.
17. Modak, C.D., Kumar, A., Tripathy, A., and Sen, P., Drop impact printing, *Nat. Commun.*, 2020, vol. 11, 4327.
18. Song, C., Lee, S., Gu, B., Chang, I., Cho, G.Y., Baek, J.D., and Cha, S.W., A study of anode-supported solid oxide fuel cell modeling and optimization using neural network and multi-armed bandit algorithm, *Energies*, 2020, vol. 13, no.7, p. 1621.
19. Uddin, J., Hassan, J., and Douroumis, D., Thermal Inkjet Printing: Prospects and Applications in the Development of Medicine, Technologies, 2022, vol. 10, p. 6.

УДК 544.032.4 + 621.793

ДИФФУЗИОННЫЕ НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТОВЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ТОКОВЫХ КОЛЛЕКТОРОВ ТВЕРДООКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ СТАЛИ CROFER 22 APU¹

© 2024 г. О. В. Пикалов^a, Н. В. Деменева^a, *, И. И. Зверькова^a, С. И. Бредихин^a

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН,
ул. Академика Осипьяна, 2, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

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

Поступила в редакцию 23.09.2022 г.

После доработки 09.01.2023 г.

Принята к публикации 03.10.2023 г.

Изучена эволюция микроструктуры и состава Ni-Co-покрытий для защиты токовых коллекторов из нержавеющей хромистой стали Crofer 22 APU от окисления в рабочем режиме анодной камеры твердооксидных электролизных элементов (ТОЭЛЭ). Показано, что за счет взаимной диффузии компонентов стали и покрытия, а также окислительно-восстановительных реакций, протекающих под покрытием в рабочем режиме ТОЭЛЭ, блокируется диффузия хрома к поверхности токового коллектора. В процессе работы в воздушной атмосфере анодной камеры состав защитного покрытия меняется с металлического Ni-Co на смесь высокопроводящих оксидов $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})_3\text{O}_4$ и (Ni, Co) , что приводит к изменению вида временной зависимости удельного поверхностного сопротивления перехода токовый коллектор-анод. В то же время полученные значения $\sim 17 \text{ мОм см}^2$ в течение испытаний 7000 ч являются достаточно низкими и данные покрытия могут быть использованы для защиты токовых коллекторов из нержавеющей хромистых сталей ТОЭЛЭ от окисления.

Ключевые слова: ферритные хромистые стали, окисление, защитное никель-кобальтовое покрытие, токовые коллекторы, интерконнекторы, твердооксидный топливный элемент, твердооксидный электролизный элемент

DOI: 10.31857/S0424857024030039, EDN: RBVVBJ

DIFFUSION NICKEL-COBALT COATINGS FOR PROTECTION OF SOLID OXIDE ELECTROLYSIS CELLS' CURRENT COLLECTORS MADE OF CROFER 22 APU STEEL

© 2024 O. V. Pikalov^a, N. V. Demeneva^a, *, I. I. Zverkova^a, S. I. Bredikhin^a

^aOsipyan Institute of Solid State Physics RAS,
Academician Osipyan, 2, Chernogolovka, Moscow region, 142432, Russia

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

Received on September 23, 2022

Revised on January 9, 2023

Accepted on October 3, 2023

The evolution of the microstructure and composition of Ni-Co coatings for the protection of current collectors made of stainless chromium steel Crofer 22 APU from oxidation in the operating mode of the anode chamber of solid oxide electrolysis cells (SOECs) has been studied. It is shown that due to the diffusion of the components of the steel and the coating, as well as the redox reactions occurring under the coating in the operating mode of the SOEC, the diffusion of chromium to the surface of the current

¹ Публикуется по материалам IX Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Черноголовка, 2022.

collector is blocked. During operation in the air atmosphere of the anode chamber, the composition of the protective coating changes from metallic Ni-Co to a mixture of highly conductive oxides $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})_3\text{O}_4$ and $(\text{Ni}, \text{Co})\text{O}$, which leads to a change in the type of time dependence of the specific surface resistance of the junction current collector-anode. At the same time, the obtained values of $\sim 17 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ during tests of 7000 hours are quite low and these coatings can be used to protect SOEC stack current collectors made of stainless chromium steel from oxidation.

Keywords: ferritic chromium steels, oxidation, protective nickel-cobalt coating, current collectors, inter-connectors, solid oxide fuel cell, solid oxide electrolysis cell

ВВЕДЕНИЕ

Растущее беспокойство по поводу глобально-го потепления и других экологических вопросов, связанных с использованием ископаемого топлива, привлекли внимание к разработке технологий по получению экологически чистого топлива. Водород — чистое топливо, которое является одним из наиболее перспективных доступных источников энергии и имеет самую высокую удельную массовую плотность энергии ($120\text{--}142 \text{ МДж/кг}$) среди химических веществ; водород также может транспортироваться и храниться и, таким образом, может служить потенциальным перспективным решением для удовлетворения постоянно растущего спроса на энергию. Кроме того, окисление водорода (в качестве топлива) кислородом воздуха приводит к выработке энергии без следов углекислого газа (CO_2) — с водой (H_2O) в качестве единственного продукта: $\text{H}_2 + 0.5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$. Среди экологически безопасных процессов производство водорода путем электролиза воды является самым чистым. С другой стороны, эффективность данного метода низка, и при этом необходимо использовать газоразделитель для отделения газообразного водорода от газообразного кислорода, что снижает экономическую выгодность процесса [1].

Эксплуатация высокотемпературных электролизеров на базе твердооксидных электролизных элементов, работающих при температуре 800°C , для описанных выше задач имеет несомненные преимущества, поскольку позволяет существенно снизить себестоимость производимого высокочистого водорода. Отдельно следует отметить, что исследования по разработке и использованию высокотемпературного электролиза на основе ТОЭЛЭ активно проводятся во всех промышленно- и научно-технически развитых странах и находятся в настоящий момент в стадии лабораторных исследований [2]. ТОЭЛЭ работают при $500\text{--}850^\circ\text{C}$ при постоянной подаче паров воды и воздуха со стороны катода и анода соответственно. Батареи ТОЭЛЭ собираются из мембранно-электродных блоков, разделенных

детальными токовыми коллекторами. Мембранно-электродный блок — газонепроницаемая пластина анионного проводника, чаще всего изготавливаемая на основе легированной циркониевой керамики, с нанесенными пористыми топливными и воздушными электродами. На катоде происходит реакция восстановления водорода из паров воды, с образованием анионов кислорода, которые диффундируют через электролит и на воздушном электроде (аноде) окисляются с образованием свободных электронов. Часто и мембранно-электродные блоки, и токовые коллекторы изготавливают из тех же материалов, что и в твердооксидных топливных элементах. Токовые коллекторы ТОЭЛЭ изготавливают из ферритных нержавеющей сталей с содержанием хрома $18\text{--}25\%$, поскольку такие материалы обладают подходящими значениями коэффициента теплового расширения (КТР), механическими свойствами и хорошей обрабатываемостью. Обычно стальные токовые коллекторы защищают различными проводящими покрытиями, так как известно, что растущая в воздушной камере на поверхности пленка из Cr_2O_3 и $(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ оксидов приводит к увеличению во времени сопротивления перехода токовый коллектор — электрод [3], а диффузия летучих соединений CrO_3 , $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ приводит к химическому взаимодействию с материалом электрода, блокирует активную поверхность электрода и тем самым ухудшает его электрохимические характеристики [4, 5].

В предыдущих работах предлагалось использовать никелевые покрытия для защиты токовых коллекторов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) из нержавеющей хромистых сталей от окисления. Никелевые покрытия блокируют диффузию хрома к поверхности и обеспечивают минимальные значения удельного поверхностного сопротивления в течение более чем 20000 ч [6–8]. В данной работе предложены диффузионные Ni-Co-покрытия для защиты токовых коллекторов ТОЭЛЭ из стали Crofer 22 APU от окисления. Проведены сравнительные исследования кинетики окисления токовых

Таблица 1. Химический состав стали Crofer 22 APU и ее КТР

Название, фирма, страна изготовитель	КТР, $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	Fe	Cr	C	Mn	Si	Ti	Al
Crofer 22 APU, Thyssen Krupp VDM, Германия	12.01	Бал.	20–24	0–0.03	0.3–0.8	0–0.5	<0.2	<0.5

коллекторов с защитными покрытиями и без покрытий в режиме нагрев-выдержка-охлаждение. Методами рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии исследована эволюция микроструктуры и состава приповерхностных слоев токовых коллекторов из стали Crofer 22 APU с защитными Ni-Co-покрытиями. Представлены результаты ресурсных исследований величины удельного поверхностного сопротивления перехода токовый коллектор – воздушный электрод в модельных условиях анодной камеры ТОЭЛЭ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Из листа стали Crofer 22 APU (Thyssen Krupp VDM, Германия) толщиной 1 мм были вырезаны диски диаметром 15 мм. Химический состав стали представлен в табл. 1.

Диски были отшлифованы на шлифовальной бумаге зернистостью 600Р и обезжирены спиртом в ультразвуковой ванне. Электроосаждение Ni-Co-покрытия проводили в два этапа. Сначала поверхность стального образца активировали на переменном токе плотностью 2 А/дм² при комнатной температуре в хлоридном электролите с концентрацией HCl 100 гр./л. В процессе активации поверхность образца протравливается и одновременно наносится субмикронный подслоя никеля. После активации на промывку в воде деталь наносили никель-кобальтовое покрытие из раствора состава: NiSO₄ – 240 г/л, NiCl – 28 г/л, H₂BO₄ – 40 г/л, CoSO₄ – 60 г/л, CoCl – 7 г/л. Нанесение проводили при нагревом до $55 \pm 5^\circ\text{C}$ электролите электроосаждением импульсным током плотностью 10 А/дм², скважностью сигнала 80%. В качестве рабочих анодов использовали никель марки НПА1. Согласно данным энергодисперсионного рентгеновского анализа, соотношение (EDX) Ni к Co в покрытии оценивается как 1 : 1. После нанесения проводился диффузионный вакуумный отжиг ($p_{\text{вак}} = 1.5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.) по режиму: нагрев $5^\circ/\text{мин}$ до 900°C , выдержка в течение 1 ч,

а затем охлаждение с печью. Как видно из рис. 1, покрытие состоит из кристаллитов сплава Ni-Co субмикронного размера, которые после вакуумного отжига существенно разрастаются.

Исследование кинетики окисления ферритных хромистых сталей проводили на воздухе по изменению привеса образцов в циклическом режиме нагрев-выдержка-охлаждение при температуре 850°C .

Рентгенодифракционные исследования проводили с использованием дифрактометра Rigaku SmartLab SE на CuK _{α} -излучении, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, 40 кВ, 35 мА. Угловой интервал $2\theta = 20\text{--}100^\circ$. Фазовый анализ образцов и оценку параметров решетки проводили с использованием программ Match и PowderCell 2.4.

Испытания защитных покрытий проводили в модельных условиях анодной камеры ТОЭЛЭ на измерительных сборках, позволяющих получить информацию об электросопротивлении переходов токовый коллектор–анод, находящихся в воздушной атмосфере при 850°C , под рабочей токовой нагрузкой 0.5 А/см². Для исследований собиралась симметричная измерительная сборка: токовый коллектор с защитным покрытием | (LSM-электрод) | токовый коллектор с защитным покрытием, где LSM – La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3±δ}. Измерительная сборка состояла из двух дисков из нержавеющей хромистой стали толщиной 1.5 мм и диаметром 15 мм с нанесенными покрытиями, между которыми зажимался диск LSM в виде спрессованной и спеченной таблетки толщиной 2 мм и диаметром 8 мм. Для измерений электросопротивлений переходов токовый коллектор–электрод использовали пятиконтактный метод: к образцам токовых коллекторов подводились два токовых и два потенциальных электрода, а также один дополнительный потенциальный электрод крепился к центральной части диска LSM. Использование данной схемы измерений позволяет проводить измерения переходов токовый коллектор–воздушный электрод в рабочих полях ТОЭЛЭ и ТОТЭ:

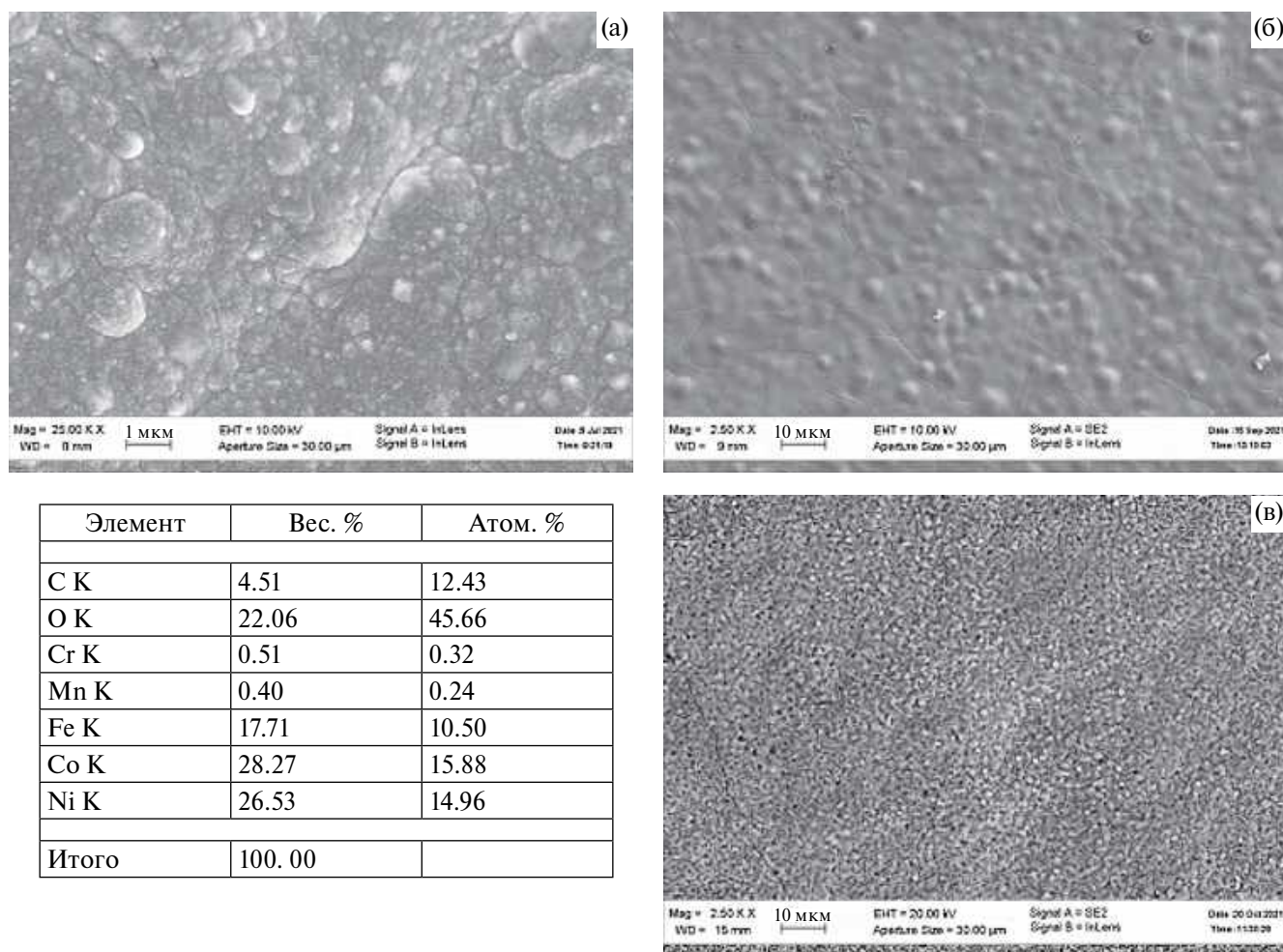


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение поверхности никель-кобальтового покрытия на стали Crofer 22 APU: (а) сразу после осаждения, (б) после вакуумного отжига, (в) после окисления на воздухе при 850°C в течение 50 ч с поэлементным анализом.

(+) LSM – ферритная сталь с покрытием
(–) – рабочая полярность ТОЭЛЭ (1)

(–) ферритная сталь с покрытием – (LSM) –
(+) – рабочая полярность ТОЭЛЭ (2)

Величина сопротивлений переходов токовый коллектор–анод определялась из измерений вольт-амперных характеристик перехода, что позволило исключить ошибку, связанную с наличием на переходе термоэлектродвижущей силы.

Для изучения микроструктуры и элементного анализа после окисления и токовых испытаний изготавливали шлифы поперечных сечений образцов из стали Crofer 22 APU с защитным Ni-Co-покрытием и исследовали на электронном микроскопе Supra 50 VP с системой микроанализа INCA Energy+Oxford.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены графики временной зависимости изменения удельного привеса для образцов из стали Crofer 22 APU с Ni-Co-покрытиями и без покрытий на воздухе при 850°C. Как видно из рисунка, образцы с покрытиями и без покрытий подчиняются параболическому закону окисления. Для образцов из стали Crofer 22 APU без покрытия параболический рост привеса показывает, что рост оксидной пленки $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ на поверхности происходит за счет термодиффузии катионов Cr, Mn из стали и анионов кислорода через растущую пленку [9]. У покрытых образцов первые 50 ч идет резкое увеличение привеса, а затем замедляется в следующие 350 ч. Рассчитанные значения константы параболической скорости k_p ($\text{г}^2/\text{м}^4\text{с}$) из уравнения Вагнера $(\Delta m/S)^2 = k_p t + C$, где Δm – изменение

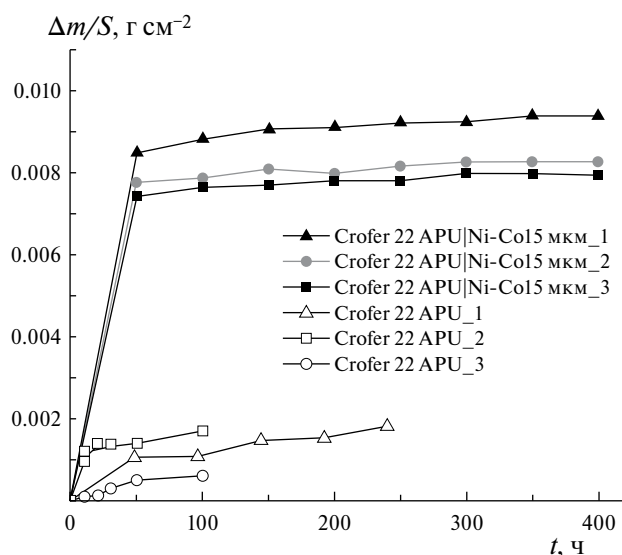


Рис. 2. Изменение удельного привеса образцов из стали Crofer 22 APU с Ni/Co покрытиями и без покрытий в процессе окисления на воздухе при 850°C.

привеса после окисления на воздухе в граммах, S — площадь поверхности образца в м^2 , а t — длительность в секундах, для чистой стали составляют $6.7 \cdot 10^{-13} \text{ г}^2/\text{м}^4\text{с}$, а для стали с покрытием в первые 50 ч $3.5 \cdot 10^{-10} \text{ г}^2/\text{м}^4\text{с}$ и далее $8.3 \cdot 10^{-12} \text{ г}^2/\text{м}^4\text{с}$ соответственно. Большие по величине на 1–3 порядка значения k_p , полученные для образцов с покрытиями, указывают на то,

что помимо окисления стали с образованием на поверхности пленки из Cr_2O_3 и $(\text{CrMn})_3\text{O}_4$ происходит окисление самого металлического покрытия, что и обеспечивает больший вклад в привес. На рис. 1в приводится микрофотография поверхности стали с Ni-Co-покрытием после окисления на воздухе в течение 50 ч, а также результаты поэлементного анализа поверхности покрытия. Как видно из рисунка, морфология и состав поверхности покрытия существенно изменились: зернистая сплошная поверхность Ni-Co-покрытия после вакуумного отжига поменялась на пористую мелкозернистую поверхность с размером кристаллитов 1–3 мкм после окисления на воздухе. Согласно EDX, покрытие состоит из Co, Ni, Fe и O.

На рис. 3 приводятся микрофотографии с элементарным анализом поперечных сечений переходов Crofer 22 APU/Ni-Co сразу после нанесения и после вакуумного отжига. Как видно из рис. 3б, вакуумный отжиг приводит к взаимной диффузии Ni и Co из покрытия в сталь и компонентов стали в покрытие.

На рис. 4 приводятся микрофотографии с элементарным анализом поперечных сечений переходов Crofer 22 APU/Ni-Co после окисления на воздухе в течение 50 и 400 ч при 850°C. После 50 ч на воздухе, согласно EDX-спектрам, продолжается диффузия Ni и Co в сталь, а также диффузия Fe в покрытие. При этом Cr и Mn остаются под

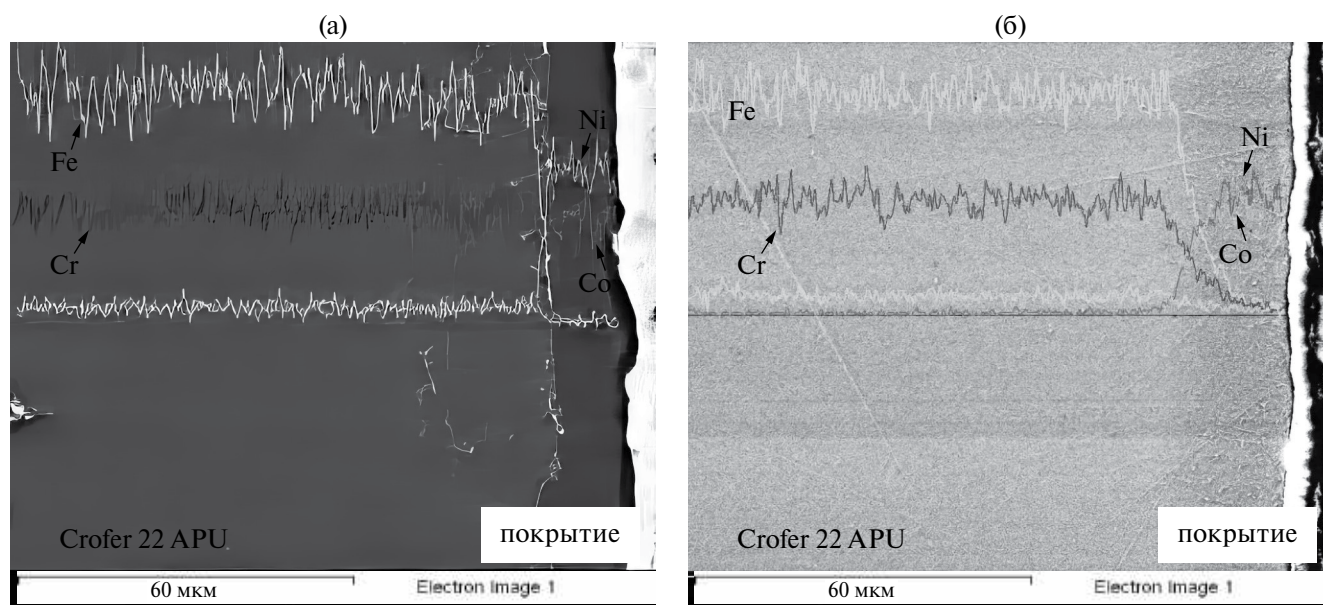


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение с элементарным анализом вдоль линии поперечного сечения Crofer 22 APU/Ni-Co сразу после нанесения (а) и после вакуумного отжига при 900°C в течение 1 ч (б).

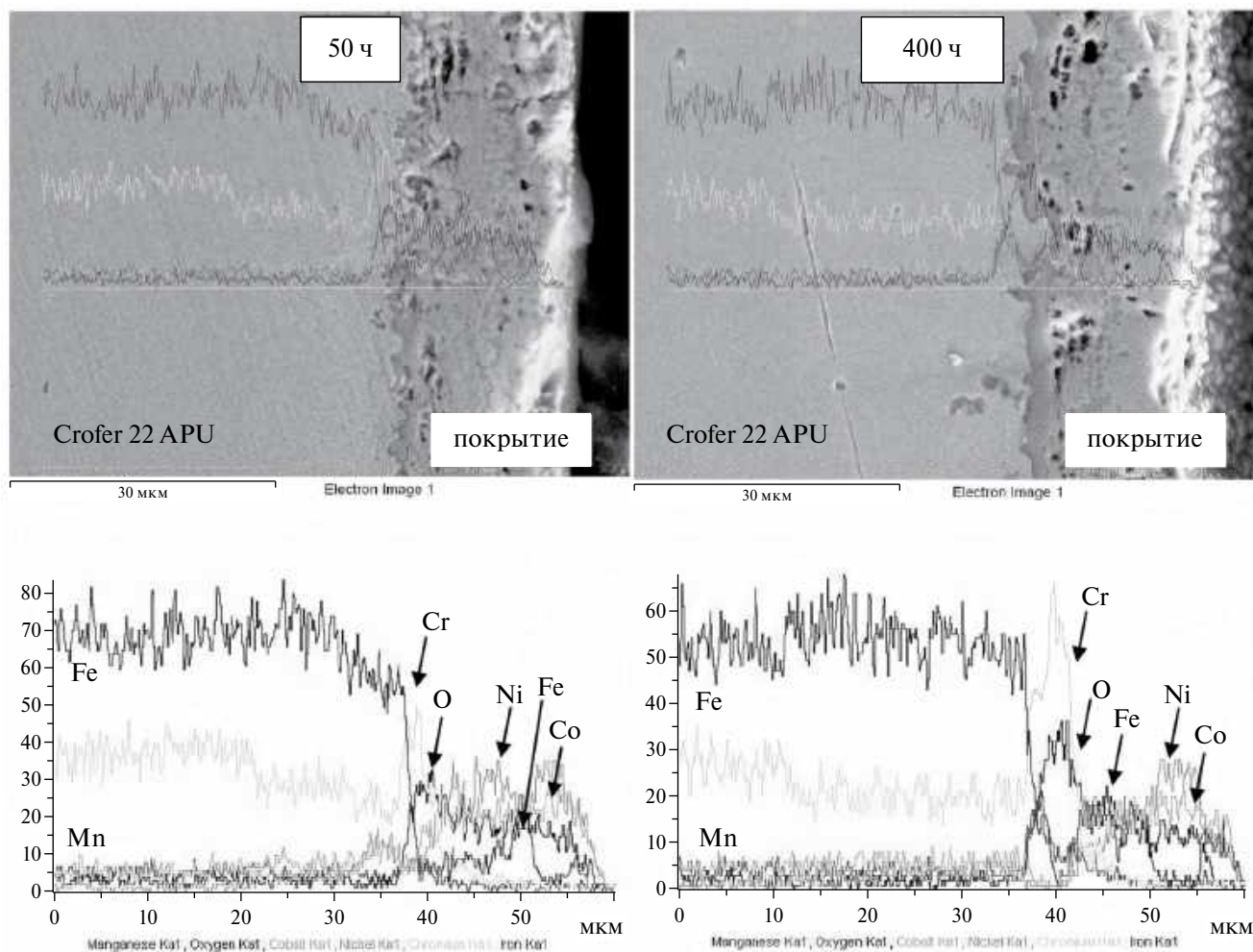


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение с элементным анализом вдоль линии поперечного сечения Crofer 22 APU/Ni-Co после окисления на воздухе при 850°C в течение 50 и 400 ч.

поверхностью в виде Cr-Mn-оксида, т.е. защитное покрытие выполняет свою непосредственную функцию и блокирует хром под поверхностью. Спустя 50 ч окисления толщина Cr-Mn-оксида составляет ~3 мкм, а после 400 ч ~4 мкм. При этом ни в покрытии, ни на его поверхности хром не определяется. Поэлементное сканирование химического состава поперечных сечений сталь-покрытие показывает, что покрытие полностью окислилось и существенно изменился его состав. Согласно EDX-спектрам, окисленное покрытие содержит Ni, Co, Fe. После 400 ч окисления на воздухе железа в покрытии стало существенно больше, о чем говорят возросшие интенсивность и ширина спектров железа.

На рис. 5 представлены дифрактограммы, снятые с поверхности стального образца с Ni-Co-покрытием после выдержки на воздухе при 850°C

в течение 50 и 400 ч. Дифрактограмма образца после выдержки 50 ч (рис. 5а) содержит линии трех кубических фаз, одна из которых соответствует NiO (PDF 47-1049), пространственная группа $Fm-3m$ (225), вторая Fe_3O_4 (PDF 19-0629), $Fd-3m$ (227), а третья Co_3O_4 (PDF 80-1537), $Fd-3m$ (227), однако содержание последней не велико (несколько %). Спустя 400 ч окисления дифрактограмма содержит линии только NiO и Fe_3O_4 . Экспериментальные значения параметров кристаллической решетки ($a_{\text{эксп}}$) этих фаз несколько отличаются от литературных значений ($a_{\text{лит}}$): $a_{\text{лит}} = 4.177 \text{ \AA}$ (NiO), $a_{\text{эксп}} = 4.204 \text{ \AA}$; $a_{\text{лит}} = 8.396 \text{ \AA}$ (Fe_3O_4), $a_{\text{эксп}} = 8.308 \text{ \AA}$. Ионные радиусы $Ni^{2+} = 0.696 \text{ \AA}$, $Fe^{2+} = 0.752 \text{ \AA}$, $Fe^{3+} = 0.725 \text{ \AA}$, $Co^{2+} = 0.730 \text{ \AA}$, $Co^{3+} = 0.611 \text{ \AA}$ [10]. Экспериментальное значение параметра решетки оксида никеля несколько больше литературного, что

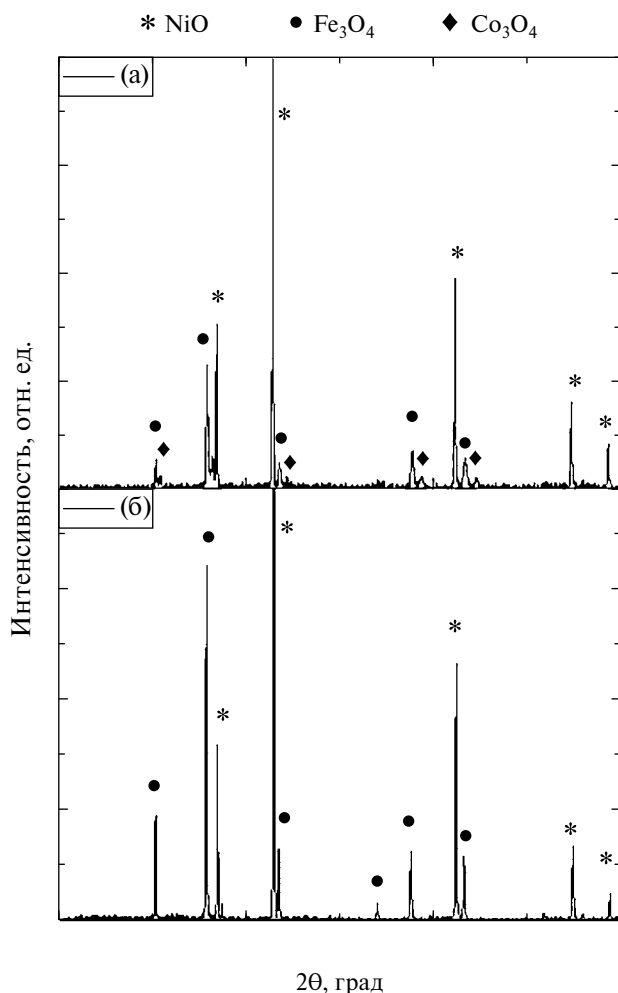


Рис. 5. Дифрактограммы, снятые с поверхности образцов из стали Crofer 22 APU с Ni-Co-покрытием после окисления на воздухе при 850°C в течение: (а) 50 ч, (б) 400 ч.

может свидетельствовать о частичном растворении в фазе металлов с большим ионным радиусом (Co или Fe). Экспериментальное значение параметра решетки оксида железа Fe_3O_4 меньше литературного, что может быть связано с растворением в решетке металлов с меньшим ионным радиусом (Co и Ni).

На рис. 6 приводятся результаты сравнительных исследований временной зависимости удельного поверхностного сопротивления перехода токовый коллектор—электрод в модельных условиях окислительной атмосферы воздушного электрода ТООЭЛЭ. Как видно из рисунка, поведение $R_{\text{х}}S(t)$ для образцов с покрытиями и без покрытий отличаются. Сопротивление перехода Crofer 22 APU/LSM-электрод за 4035 ч выросло

пропорционально росту толщины окалины $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ на поверхности стали с 11 до 43 мОм см². Сопротивление переходов Crofer 22 APU с Ni-Co-покрытием/LSM-электрод для (+) полярности выросло с 6.6 до 22.7 мОм см² и для (–) полярности с 8.3 до 22.1 мОм см² за первые 2059 ч, а затем вплоть до 4056 ч стало уменьшаться до 16.5 и 17.4 мОм см² соответственно. Как видно из рис. 6, направление тока не оказывает существенного влияния ни на вид зависимости, ни на полученные значения. Низкие значения удельного поверхностного сопротивления, а также уменьшение во времени $R_{\text{х}}S(t)$ наблюдались ранее для токовых коллекторов из стали Crofer 22 APU с защитными никелевыми покрытиями в контакте с LSM-катодом, исследуемых в течение 20830 ч [7, 8]. Низкие значения удельного поверхностного сопротивления были получены за счет изменения состава покрытия вследствие взаимной диффузии компонентов стали и покрытия в процессе окисления. Состав покрытия изменился с металлического Ni на смесь оксидов с высокой электронной проводимостью состава Fe_3O_4 , MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 со структурой обратной шпинели. В случае с Ni-Co-покрытиями наблюдается схожая картина. В результате вакуумного отжига при 900°C происходит взаимная диффузия Ni и Co из покрытия и Fe из стали. В процессе работы токового коллектора из стали Crofer 22 APU с Ni-Co-покрытием в контакте с катодом в окислительной атмосфере воздушного электрода при 850°C продолжается взаимная диффузия компонентов стали и покрытия, а также происходит окисление Ni-Co-покрытия, по-видимому, с образованием смеси оксидов NiO и CoO. При этом хром остается под покрытием, не участвует в дальнейшей диффузии, а окисляется с образованием слоя $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$. Образование слоя хромистых оксидов вероятнее всего произошло из-за восстановления никеля и кобальта из NiO и CoO, соответственно, хромом и марганцем. О возможности таких окислительно-восстановительных реакций можно судить по графикам изменения свободной энергии Гиббса реакции на диаграммах Эллингема, которые демонстрируют термодинамику образования оксидов при изменении температуры [11].

Линия $\Delta G(T^\circ)$ хрома на диаграмме Эллингема расположена существенно ниже линий кобальта и никеля, которые, в свою очередь, расположены достаточно близко на графике, следовательно, хром для NiO и CoO является хорошим

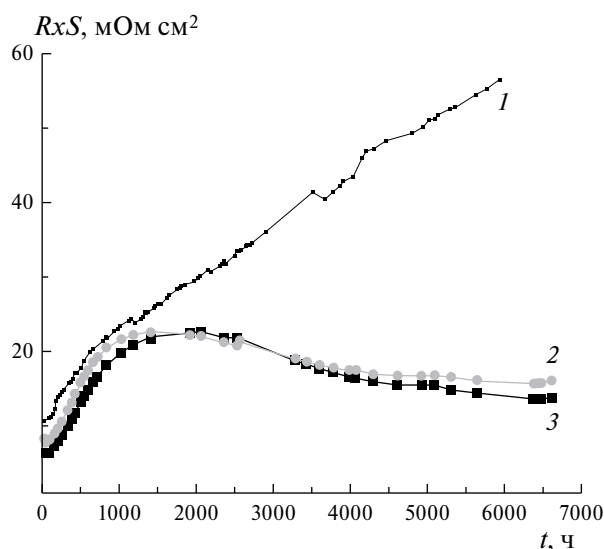
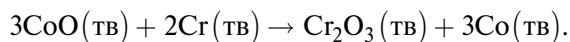
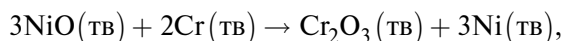


Рис. 6. Зависимости величины удельного поверхностного сопротивления перехода Crofer 22 APU с Ni-Co-покрытием/LSM-катод от времени нахождения под токовой нагрузкой 0.5 А/см² при температуре 850°C. 1 – Crofer 22 APU; 2 – Crofer 22 APU/Ni-Co (+) полярность; 3 – Crofer 22 APU/Ni-Co (–) полярность.

восстановителем. Железо в реакции не участвует, а беспрепятственно диффундирует из стали в покрытие, так как линия Fe расположена между линиями Cr и близко расположенных Co, Ni.

Возможные реакции восстановления никеля и кобальта с образованием Cr_2O_3 под поверхностью:



Небольшое содержание марганца (до 1%) в Crofer 22 APU приводит к образованию двойного слоя $(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ под покрытием, что можно также объяснить окислительно-восстановительной реакцией, в которой и марганец и хром одновременно выступали восстановителями для никеля (кобальта):



или



Уменьшение содержания Ni и Co, согласно данным энергодисперсионного и рентгеноструктурного анализов, после 400 ч в приповерхностном слое (рис. 4 и 5б) подтверждает окислительно-восстановительный характер реакций на переходе сталь-покрытие с последующей диффузией Ni и Co в объем стали. Диффузия Fe из стали приводит к изменению состава покрытия с металлического Ni-Co-сплава на смесь оксидов $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})_3\text{O}_4$ и $(\text{Ni}, \text{Co})\text{O}$. Полученные достаточно низкие значения удельного поверхностного сопротивления для переходов токовой коллектор из стали Crofer 22 APU с Ni-Co-покрытиями/LSM-электрод в модельных условиях камеры воздушного электрода ТОЭЛЭ подходят для практических применений и сравнимы со значениями, полученными для керамических покрытий составов NiCo_2O_4 , $\text{NiCo}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$, NiCoFeO_4 [12, 13]. Кроме высокой проводимости, в работе [13] также было показано, что $\text{NiFe}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_4$ -керамика в процессе окисления на воздухе в контакте с нержавеющей сталью не образует хромсодержащих соединений, следовательно, данный оксид может быть использован в качестве материала защитных покрытий токовых коллекторов ТОЭЛЭ из нержавеющей хромистых сталей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны диффузионные Ni-Co-покрытия для защиты поверхности токовых коллекторов ТОЭЛЭ из стали Crofer 22 APU от окисления. Было показано, что в процессе работы токовых коллекторов на воздухе при 850°C и постоянной токовой нагрузке 0.5 А/см² состав покрытий меняется в следующем порядке: металлический сплав Ni-Co $\rightarrow$ $(\text{Ni}, \text{Co})\text{O}$ $\rightarrow$ смесь оксидов $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})_3\text{O}_4$ и $(\text{Ni}, \text{Co})\text{O}$. Хром остается под поверхностью токового коллектора в виде $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ слоя. Изменение состава покрытия происходит за счет взаимной диффузии компонентов стали и покрытия, активированной кратковременным вакуумным отжигом сразу после гальванического осаждения Ni-Co-сплава, а также за счет окислительно-восстановительных реакций, происходящих на переходе сталь-покрытие в процессе работы в воздушной атмосфере анодной камеры ТОЭЛЭ. Было показано, что значения удельного поверхностного сопротивления перехода токовый коллектор из стали Crofer 22 APU с Ni-Co диффузионным покрытием

в контакте с LSM-катодом в первые 2000 ч увеличивались с 6 до 20 мОм см², а затем вплоть до 7000 ч уменьшались до 17 мОм см². Полученные достаточно низкие значения удельного поверхностного сопротивления подходят для использования Ni-Co-диффузионных покрытий для защиты токовых коллекторов ТОЭЛЭ из стали Crofer 22 APU от окисления.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев, С.А., Порембский, В.И., Фатеев, В.Н., Самсонов, Р.О., Козлов, С.И. Получение водорода электролизом воды: современное состояние, проблемы и перспективы. *Транспорт на альтернативном топливе*. 2008. № 3. С. 62.
2. Ni, Meng, Leung, Michael K.H., and Leung, Dennis Y.C., Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC), *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2008, vol. 33(9), Issue 9, p. 2337.
3. Zhu, W.Z. and Deevi, S.C., A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells, *Mater. Sci. Eng. A.*, 2003, A362, p. 228.
4. Fergus, J.W., Metallic interconnects for solid oxide fuel cells, *Mater. Sci. and Engineering: A*, 2005, vol. 397 (1-2), p. 271.
5. Yang, Z., Xia, G., Maupin, G.D., and Stevenson, J.W., Low thermal conductivity thermal barrier coating deposited by the solution plasma spray process, *Surf. Coat. Technol.*, 2006, vol. 201, p. 4476.
6. Ледуховская, Н.В., Струков, Г.В., Бредихин, С.И. Электропроводное защитное металлическое покрытие токового коллектора и способ его нанесения. *Пат.* 2465694 Российская Федерация, опубл. 27.10.2012, Бюл. № 30.
7. Деменева, Н.В., Матвеев, Д.В., Хартон, В.В., Бредихин, С.И. Особенности высокотемпературного окисления токовых коллекторов твердооксидных топливных элементов, обусловленные диффузионными процессами в приповерхностных областях. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 759.
8. Demeneva, N.V., Kononenko, O.V., Matveev, D.V., Kharton, V.V., and Bredikhin, S.I., Composition-gradient protective coatings for solid oxide fuel cell interconnectors, *Mater. Letters*, 2019, vol. 240, p. 201.
9. Sachitanand, R., Sattari, M., Svensson, J., and Froitzheim, J., Evaluation of the oxidation and Cr evaporation properties of selected FeCr alloys used as SOFC interconnects, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2013, vol. 38(35), p. 15328.
10. Рябухин, А.Г. Система эффективных ионных радиусов. *Изв. Челябинского научн. центра*. 2000. № 4. С. 33. [Ryabuchin, A.G., Effective ionic radii, *Izvestiya Chelyabinskogo nauchnogo centra* (in Russian), 2000, no. 4, p. 33.]
11. Эткинс, П. *Физическая химия*. Т.1. Москва: Мир, 1980.
12. Jalilvand, G. and Faghihi-Sani, A., Fe doped Ni–Co spinel protective coating on ferritic stainless steel for SOFC interconnect application, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2013, vol. 38, Issue 27, p. 12007.
13. Rao, Y., Wang, Z., Chen, L., Wu, R., Peng, R., and Lu, Y., Structural, electrical, and electrochemical properties of cobalt-doped NiFe₂O₄ as a potential cathode material for solid oxide fuel cells, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2013, vol. 38, Issue 33, p. 14329.

УДК 621.352.6

АНАЛИЗ ХАРАКТЕРИСТИК БАТАРЕИ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПРОТОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ: ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ¹

© 2024 г. Н. А. Фаддеев^{a, *}, И. В. Васюков^a, М. А. Беличенко^a,

А. В. Серик^a, Н. В. Смирнова^{a, **}

^aЮжно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова,
Новочеркасск, Россия

*e-mail: nikita.faddeev@yandex.ru

**e-mail: smirnova_nv@mail.ru

Поступила в редакцию 13.10.2022 г.

После доработки 21.11.2022 г.

Принята к публикации 03.10.2023 г.

Рассмотрена модель мембранно-электродного блока, учитывающая влияние различных климатических условий на удельные мощностные характеристики. Продемонстрирован анализ разработанной модели в сравнении с батареей топливных элементов с протонообменной мембраной (ПОМТЭ), работающей при различных температурах окружающей среды. Показано расхождение полученных данных (менее 10%) между моделью и экспериментом в диапазоне температур от -10 до $+10^{\circ}\text{C}$. Оптимальная температура окружающей среды для работы батареи составила 10°C . Снижение удельной мощности при повышении температуры на каждые 10°C выше нуля составило $0.006\text{--}0.008\text{ Вт/см}^2$, что является несущественным изменением и может быть компенсировано за счет использования буферного накопителя энергии.

Ключевые слова: топливные элементы с открытым катодом, моделирование, стек ПОМТЭ

DOI: 10.31857/S0424857024030048, EDN: RBUTTV

PERFORMANCE ANALYSIS OF PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL BATTERY: EFFECT OF AMBIENT TEMPERATURE

© 2024 N. A. Faddeev^{a, *}, I. V. Vasyukov^a, M. A. Belichenko^a, A. V. Serik^a, N. V. Smirnova^{a, **}

^aSouth Russian State Polytechnic University (NPI) named after M.I. Platov, Novocherkassk

*e-mail: nikita.faddeev@yandex.ru

**e-mail: smirnova_nv@mail.ru

Received on October 13, 2022

Revised on November 21, 2022

Accepted on October 3, 2023

A model of a membrane electrode assembly is considered, taking into account the influence of various climatic conditions on power density. An analysis of the developed model is demonstrated in comparison with a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) stack operating at different ambient temperatures. The discrepancy between the obtained data (less than 10%) between the model and experiment in the temperature range from -10 to $+10^{\circ}\text{C}$ is shown. The optimal ambient temperature for battery operation was 10°C . The decrease in specific power with an increase in temperature for every 10°C above zero was $0.006\text{--}0.008\text{ W/cm}^2$, which is an insignificant change and can be compensated by using a buffer energy storage device.

Keywords: open-cathode fuel cells, modeling, PEMFC stack

¹ Публикуется по материалам IX Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Черноголовка, 2022.

ВВЕДЕНИЕ

Системы энергопитания на основе топливных элементов с протонообменной мембраной (ПОМТЭ) становятся все более популярными в качестве источников энергии мобильных целевых средств различных сред применения, в том числе в робототехнике, транспорте и беспилотных летательных аппаратах (БПЛА) [1]. Мощность таких систем энергопитания невелика и составляет несколько киловатт (кВт) [2], поэтому в них используется воздушная система охлаждения ПОМТЭ, в ходе работы которой реагирующий воздух напрямую забирается из окружающей среды и удаляется в нее, отчего эти системы получили название “топливные элементы с открытым катодом”. При этом большая часть тепла, генерируемого во время работы, рассеивается в окружающую атмосферу посредством принудительной конвекции воздуха по каналам охлаждения в bipolarных пластинах.

БПЛА с системой энергопитания на основе ПОМТЭ все чаще используются в целях военного и гражданского применения для сложных и разнообразных задач, решение которых с участием человека представляет определенную опасность. Однако при работе БПЛА внешние климатические условия могут резко меняться и оказывать влияние на стабильность работы и изменение характеристик системы энергопитания.

Стоит отметить, что ранее уже были проведены исследования работы батареи ПОМТЭ с открытым катодом в различных условиях с использованием климатической камеры [3], в результате которых зарегистрированная максимальная удельная мощность была ниже 0.2 Вт/см^2 . Другие исследования были направлены на изучение влияния повышенной внешней температуры на удельную мощность единичного ПОМТЭ и стека, состоящего из пяти единичных элементов [4]. Эксперимент проводили при температуре окружающей среды 55°C с увлажненным водородом и сухим воздухом. Максимальная удельная мощность единичного ПОМТЭ и батареи достигали 0.3 и 0.25 А/см^2 соответственно. Кроме того, проводились работы по моделированию массо- и теплопереноса в стеке ПОМТЭ с открытым катодом [5–7] с использованием коммерческого программного обеспечения ANSYS Fluent для исследований вычислительной гидродинамики. В других работах [8, 9] однофазная вычислительная модель стека ПОМТЭ с открытым катодом была разработана с помощью программного

обеспечения COMSOL Multiphysics®. В описанных выше исследованиях основное внимание было уделено прогнозированию максимальной температуры батареи ПОМТЭ, управлению ее температурными режимами и контролю температурного градиента.

Ранее нами была продемонстрирована модель батареи ПОМТЭ с открытым катодом, позволяющая прогнозировать ее работу в различных климатических условиях [10]. В ее основе лежала модель мембранно-электродного блока (МЭБ), учитывающая влияние различных климатических условий на его мощностные характеристики. В данной работе проведен анализ разработанной модели в сравнении с стеком ПОМТЭ, работающим при различных температурах окружающей среды. Результаты исследования позволят усовершенствовать разработанную модель и, в дальнейшем, проектировать системы энергопитания на основе ПОМТЭ для специальных приложений с прогнозированием эксплуатационных характеристик в непредсказуемо изменяющихся климатических условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модель мембранно-электродного блока ПОМТЭ была разработана с использованием программного обеспечения COMSOL Multiphysics®-электродного блока, непосредственно МЭБ представлен серией из пяти смежных однородных интервальных подобластей, включающих в себя два газодиффузионных слоя (ГДС) с нанесенными слоями катализатора и расположенной между ними протонообменной мембраной (ПОМ) [10]. Процессы переноса заряда, энергии, частиц газа и воды описываются с помощью связанных дифференциальных уравнений в частных производных второго порядка (табл. 1). Источники (S) приравняются к расходимости каждого потока (j).

Для описания потока электронов (j_e) в слое катализатора и ГДС применяется закон Ома. Аналогичное уравнение используется для описания потока протонов (j_p) в фазе электролита в слое катализатора и ПОМ. Закон Фурье позволяет описать тепловой поток (j_T), который является основным методом передачи тепловой энергии в МЭБ [11]. Число молекул воды (H_2O) на кислотную группу (λ) в иономере позволяет представить степень его увлажнения [12]. Для описания переноса жидкой воды использовалась теория ненасыщенного потока Дарси [13].

Таблица 1. Уравнения, используемые в модели

Наименование	Поток	Уравнение неразрывности
Закон Ома для электронов (ϕ_e)	$j_e = -\sigma_e \nabla \phi_e$	$\nabla \cdot j_e = S_e$
Закон Ома для протонов (ϕ_p)	$j_p = -\sigma_p \nabla \phi_p$	$\nabla \cdot j_p = S_p$
Растворенная вода в иономере (λ)	$j_\lambda = -(D_\lambda / V_m) \nabla \lambda + (\xi / F) j_p$	$\nabla \cdot j_\lambda = S_\lambda$
Теплопроводность (Фурье) (T)	$j_T = -k \nabla T$	$\nabla \cdot j_T = S_T$
Закон Дарси (перенос жидкой воды) (s)	$j_s = -(\kappa / \mu V_w) (\partial p_s / \partial s) \nabla s$	$\nabla \cdot j_s = S_s$
Диффузия водяного пара (χ_{H_2O})	$j_{H_2O} = -C D_{H_2O} \nabla \chi_{H_2O}$	$\nabla \cdot j_{H_2O} = S_{H_2O}$
Диффузия водорода (χ_{H_2})	$j_{H_2} = -C D_{H_2} \nabla \chi_{H_2}$	$\nabla \cdot j_{H_2} = S_{H_2}$
Диффузия кислорода (χ_{O_2})	$j_{O_2} = -C D_{O_2} \nabla \chi_{O_2}$	$\nabla \cdot j_{O_2} = S_{O_2}$

 j_e – поток электронов j_p – поток протонов j_λ – молярный поток связанной H_2O σ – электропроводность $\nabla \phi$ – градиент фазовых потенциалов F – постоянная Фарадея k – теплопроводность T – абсолютная температура κ – коэффициент проницаемости λ – содержание воды в иономере j_T – тепловой поток j_x – диффузионный поток ($x = H_2O, H_2, O_2$) j_s – поток жидкой воды D_λ – коэффициент диффузии растворенной воды ξ – коэффициент электроосмотического сопротивления V_w – молярный объем жидкой воды μ – динамическая вязкость жидкой воды p_s – капиллярное давление s – насыщение жидкой водой D_x – коэффициент диффузии ($x = H_2O, H_2, O_2$)

Последние три уравнения в табл. 1 посвящены переносу газовых частиц в МЭБ. Если не учитывать переход газов через ПОМ, то достаточно учитывать кислород в катодном пространстве, водород в анодном пространстве и водяной пар в обеих газовых смесях. Простейшей транспортной моделью для переноса газов является закон Фика ($j_x = -D_x \nabla \chi_x$) [14], где j_x – диффузионный поток; D – коэффициент диффузии; $\nabla \chi_x$ – градиент концентрации.

Схема испытаний батареи ПОМТЭ в различных климатических условиях представлена на рис. 1. Данная схема включает в себя климатическую камеру СМ-60/75-80 ТВХ (Россия), программируемую электронную нагрузку АТН-8185 (АКТАКОМ, Россия) и стек ПОМТЭ, содержащий multifunctional электротехнический комплекс (ЭТК), который состоит из энергоэффективного преобразователя напряжения и системы управления подачей топлива и отвода продуктов реакции. В ЭТК интегрированы датчики измерения температуры, относительной влажности окружающего воздуха, выходных данных

напряжения, тока и мощности стека ПОМТЭ для дальнейшей консолидации полученных измерений.

Номинальная мощность стека ПОМТЭ с открытым катодом и тупиковым анодом составляла 450 Вт, а самоувлажнение батареи происходило за счет протекания электрохимических процессов и короткого замыкания. Во время экспериментов стек ПОМТЭ помещался в климатическую камеру для контроля температуры окружающей среды ($T_{\text{окр.ср.}}$). Относительная влажность воздуха ($\phi_{\text{окр.ср.}}$) в климатической камере поддерживалась на уровне 40% на протяжении всех экспериментов за счет постоянного обновления и циркуляции воздуха. Стоит отметить, что при относительной влажности менее 40% воздух считается сухим и это отрицательно сказывается на проводимости ПОМ. Самой распространенной и оптимальной принята относительная влажность воздуха в диапазоне от 40 до 70%. В качестве топлива использовался водород технический марки А в соответствии с ГОСТ 3022-80 с массовой концентрацией водяных паров при 20°C и 101.3 кПа

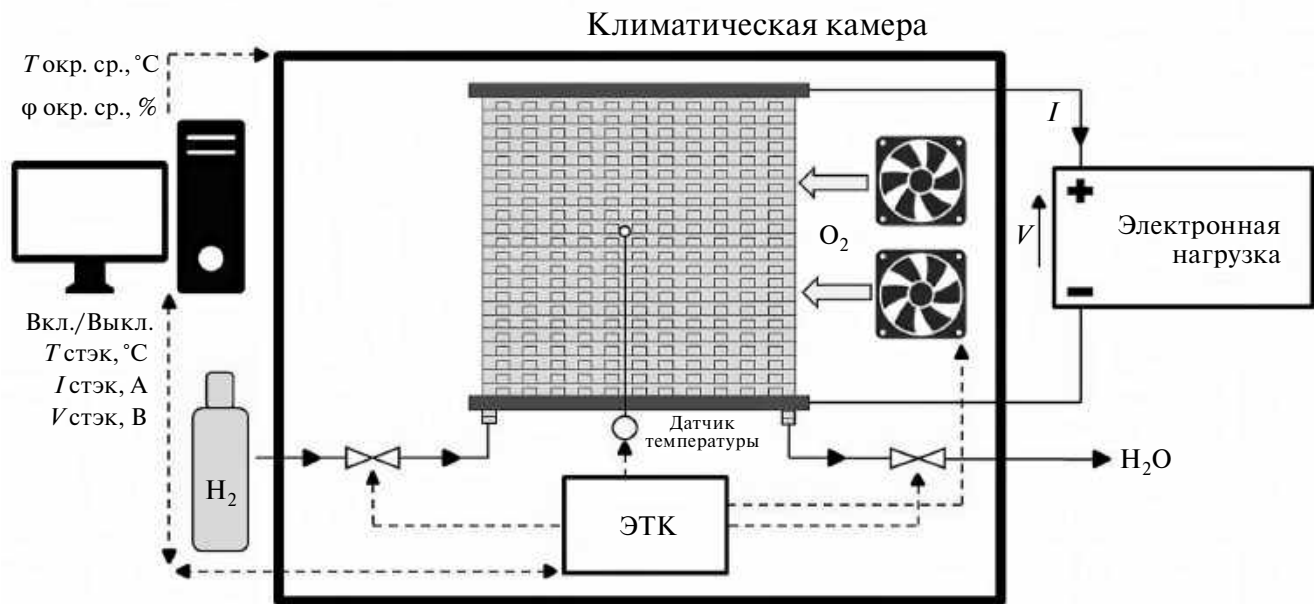


Рис. 1. Схема испытательного стенда.

(760 мм рт. ст.) не более 0.2 г/м³. Дополнительные системы увлажнения водорода не применялись, так как интеграция таких систем в состав батареи ПОМТЭ негативно скажется на массогабаритных характеристиках систем энергопитания мобильных целевых средств, в том числе БПЛА. Входные параметры испытаний приведены в табл. 2.

Таблица 2. Входные параметры испытаний

Топливо	Водород технический марки А (ГОСТ 3022-80)
Окислитель	Воздух
Рабочее давление топлива	0.5–0.7 бар
Максимальный расход топлива	4700 см ³ /мин
Стехиометрия топлива	1.4
Стехиометрия окислителя	2.5
Относительная влажность окислителя на входе	40%
Относительная влажность топлива на входе	≤1%
Температура окружающей среды	от –10 до +50°С

Испытания проводились с использованием одного образца батареи ПОМТЭ. Вольт-амперные характеристики измерялись несколько раз, при этом для каждой температуры окружающей среды было вычислено среднее значение удельной мощности. Между экспериментами последовательно производилась остановка батареи ПОМТЭ путем снятия нагрузки и процедура приведения образца в рабочее состояние для обеспечения необходимого уровня увлажнения МЭБ. Перед измерением вольт-амперных характеристик батарея ПОМТЭ находилась в климатической камере при температуре окружающей среды до сходимости заданного значения и фиксируемого датчиком температуры, входящего в состав батареи ПОМТЭ. Конструктивные характеристики единичного ПОМТЭ приведены в табл. 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрено влияние температуры окружающей среды в диапазоне от –50 до +50°С. Для сравнения выходные характеристики стека ПОМТЭ представлены в виде удельной мощности на 1 см² зоны электрохимической реакции.

Сравнение удельной мощности, рассчитанной в результате моделирования и полученной экспериментально при различных температурах окружающей среды, представлено на рис. 2.

Таблица 3. Конструктивные характеристики единичного ПОМТЭ

Катализатор	Pt/C. Носитель – Vulcan XC-72, [Pt] – 40%
Газодиффузионный слой	Freudenberg H23C3
Мембрана	Протонообменная мембрана Nafion™ 212
Биполярная пластина	Катод открытого типа. Материал – титан
Габариты единичного ПОМТЭ	240×40×2.2 мм
Зона электрохимической реакции	69 см ²
Мощность единичного ПОМТЭ	8 Вт

Сравнивая значения удельной мощности, полученные экспериментально и с помощью модели, можно увидеть минимальные расхождения (менее 10%) в диапазоне температур от -10 до $+10^{\circ}\text{C}$. Максимальные значения мощностных характеристик при температуре окружающей среды $+10^{\circ}\text{C}$ в модели и эксперименте составили 0.199 и 0.172 Вт/см² соответственно (рис. 2а). На рис. 2а видно, что в области потенциалов 0.9–0.6 В присутствуют потери, обусловленные активационной поляризацией, что в основном связано с кинетикой реакции восстановления кислорода. Для области омических потерь (0.6–0.5 В) характерна линейная

зависимость напряжения от протекаемого тока вследствие влияния сопротивления электролита и электродов переносу ионов и электронов. На высоких плотностях тока (область концентрационной поляризации) доминируют потери, связанные с массопереносом, что в основном характеризуется подводом газов через пористые структуры ГДС и слой катализатора.

Расхождения между экспериментальными данными и моделированием вызвано несовершенством модели. Данная модель пока не учитывает некоторые химические и физические процессы, протекающие во время работы ПОМТЭ, которые могут оказывать значительное влияние на выходные характеристики ПОМТЭ при определенных условиях эксплуатации. Кроме того, модель не учитывает диффузию водорода и кислорода, гидравлического проникновения воды через ПОМ, эффекты газовой и тепловой конвекции, неоднородности в свойствах материалов (смачиваемость и пористость), многоступенчатую кинетику реакций, изменения тафелевского наклона, вызванные образованием оксида платины [15], а также эффекты в тонких пористых слоях [16, 17]. Электрическое и контактное термическое сопротивления [18], образование и таяние льда особенно сильно влияют на выходные характеристики ПОМТЭ при высоких и низких температурах окружающей среды. Расхождение между моделью и экспериментальными данными становится больше при повышении температуры окружающей среды выше $+10^{\circ}\text{C}$. Это связано с ростом сопротивления металлических

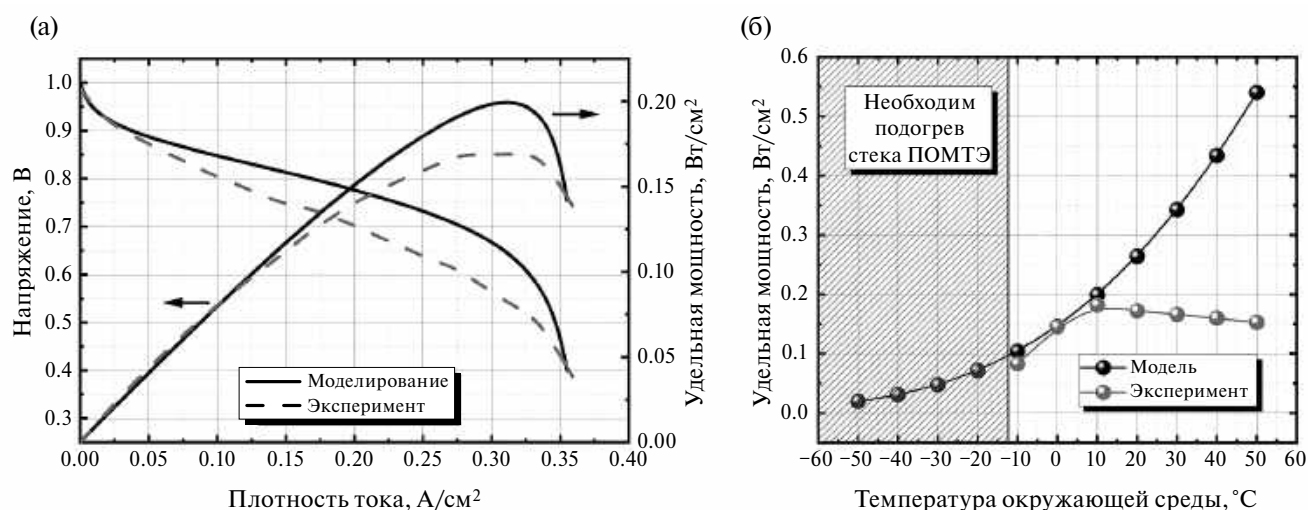


Рис. 2. Вольт-амперные и мощностные характеристики при температуре окружающей среды 10°C (а); зависимость удельной мощности от температуры окружающей среды.

биполярных пластин и токоприемников в стеке ПОМТЭ вследствие увеличения удельного сопротивления металлов при нагревании. Кроме того, результаты моделирования показывают возможность работы ПОМТЭ при отрицательных температурах, поскольку модель не учитывает процессы образования и таяния льда, которые могут привести к снижению протонной проводимости ПОМ и нарушению его целостности в реальных условиях эксплуатации ПОМТЭ.

Наблюдаемое изменение удельной мощности батареи ПОМТЭ при смене температуры окружающей среды связано с варьированием ее рабочей температуры. Это четко прослеживается в изменении удельной мощности на рис. 2б (значения, полученные экспериментально). Как только температура окружающей среды снижается, поток воздуха, необходимый для охлаждения, уменьшается и ПОМ меньше высыхает. Вода, образующаяся в ходе электрохимических реакций, удаляется с меньшей скоростью и ПОМ остается более увлажненной [19], что положительно сказывается на мощностных характеристиках. Более того, снижение мощности при повышении температуры окружающей системы связано с повышенным энергопотреблением вспомогательных подсистем стека ПОМТЭ. Снижение удельной мощности стека ПОМТЭ составило 0.006–0.008 Вт/см² при каждом повышении температуры на 10°C, что составляет менее 5% от номинальной мощности и может быть компенсировано за счет использования буферного накопителя энергии в виде аккумулятора или суперконденсатора. Мощность, необходимая для вспомогательных подсистем, возрастает при повышении температуры окружающей среды вследствие необходимости поддержания оптимальной рабочей температуры в стеке ПОМТЭ, при этом напряжение и эффективность стека снижаются, так как питание подсистем осуществляется от самого стека ПОМТЭ. Резкое снижение удельной мощности стека ПОМТЭ связано с процессами образования и таяния льда в мембране, поэтому при дальнейшем проектировании и изготовлении системы энергопитания на основе стека ПОМТЭ с открытым катодом необходимо учитывать специфику работы ПОМТЭ при отрицательных температурах. При разработке систем энергопитания на основе ПОМТЭ необходимо учитывать систему нагрева и/или рекуперации выделяемого тепла для решения проблемы обледенения при работе энергосистемы в условиях экстремально низких температур окружающей среды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложена модель мембранно-электродного блока, учитывающая влияние различных климатических условий на выходные характеристики. Продемонстрирован анализ разработанной модели в сравнении со стеком ПОМТЭ, работающим при различных температурах окружающей среды. Показано расхождение полученных данных между моделью и экспериментом (менее 10%) в диапазоне температур от –10 до +10°C. Увеличивающиеся расхождения между экспериментальными данными и моделированием при температурах ниже нуля и выше +10°C обусловлены несовершенством модели, которая не учитывает ряд параметров, оказывающих влияние на удельные мощностные характеристики стека ПОМТЭ. Снижение удельной мощности стека ПОМТЭ при повышении температуры на каждые 10°C выше нуля составило менее 5%, что является несущественным и может быть компенсировано за счет использования буферного накопителя энергии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках стратегического проекта “Системы водородной энергетики” Программы развития ЮРГПУ (НПИ) при реализации программы стратегического академического лидерства “Приоритет-2030”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kurnia, J.C., Chaedir, B.A., Sasmito, A.P., & Shaim, T., Progress on open cathode proton exchange membrane fuel cell: Performance, designs, challenges and future directions, *Appl. Energy*, 2021, vol. 283, p. 116359.
2. Zhao, C., Xing, S., Chen, M., Liu, W., & Wang, H., Optimal design of cathode flow channel for air-cooled PEMFC with open cathode, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, no. 35, p. 17771.
3. Jeong, S.U., Cho, E.A., Kim, H.J., Lim, T.H., Oh, I.H., & Kim, S.H., A study on cathode structure and water transport in air-breathing PEM fuel cells, *J. Power Sources*, 2006, vol. 159, no. 2, p. 1089.
4. Wu, J., Galli, S., Lagana, I., Pozio, A., Monteleone, G., Yuan, X. Z., & Wang, H., An air-cooled proton exchange membrane fuel cell with combined

- oxidant and coolant flow, *J. Power Sources*, 2009, vol. 188, no. 1, p. 199.
5. Sasmito, A.P., Birgersson, E., Lum, K., & Mujumdar, A.S., Fan selection and stack design for open-cathode polymer electrolyte fuel cell stacks, *Renew. Energy*, 2012, vol. 37, no. 1, p. 325.
 6. Sasmito, A.P., Birgersson, E., and Mujumdar, A.S., A novel flow reversal concept for improved thermal management in polymer electrolyte fuel cell stacks, *Intern. J. Therm. Sci.*, 2012, vol. 54, p. 242.
 7. Sasmito, A.P., Lum, K.W., Birgersson, E., & Mujumdar, A.S., Computational study of forced air-convection in open-cathode polymer electrolyte fuel cell stacks, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, no. 17, p. 5550.
 8. Shahsavari, S., Desouza, A., Bahrami, M., & Kjeang, E., Thermal analysis of air-cooled PEM fuel cells, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, no. 23, p. 18261.
 9. Akbari, M., Tamayol, A., and Bahrami, M., Thermal assessment of convective heat transfer in air-cooled PEMFC stacks: an experimental study, *Energy Procedia*, 2012, vol. 29, p. 1.
 10. Faddeev, N., Anisimov, E., Belichenko, M., Kuriganova, A., & Smirnova, N., Investigation of the Ambient Temperature Influence on the PEMFC Characteristics: Modeling from a Single Cell to a Stack, *Processes*, 2021, vol. 9, no. 12, p. 2117.
 11. Bhaiya, M., Putz, A., and Secanell, M., Analysis of non-isothermal effects on polymer electrolyte fuel cell electrode assemblies, *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 147, p. 294.
 12. Springer, T.E., Zawodzinski, T.A., and Gottesfeld, S., Polymer electrolyte fuel cell model, *J. Electrochem. Soc.*, 1991, vol. 138, no. 8, p. 2334.
 13. Natarajan, D. and Van Nguyen, T., A two-dimensional, two-phase, multicomponent, transient model for the cathode of a proton exchange membrane fuel cell using conventional gas distributors, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, no. 12, p. A1324.
 14. Plawsky, J. L., *Transport Properties of Materials, Transport Phenomena Fundamentals*. CRC Press, 2020. p. 81-128.
 15. Weber, A.Z., Borup, R.L., Darling, R.M., Das, P.K., Dursch, T.J., Gu, W., & Zenyuk, I.V., A critical review of modeling transport phenomena in polymer-electrolyte fuel cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2014, vol. 161, no. 12, p. F1254.
 16. Holzer, L., Pecho, O., Schumacher, J., Marmet, P., Stenzel, O., Büchi, F.N., & Münch, B., Microstructure-property relationships in a gas diffusion layer (GDL) for Polymer Electrolyte Fuel Cells, Part I: effect of compression and anisotropy of dry GDL, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 227, p. 419.
 17. Holzer, L., Pecho, O., Schumacher, J., Marmet, P., Stenzel, O., Büchi, F.N., & Münch, B., Microstructure-property relationships in a gas diffusion layer (GDL) for Polymer Electrolyte Fuel Cells, Part II: pressure-induced water injection and liquid permeability, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 241, p. 414.
 18. Vetter, R. and Schumacher, J. O., Experimental parameter uncertainty in proton exchange membrane fuel cell modeling. Part II: Sensitivity analysis and importance ranking, *J. Power Sources*, 2019, vol. 439, p. 126529.
 19. Vichard, L., Petrone, R., Harel, F., Ravey, A., Venet, P., & Hissel, D., Long term durability test of open-cathode fuel cell system under actual operating conditions, *Energy Convers. Manag.*, 2020, vol. 212, p. 112813.

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ Pt(0) НА ПОВЕРХНОСТИ ПЕНОНИКЕЛЯ В УСЛОВИЯХ ИОННОГО НАСЛАИВАНИЯ И ИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ВОДЫ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ¹

© 2024 г. М. В. Канева^a, Л. Б. Гулина^a, В. П. Толстой^{a, *}

^aИнститут химии Санкт-Петербургского государственного университета,
Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: v.tolstoy@spbu.ru

Поступила в редакцию 26.10.2022 г.

После доработки 10.11.2022 г.

Принята к публикации 28.09.2023 г.

В статье изучены особенности формирования на поверхности никеля наночастиц Pt(0) в составе композитов с нанолитами Co(OH)₂. Их синтез выполняли методом ионного наслаивания (ИН), и реагентами для него служили растворы Na₂PtCl₆, CoCl₂ и NaBH₄. При использовании растворов Na₂PtCl₆ и NaBH₄ на поверхности никеля получали наночастицы Pt(0), а растворов CoCl₂ и NaBH₄ – нанолиты Co(OH)₂. Структурно-химические исследования синтезированных образцов были выполнены методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), электронографии, рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), ИК-Фурье-спектроскопии диффузного отражения (ДО) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Основное внимание в работе уделено особенностям формирования наночастиц Pt(0) на поверхности никеля на которую предварительно был нанесен слой Co(OH)₂. Изучение электрокаталитических свойств таких образцов в реакции выделения водорода при электролизе воды в щелочной области показало, что наилучшими свойствами обладают наночастицы, синтезированные после 20–40 циклов ИН, причем те из них, которые были получены на подложках никеля с предварительно нанесенными на них слоями Co(OH)₂. В свою очередь было установлено, что среди данных образцов наилучшие свойства проявляют те, которые содержат слои Co(OH)₂, синтезированные в результате 5 циклов ИН. Один из лучших образцов этой серии был получен в результате 40 циклов ИН и характеризуется значением перенапряжения при токе 10 мА/см² на уровне 29 мВ, значением наклона Тафеля 29.5 мВ/дек и высокой стабильностью данных значений при многократном циклировании потенциала. Отмечается, что у данного образца наночастицы Pt(0) имеют размеры 4–8 нм и располагаются на поверхности нанолитов на расстоянии примерно 5–10 нм друг от друга. Данные особенности способствуют образованию множества точек контакта наночастиц Pt(0) с поверхностью нанолитов Co(OH)₂, и это определяет высокую электрокаталитическую активность и стабильность свойств таких структур.

Ключевые слова: наночастица Pt(0), нанолит Co(OH)₂, композит, ионное наслаивание, реакция выделения водорода

DOI: 10.31857/S0424857024030059, **EDN:** RBTADO

¹ Публикуется по материалам IX Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Черноголовка, 2022.

STUDY OF THE FORMATION FEATURES OF Pt(0) NANOPARTICLES AT THE INTERFACE OF NICKEL-AQUEOUS SOLUTION OF REAGENTS UNDER SILD CONDITIONS AND THEIR ELECTROCATALYTIC PROPERTIES IN HYDROGEN EVOLUTION REACTION DURING WATER ELECTROLYSIS IN AN ALKALINE MEDIUM

© 2024 M. V. Kaneva^a, L. B. Gulina^a, V. P. Tolstoy^{a, *}

^a*Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University,
26 University Pr., St. Peterhof, Saint Petersburg, 198504, Russia*

**e-mail: v.tolstoy@spbu.ru*

Received on October 26, 2022

Revised on November 10, 2022

Accepted on September 28, 2023

The article explores the features of Pt(0) nanoparticle formation at the interface of nickel-aqueous solution of reagents and a similar interface containing nanoflakes of Co(OH)₂. The synthesis was carried out under Successive Ionic Layers Deposition (SILD) conditions, and solutions of Na₂PtCl₆, CoCl₂, and NaBH₄ were used as the reagents. Pt(0) nanolayers were produced on the nickel surface using Na₂PtCl₆ and NaBH₄ solutions, and for Co(OH)₂ nanolayers CoCl₂ and NaBH₄ solutions were used. Structural chemical studies of the samples synthesized were performed by HRTEM, FESEM, EDX, SAED, XPS, FT-IR, and Raman spectroscopy. It was shown that Pt(0) nanolayers consist of separate nanoparticles, while Co(OH)₂ nanolayers consist of nanoflakes. The main attention in the work is paid to the formation features of Pt(0) nanoparticles on a nickel surface to which a nanolayer of Co(OH)₂ was previously applied. The study of the electrocatalytic properties of such samples in the hydrogen evolution reaction (HER) during water electrolysis in the alkaline medium showed that the best properties are exhibited by nanoparticles synthesized after 20–40 SILD cycles and on nickel substrates with Co(OH)₂ nanolayers applied in advance. Also, it was found that among these samples the best properties are displayed by those containing Co(OH)₂ layers synthesized after 5 SILD cycles. One of the best examples of this series was obtained from 40 SILD cycles and is characterized by the overpotential value at 29 mV of current density at 10 mA/cm², the Tafel slope value at 29.5 mV/dec, and high stability of these values at multiple cycle potential. It is noted that the Pt(0) nanoparticles synthesized after 40 SILD cycles are 4–8 nm in size and are located on the surface of the nanoflakes at a distance of about 10 nm from each other for the nickel foam sample, on the surface of which a Co(OH)₂ nanolayer was synthesized as a result of 5 SILD cycles. These features contribute to the formation of a set of Pt(0) nanoparticle contact points with the surface of Co(OH)₂ nanoflakes, which determines the high electrocatalytic activity and stability of properties of such structures.

Keywords: aqueous solutions, nickel-solution interface, platinum nanoparticles, Successive Ionic Layers Deposition, hydrogen evolution reaction, alkaline medium

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, в последние годы большое внимание стало уделяться химическим реакциям на границе раздела никеля с водными растворами электролитов, которые дают возможность выполнить контролируемый синтез различных функциональных покрытий. В частности, такие покрытия могут определять электрокаталитические свойства, например, электродов электролизеров при получении водорода и кислорода в процессе разложения воды [1, 2]. Существуют важные задачи снижения затрат энергии при таком электролизе и создания специальных электролизеров, которые могли бы функционировать за счет электрического тока, генерируемого, например, солнечными элементами.

Одними из наиболее часто используемыми на практике являются электролизеры со щелочным электролитом, однако в такой среде наблюдается проблема сравнительно “вялой” кинетики реакции выделения водорода (РВВ), поскольку активность известных электрокатализаторов в щелочной области значительно ниже, чем в кислой [3]. Среди таких электрокатализаторов вне конкуренции остаются платиновые, в том числе и на основе сплавов платины с другими металлами или нанокомпозитов платины, например, с оксигидроксидами ряда металлов. Так, перспективными оказались сплавы платины и кобальта [4], а также композиты наночастиц платины с гидроксидом кобальта Co(OH)₂ [5–8]. Как установлено в этих работах, такие композиты

по сравнению с чистой платиной характеризуются повышенными значениями энергии связи атомов водорода с поверхностью электрокатализатора и его свободной энергии адсорбции, и это приводит к тому, что реакция диссоциации воды является экзотермической, в то время как на поверхности чистой платины она эндотермическая. Другими словами, реакция диссоциации воды на поверхности композита $\text{Co}(\text{OH})_2\text{-Pt}$ будет происходить с большей вероятностью, чем на поверхности чистой платины.

Подобные композиты синтезировали в водных растворах путем реакции гальванического замещения между H_2PtCl_6 и наночастицами $\text{Co}(0)$ [9], методом горения в растворах [10], методом электрохимического осаждения в импульсном режиме [11] и т.д. Новые возможности для синтеза подобных электрокатализаторов открывает метод ИН или по англо-язычной терминологии Successive Ionic Layers Deposition (SILD) [12, 13] или Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) [14], который основан на использовании при синтезе последовательных реакций адсорбции из растворов солей катионов и анионов, взаимодействующих на поверхности подложки и образующих слой контролируемого состава. Данный метод позволяет наносить покрытия на поверхность подложек сложной формы и с максимально возможной точностью контроля их толщины. Последнее обстоятельство открывает возможность синтеза мультислоев нанокомпозитов с уникальными структурно-химическими характеристиками, которые другими методами получены быть не могут.

Целями настоящей работы являлись изучение особенностей формирования на поверхности никеля в процессе синтеза методом ИН композитов, содержащих нанолиты $\text{Co}(\text{OH})_2$ и наночастицы $\text{Pt}(0)$, и изучение их электрокаталитических свойств в РВВ при электролизе воды в щелочной среде.

Ранее данным методом слои наночастиц $\text{Pt}(0)$ были получены на поверхности титана [15], а слои нанолитов гидроксида $\text{Co}(\text{II},\text{III})$ на поверхности никеля [16]. Важные результаты получены также в работах [17, 18] в которых показано, что, варьируя число циклов ИН при синтезе слоев оксигидроксидов металлов на поверхности электродов удается выполнять своеобразный “тюнинг” их электрокаталитических свойств как в РВВ, так и в реакции выделения кислорода. Следует также отметить результаты работы [17], посвященной синтезу нанокристаллов $\text{Cu}_{0.3}\text{IrO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и изучению возможности создания с использованием

данного метода высокоэффективных электрокатализаторов с минимальным содержанием благородного металла. На наш взгляд, подобный подход к синтезу слоев электрокатализаторов будет наиболее эффективен именно для композитных электрокатализаторов, состоящих из компонентов различного состава. В частности, и для рассматриваемого в настоящей статье синтеза электрокатализатора, состоящего из нанолитов $\text{Co}(\text{OH})_2$ и наночастиц $\text{Pt}(0)$.

Обсуждая тему актуальности синтеза слоев композитов данного состава, следует отметить, что они могут представлять существенный практический интерес и в качестве катализаторов при получении водорода при разложении NaBH_4 [19], разложении H_2O_2 [9], в реакциях окисления водорода [20] и восстановления кислорода [21], в составе сенсоров на фенол [11] и т.д., и разработка новых подходов к их синтезу, безусловно, внесет свой вклад в решение данных актуальных проблем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и реагенты

В качестве реагентов при синтезе использовали водные растворы $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (АО Вектон), $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ОАО Аурат) и NaBH_4 (Sigma-Aldrich). Значение pH раствора NaBH_4 являлось равновесным. Значение pH раствора H_2PtCl_6 было 7.0, и оно достигалось путем прибавления к равновесному раствору H_2PtCl_6 раствора NaOH . При таком значении pH в растворе фактически наблюдалось образование Na_2PtCl_6 , и поэтому мы считаем, что в качестве одного из реагентов для синтеза наночастиц $\text{Pt}(0)$ использовался раствор именно этой соли. Все реагенты были аналитической чистоты, растворы реагентов готовили с использованием деионизованной воды. Подложками для синтеза служили пластинки пеноникеля (ПН) РР1 100 (99,9%, АО Экат) и никелевой фольги НП-2 (99,5%) размером около 7×20 мм и толщиной соответственно 0.6 и 0.2 мм. Подложки из ПН использовали для проведения электрохимических измерений, а фольги — для изучения структурно-химических особенностей синтезированных слоев с помощью физических методов. Все подложки перед синтезом были обработаны в ацетоне в ультразвуковой ванне и затем при температуре 60°C в течение 30 мин в 10%-ном растворе HCl и далее промыты в деионизованной воде и высушены на воздухе.

Синтез наночастиц Pt(0) и нанолистов Co(OH)₂

На первой стадии ИН пластины никеля погружали в раствор Na₂PtCl₆ с концентрацией 0,005М, затем после выдерживания в нем извлекали и промывали дистиллированной водой для удаления избытка реагента и продуктов реакции (рис. 1). Далее на второй стадии их погружали в раствор NaBH₄ с концентрацией 1.0 М и после выдерживания в нем вновь промывали дистиллированной водой. Данная последовательность обработок составляла один цикл ИН, который многократно повторяли 5–60 раз. Ряд синтезов наночастиц Pt(0) был выполнен на поверхности никеля предварительно модифицированной слоями Co(OH)₂, синтезированными также по методике ИН. Для этого подложки последовательно и многократно обрабатывались на первой стадии в растворе CoCl₂ с концентрацией 0,01 М, затем в дистиллированной воде, растворе NaBH₄ с концентрацией 1,0 М и вновь в дистиллированной воде. При нанесении слоев Co(OH)₂ число циклов задавали в диапазоне 5–20. Время обработки в растворе каждого из реагентов и дистиллированной воде составляло 30 с. Синтезы были выполнены при комнатной температуре и атмосферном давлении. После синтеза образцы были высушены на воздухе при температуре 60°C.

Серии синтезированных в этих условиях образцов были условно обозначены как *m*Co(OH)₂-*n*Pt, где *m* и *n* – это число циклов ИН соответственно при синтезе нанослоев Co(OH)₂ и наночастиц Pt(0). Другими словами, если синтезированный образец обозначен как 5Co(OH)₂-10Pt, то это значит, что он был синтезирован в результате 5 циклов обработки подложки растворами CoCl₂ и NaBH₄ и затем 10 циклов растворами Na₂PtCl₆ и NaBH₄ и с удалением после каждой из обработок избытка реагентов и продуктов реакций путем промывки дистиллированной водой.

Физические методы исследования

Электронные микрографии получали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Zeiss Merlin и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Zeiss Libra 200. Состав синтезированных слоев определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с помощью микрозонда Oxford Instruments X-Max 80, входящего в комплект просвечивающего электронного микроскопа. Для получения электронных микрофотографий по методике

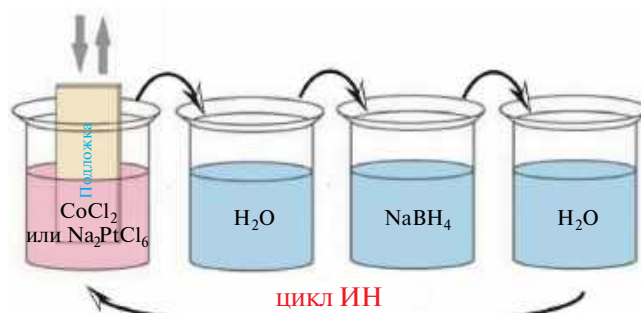


Рис. 1. Схематичное изображение последовательности обработок подложки в растворах реагентов и воде в течение 1 цикла ИН.

ПЭМ и дифракционных картин электронов по методике электронографии фрагменты синтезированного слоя нанокompозита переносили на стандартную медную сеточку и далее закрепляли ее в держателе образцов микроскопа. ИК-Фурье-спектры ДО регистрировали на спектрофотометре ФСМ-2201, снабженном специальной приставкой ДО. РФЭ-спектры получали с помощью электронного спектрометра ESCALAB 250Xi с использованием Al K_α-излучения. Спектры КР были зарегистрированы с помощью спектрометра производства Bruker (модель Senterra) при возбуждении лазером с длиной волны 532 нм и мощностью 20 мВт, область фокусировки излучения на образце имела диаметр около 1 мкм.

Электрохимические измерения

Электрокаталитические свойства полученных электродов, состоящих из подложки — пластины ПН с нанесенным на нее методом ИН слоем, были изучены с помощью метода циклической вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала, а также анализа Тафеля на примере реакции выделения водорода при электролизе воды в щелочной среде. Характеристики таких электродов были измерены с использованием потенциостата Elins P-45X-FRA24 М и трехэлектродной ячейки, где в качестве рабочего использовался электрод на основе фольги из никеля с синтезированным слоем, а в качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовались, соответственно, графитовый стержень и электрод Hg/HgO. Измерения проводились в 1М водном растворе КОН при комнатной температуре и атмосферном давлении со скоростью сканирования равной

5 мВ/с, перед измерениями данный раствор в течение 30 мин продувался аргоном. Электрохимические измерения проводили с IR-компенсацией. Для расчета перенапряжения использовали уравнение Нернста.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из электронных микрофотографий, показанных на рис. 2, после обработки поверхности никеля по методике ИН растворами Na_2PtCl_6 и NaBH_4 на ней формируются наночастицы с размерами зависящими от числа циклов ИН, причем для образца, полученного в результате 20 циклов ИН размеры данных наночастиц находятся в пределах 5–10 нм, а в результате 40 циклов – 7–15 нм. Обращает также на себя внимание, что на поверхности никеля в результате данных циклов обработки формируется слой контактирующих между собой наночастиц, но не сплошной изотропный слой $\text{Pt}(0)$. Это, на наш взгляд, является еще одним подтверждением подобного эффекта, наблюдаемого в работе [15] на примере роста наночастиц $\text{Pt}(0)$ на поверхности титана. По-видимому, при синтезе таких наночастиц на поверхности никеля в условиях ИН энергия связи атомов платины между собой также превышает энергию связи атомов платины с поверхностью подложки, и поэтому в процессе многократной обработки подложки реагентами и водой наблюдается образование именно наночастиц платины. При этом важно, что с увеличением числа циклов ИН размер таких наночастиц

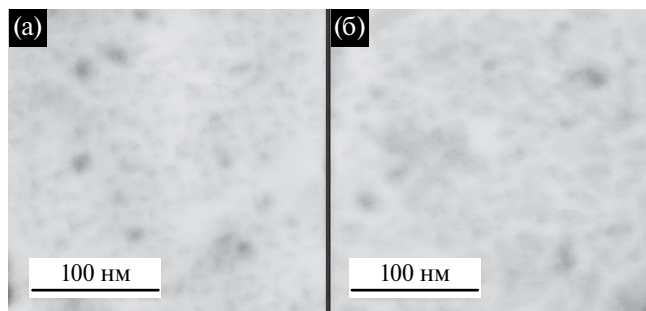


Рис. 2. Электронные микрофотографии, полученные методом СЭМ с увеличением $\times 250$ наночастиц $\text{Pt}(0)$, синтезированных методом ИН на поверхности никеля в результате 20 (а) и 40 (б) циклов обработки.

возрастает и это дает возможность контролировать их размер, задавая число циклов.

Изучение электрокаталитических свойств наночастиц $\text{Pt}(0)$ на поверхности ПН в РВВ при электролизе воды в щелочной области показало, что лучшим среди них является образец, полученный после 40 циклов ИН, и он характеризуется значением перенапряжения 34 мВ. Однако данное значение возрастает до 46 мВ после испытания на стабильность его свойств путем 500-кратного циклирования потенциала со скоростью 100 мВ/с в диапазоне от 0 до -1.2 В. В этой связи оказалась актуальной задача синтеза методом ИН электрокатализаторов с более стабильными свойствами, и можно было предположить, что такие свойства будут проявлять мультислой, состоящие из $\text{Co}(\text{OH})_2$ и наночастиц $\text{Pt}(0)$.

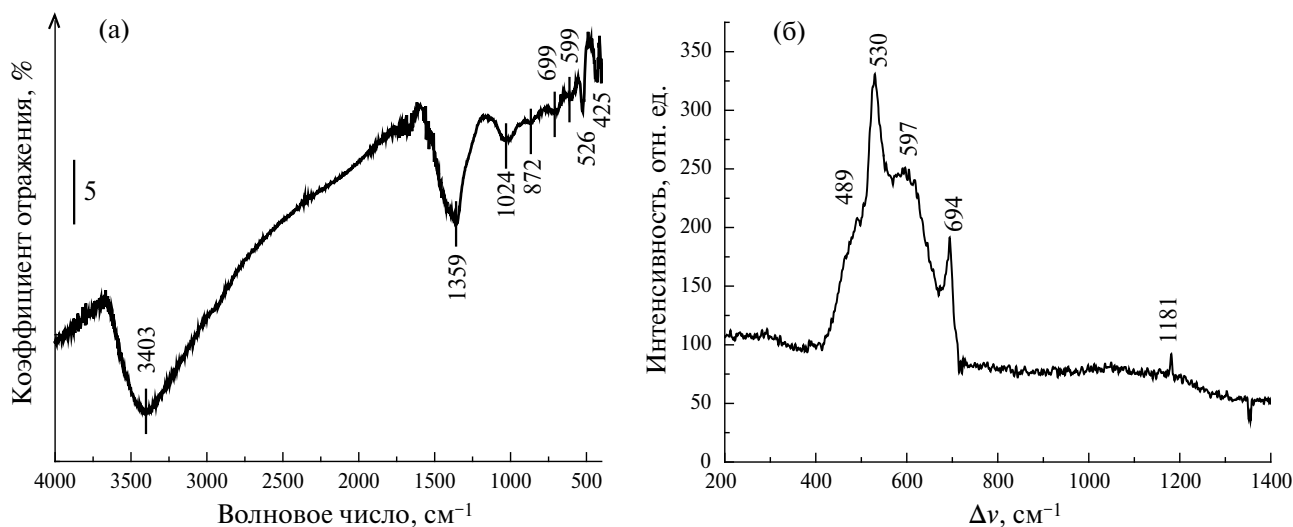


Рис. 3. ИК-Фурье-спектр ДО (а) и спектр КР (б) нанослоя $\text{Co}(\text{OH})_2$, синтезированного на никеле в результате 20 циклов ИН.

Чтобы охарактеризовать кобальтсодержащие нанослои, синтезированные в условиях ИН, их исследовали с помощью ИК-Фурье-спектроскопии и спектроскопии КР (рис. 3). Как следует из ИК-Фурье-спектра ДО, показанного на рис. 3а, в спектре наблюдаются полосы поглощения с максимумами при 526, 599, 699, 872, 1024 и 1359 см^{-1} . Согласно [22], эти полосы поглощения могут быть отнесены к гидроксиду кобальта $\text{Co}(\text{OH})_2$. Спектр КР, показанный на рис. 3б, также подтверждает этот вывод, поскольку он характеризуется 4 пиками с максимумами при 489, 530, 597 и 694 см^{-1} , относящимися, в соответствии с результатами [23], к $\text{Co}(\text{OH})_2$ с аморфной структурой.

Можно предположить, что при повторной и циклической обработке подложки растворами CoCl_2 и NaBH_4 на первой стадии синтеза катионы кобальта адсорбируются на поверхности подложки, а затем они восстанавливаются до $\text{Co}(0)$ при обработке в растворе NaBH_4 . Однако на стадии удаления избытка этого раствора путем промывки дистиллированной водой они окисляются обратно до $\text{Co}(\text{II})$ и образуют слой $\text{Co}(\text{OH})_2$. Многократное повторение этого цикла обработки приводит к росту нанослоя $\text{Co}(\text{OH})_2$ на поверхности с толщиной, определяемой количеством ИН циклов. Следует также принять во внимание результаты работы [16], в которой было показано, что некоторые из катионов

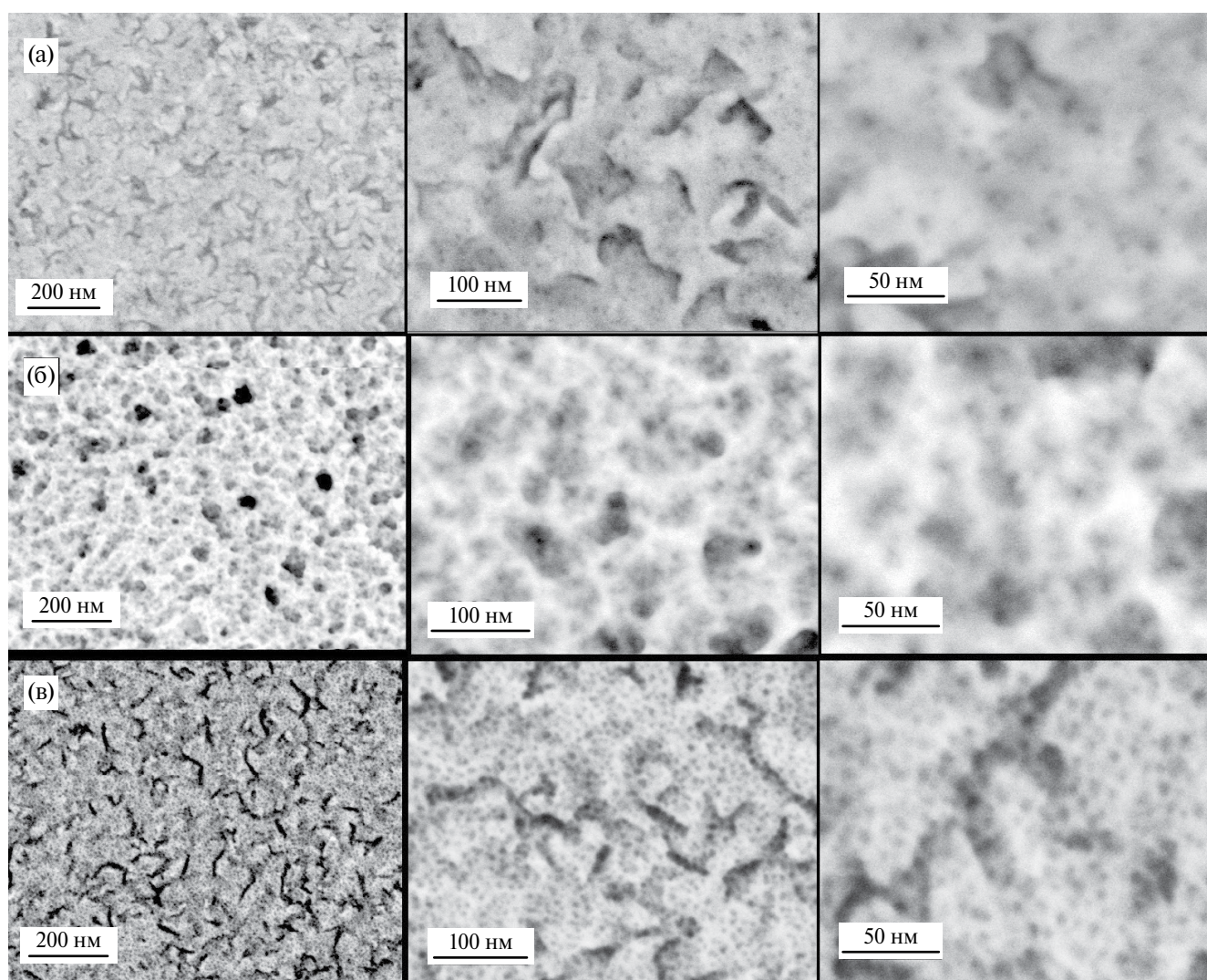


Рис. 4. Серии электронных микрофотографий, полученных методом СЭМ с увеличением $\times 100$, $\times 250$ и $\times 500$ раз мультислоев на поверхности никеля, синтезированных методом ИН в результате 5 циклов обработки растворами CoCl_2 и NaBH_4 и последующих 5–40 циклов обработки с использованием растворов Na_2PtCl_6 и NaBH_4 . а) образец $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-5Pt}$, б) $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-20Pt}$, в) $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-40Pt}$.

Co(II) такого нанослоя могут окисляться кислородом воздуха до Co(III). Однако в рамках данного исследования, посвященного синтезу композитного электрокатализатора, мы не акцентируем внимание на этом эффекте, поскольку способ синтеза такого многокомпонентного материала подразумевает также повторную обработку подложки другими реагентами, а именно

растворами Na_2PtCl_6 и NaBH_4 . И в случае такой обработки, по нашему мнению, снижается вероятность образования катионов Co(III).

Первые эксперименты по исследованию мультислоев $n\text{Co}(\text{OH})_2\text{-}m\text{Pt}(0)$ методом СЭМ показали, что если на поверхность никеля предварительно нанести слой $\text{Co}(\text{OH})_2$, то морфология

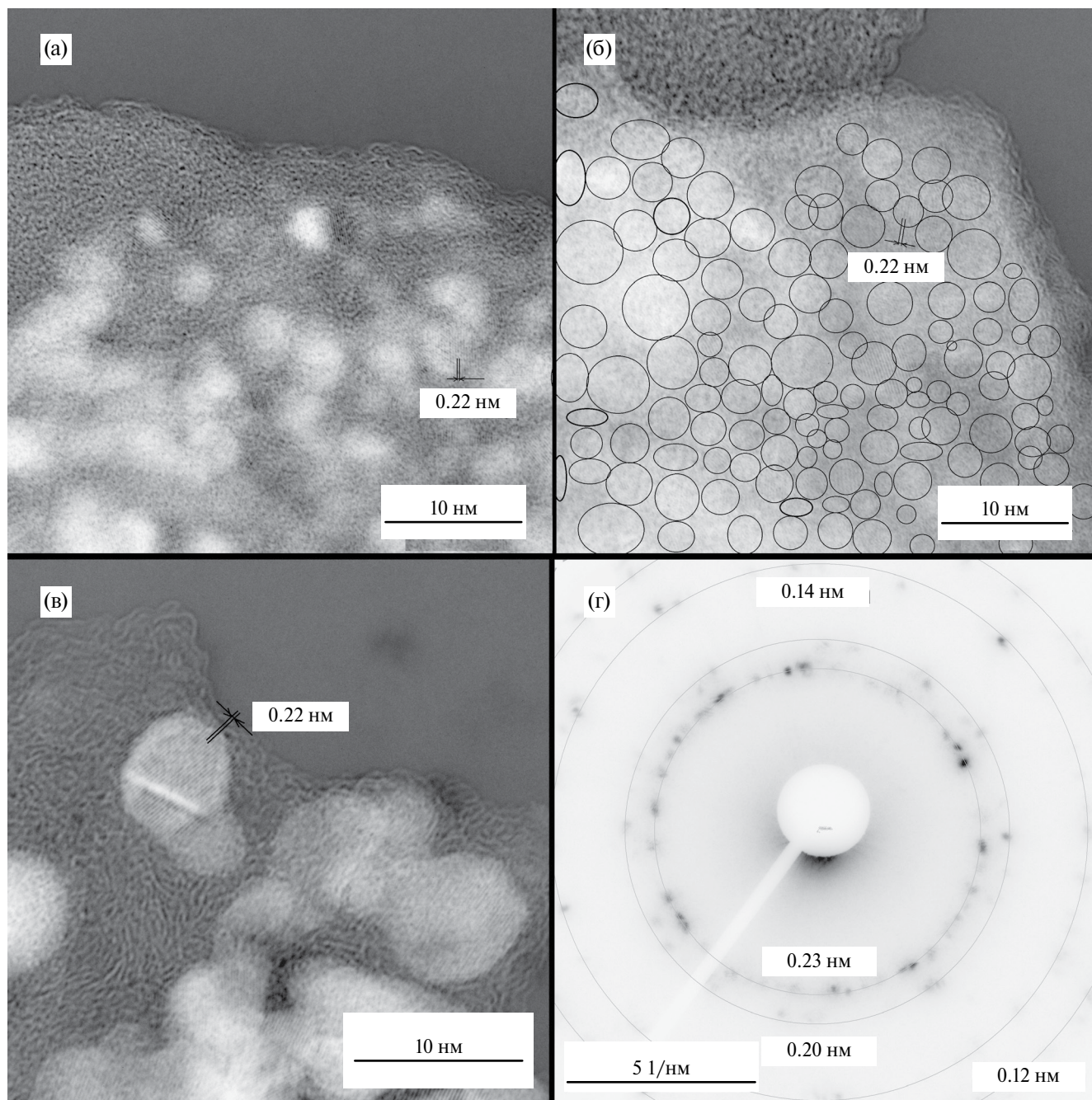


Рис. 5. ПЭМ-электронные микрофотографии наночастиц, синтезированных методом ИН на поверхности никеля в результате 5 циклов обработки растворами CoCl_2 и NaBH_4 и 5–40 циклов обработки растворами Na_2PtCl_6 и NaBH_4 . а) образец $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-}5\text{Pt}$, б) $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-}20\text{Pt}$, в) $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-}40\text{Pt}$, г) электронная дифрактограмма образца $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-}40\text{Pt}$.

расположения наночастиц Pt(0) на поверхности существенно изменяется (рис. 4). Прежде всего, отметим, что на микрофотографиях образца $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-5Pt}$ можно однозначно наблюдать нанолисты $\text{Co}(\text{OH})_2$ с латеральным размером 50–100 нм, а также и наночастицы Pt(0). Размер таких наночастиц методом СЭМ определить не удастся из-за их небольших размеров, однако при анализе микрофотографии, полученной с увеличением $\times 500$ можно констатировать, что расстояние между ними составляет около 10 нм.

Но наиболее наглядной с точки зрения возможности интерпретации является серия микрофотографий образца $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-40Pt}$ (рис. 4в). На данных микрофотографиях и особенно на тех, которые получены с увеличениями $\times 250$ и $\times 500$ можно наблюдать массивы однородных

наночастиц с размером около 5 нм, расположенные на поверхности нанолистов практически на одинаковом расстоянии, примерно в 5–10 нм друг от друга.

По-видимому, эффект образования таких массивов достигается за счет сравнительно однородной по составу поверхности нанолистов гидроксида кобальта и наличию на ней большого числа центров адсорбции анионов PtCl_6^{2-} . Следует также отметить, что при синтезе наночастиц Pt(0) на поверхности никеля подобного эффекта не наблюдается, возможно, из-за наличия на ней большого числа структурных неоднородностей, например дислокаций и границ раздела между отдельными микрокристаллами никеля. Таким образом, результаты изучения синтезированных образцов методом СЭМ позволяют сделать

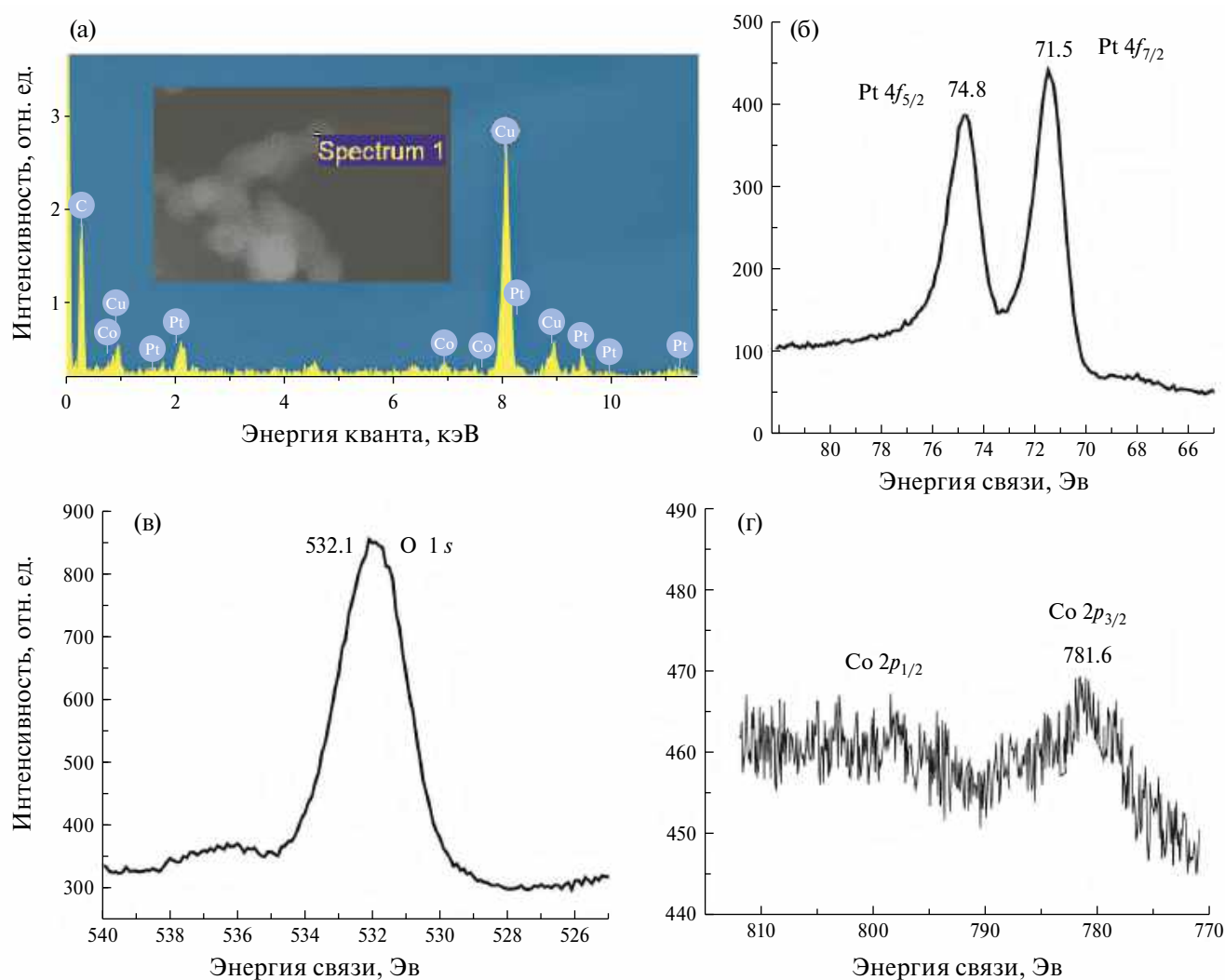


Рис. 6. Энергодисперсионный рентгеновский спектр (а) и рентгенофотоэлектронные спектры 4f-электронов Pt(0) (б), 1s-электронов О (в) и 2p-электронов Со (г) образца, синтезированного методом ИН по программе $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-40Pt}$.

вывод, что нанесение наночастиц Pt(0) на поверхность никеля, на которой был предварительно синтезирован слой $\text{Co}(\text{OH})_2$ позволяет получить слой наночастиц Pt(0) с уникальной морфологией.

Эти результаты нашли свое подтверждение при изучении синтезированных образцов методом ПЭМ (рис. 5). Как можно заметить на этих микрофотографиях размеры наночастиц Pt(0) у образца $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-5Pt}$ составляют 3–4 нм, образца $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-20Pt}$ – 3–5 нм, а у образца $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-40Pt}$ – 4–8 нм. Важно, что согласно данным электронографии, изучаемые наночастицы характеризуются межплоскостными расстояниями 0.14, 0.20 и 0.23 нм, и эти значения дают возможность их отнести, согласно [24], Pt(0) с гранецентрированной кубической кристаллической структурой (рис. 5г).

Подобное отнесение следует также из результатов их исследования методом РСМА (рис. 6а) и РФЭС (рис. 6б). В спектрах РФЭС можно заметить пик с максимумом при 781.6 эВ, характерный для $2p_{3/2}$ -электронов атомов Со, и пик с максимумом при 71.5 эВ, относящийся к $4f_{7/2}$ -электронам атомов платины [25]. Важную информацию также можно получить при анализе РФЭ-спектра 1s-электронов атомов кислорода (рис. 6в). Согласно [26], его положение при 532.1 эВ свидетельствует об образовании данными атомами химических связей с атомами Со и водорода.

Таким образом, результаты исследования синтезированных образцов отмеченными методами позволяют сделать вывод об образовании на поверхности никеля наночастиц Pt(0) с размерами и плотностью расположения, задаваемыми числом циклов ИН. Причем, если перед синтезом наночастиц Pt(0) на его поверхность предварительно нанести в результате 5 и более циклов ИН нанолиты $\text{Co}(\text{OH})_2$, то наночастицы Pt(0) образуются на поверхности таких нанолитов и, таким образом, образуют своеобразный и уникальный массив.

Изучение электрокаталитических свойств

Изучение электрокаталитических свойств синтезированных образцов показало, что для образца $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-5Pt}$ значение перенапряжения в РВВ составляет 52 мВ, образца $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-10Pt}$ – 34, $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-20Pt}$ – 35, $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-40Pt}$ – 29 и образца $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-60Pt}$ – 30 мВ (рис. 7а). Данный ряд образцов характеризуется также значениями наклонов Тафеля, которые изменяются от 56 мВ/дек и до 26.4 мВ/дек (рис. 7б). Обращает на себя внимание, что значения перенапряжений и наклонов Тафеля закономерно уменьшаются в ряду подобных образцов, полученных в результате 5–40 циклов ИН. В то же время образец, который получен после 60 циклов ИН, характеризуется фактически таким же значением перенапряжения, как и полученный после 40 циклов, однако имеет несколько меньшее

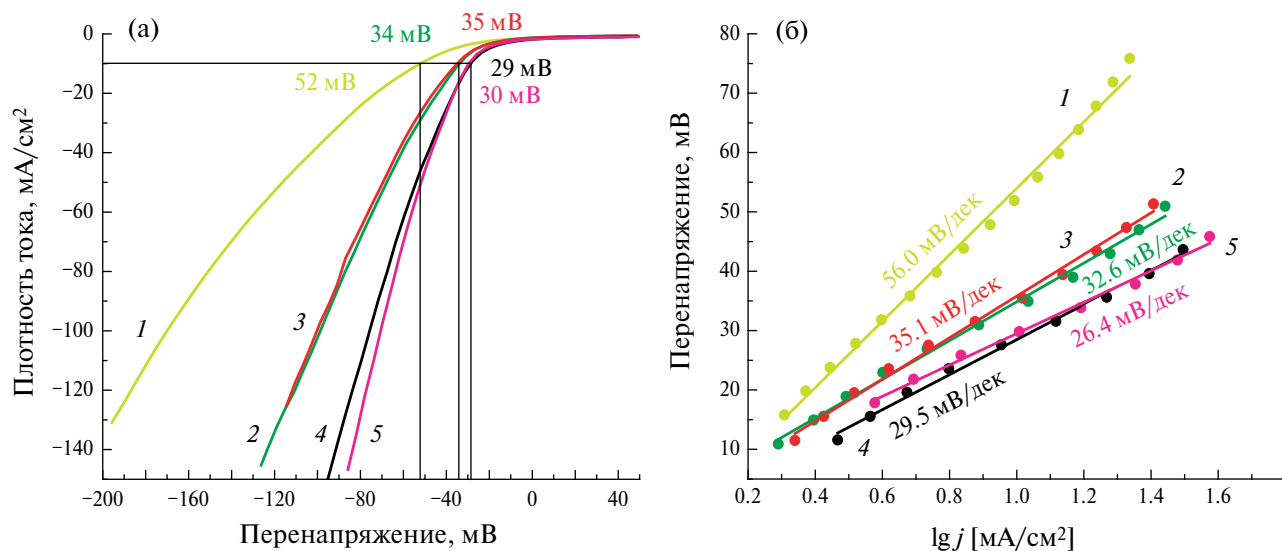


Рис. 7. Поляризационные кривые (а) и значения наклона Тафеля (б) в РВВ для электродов ПН с мультислоями $n\text{Co}(\text{OH})_2\text{-}m\text{Pt}$, синтезированными методом ИН. 1 – образец $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-5Pt}$, 2 – $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-10Pt}$, 3 – $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-20Pt}$, 4 – $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-40Pt}$, 5 – $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-60Pt}$.

значение угла наклона Тафеля, а именно 26.4 по сравнению с 29.5 мВ/дек. В этой связи с учетом того, образец $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-40Pt}$ содержит меньшее количество платины, было решено считать его электрокаталитические свойства оптимальными и рекомендовать такой образец для изучения стабильности электрокаталитических свойств.

Результаты подобных испытаний приведены на рис. 8, из которого следует, что после 500-кратного циклирования потенциала значение перенапряжения для образца $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-40Pt}$ фактически не возрастает, в то время как для образца, содержащего наночастицы Pt(0), синтезированные на никеле без подслоя $\text{Co}(\text{OH})_2$, оно возрастает до 46 мВ.

При объяснении данного эффекта следует отметить, что в случае образца, полученного нанесением наночастиц Pt(0) на поверхность никеля с подслоем $\text{Co}(\text{OH})_2$, наблюдается большая плотность их расположения на поверхности и, кроме того, часть наночастиц принимает морфологию, отличную от планарной, и совокупность таких наночастиц образует своеобразный массив, морфология которого способствует улучшению аэрофобных свойств электрода, т.е. способствует в процессе электролиза отрыву микропузырьков водорода от поверхности. Кроме того, полученные образцы мультислоев характеризуются тем, что на границе раздела между наночастицами Pt(0) и наночастицами $\text{Co}(\text{OH})_2$ существуют многочисленные контакты, и это обстоятельство, вероятно, увеличивает проводимость в слое электрокатализатора.

Как следует из представленных экспериментальных данных, важной особенностью предлагаемого способа синтеза электрокатализаторов

является возможность оптимизации его условий, с точки зрения однозначного и предсказуемого выбора наилучших образцов в их серии, синтезированных при различном количестве циклов ИН. По нашему мнению, это открывает новые возможности для целенаправленного поиска новых высокоэффективных электрокатализаторов, в том числе для других электрокаталитических реакций, в том числе, например, реакций окисления спиртов. Такой подход к оптимизации характеристик электродов, несомненно, найдет применение при разработке других электродных материалов, подобных тем, которые используются в электрохимических датчиках, электро-стимуляторах, электрохромных устройствах, фотоэлектрохимических преобразователях, топливных элементах и т.д. Не вызывает сомнения возможность использования синтезированных наночастиц Pt(0) по аналогии с [27] и в качестве электрокатализаторов в реакции восстановления кислорода. Важно, что при синтезе этим методом можно получать покрытия на поверхности относительно большого количества электродов одновременно. В связи с этим предлагаемый способ может стать основой для создания новой эффективной технологии получения покрытий на поверхности электродов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате обработки поверхности никеля по методике ИН растворами Na_2PtCl_6 и NaBH_4 на ней образуются наночастицы Pt(0) с размерами и плотностью расположения на поверхности, зависящими от числа циклов ИН. Изучение электрокаталитических свойств электродов ПН с такими наночастицами в РВВ в щелочной области

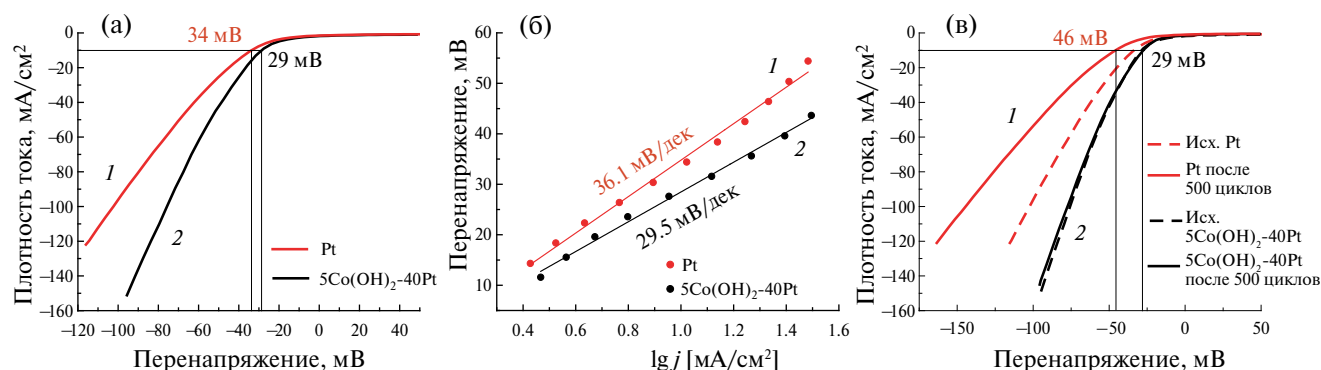


Рис. 8. Поляризационные кривые (а) и значения наклонов Тафеля (б) в РВВ для электрода ПН с наночастицами Pt(0), синтезированным в результате 40 циклов ИН (1) и электрода $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-40Pt}$ (2). Изменения поляризационных кривых в РВВ данных электродов после 500-кратного циклирования потенциала показаны на рисунке (в).

показало, что данные образцы характеризуются значениями перенапряжения около 34 мВ, однако не проявляют стабильных свойств в процессе функционирования электрохимической ячейки для электролиза воды. Вместе с тем показано, что если перед синтезом наночастиц Pt(0) на поверхность никеля нанести методом ИН в результате 5 циклов обработки слой $\text{Co}(\text{OH})_2$, то это позволяет увеличить плотность расположения наночастиц Pt(0) на поверхности, унифицировать размер таких наночастиц и это приводит как к снижению значений перенапряжения до величин 29 мВ, так и углов наклонов Тафеля до значений около 26–29 мВ/дек, а также к повышению стабильности свойств данных электродов. Отмеченные значения достигнуты за счет уникальной морфологии полученных мультислоев и наличию сравнительно большого числа контактов между наночастицами $\text{Co}(\text{OH})_2$ и наночастицами Pt(0).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят сотрудников Ресурсных центров “Физические методы исследования поверхности”, “Нанотехнологии” и “Оптических и лазерных исследований” Санкт-Петербургского государственного университета, при активном участии которых выполнены исследования экспериментальных образцов с использованием физических методов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа была выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 18-19-00370-П.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rong, H., Ji, S., Zhang, J., Wang, D., and Li, Y., Synthetic strategies of supported atomic clusters for heterogeneous catalysis, *Nat. Commun.*, 2020, vol. 11, p. 5884.
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-19571-6>
2. Kuznetsov, V.V., Gambur, Y.D., Krutskikh, V.M., et al., Hydrogen Evolution Reaction Electrocatalysts Based on Electrolytic and Chemical-Catalytic Alloys of Rhenium and Nickel, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 821.
<https://doi.org/10.1134/S1023193520100079>

3. Đurovič, M., Hnát, J., and Bouzek, K., Electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in alkaline and neutral media. A comparative review, *J. Power Sources*, 2021, vol. 493, 229708.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229708>
4. Zhang, S.L., Lu, X.F., Wu, Z.-P., Luan, D., and Wen, X., Engineering Platinum–Cobalt Nano-alloys in Porous Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes for Highly Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, vol. 60, p. 19068.
<https://doi.org/10.1002/anie.202106547>
5. Wu, H., Zuo, X., Wang, S.-P., Yin, J.-W., Zhang, Y.-N., and Chen, J., Theoretical and experimental design of Pt-Co(OH)₂ electrocatalyst for efficient HER performance in alkaline solution, *Prog. Nat. Sci.: Mater.*, 2019, vol. 29, p. 356.
<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2019.05.009>
6. Malik, B., Anantharaj, S., Karthick, K., Pattanayak, D.K., and Kundu, S., Magnetic CoPt nanoparticle-decorated ultrathin Co(OH)₂ nanosheets: an efficient bi-functional water splitting catalyst, *Catal. Sci. Technol.*, 2017, vol. 7, p. 2486.
<https://doi.org/10.1039/C7CY00309A>
7. Du, P., Wen, Y., Chiang, F.-K., Yao, A., Wang, J.-Q., Kang, J., Chen, L., Xie, G., Liu, X., and Qiu, H.-J., Corrosion Engineering To Synthesize Ultrasmall and Monodisperse Alloy Nanoparticles Stabilized in Ultrathin Cobalt (Oxy)hydroxide for Enhanced Electrocatalysis, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 2019, vol. 11, p. 14745.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b22268>
8. Xing, Z., Han, C., Wang, D., Li, Q., and Yang, X., Ultrafine Pt Nanoparticles Decorated Co(OH)₂ Nanosheets Array with Enhanced Catalytic Activity towards Hydrogen Evolution, *CS Catal.*, 2017, vol. 7, p. 7131.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01994>
9. Ye, K., Zhang, D., Zhang, H., Cheng, K., Wang, G., and Cao, D., Platinum-modified cobalt nanosheets supported on three-dimensional carbon sponge as a high-performance catalyst for hydrogen peroxide electroreduction, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 175, p. 270.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.11>
10. Nellaiappan, S., Jhariya, N., Irusta, S., and Singhal, A., Platinum substituted Cobalt (II, III) Oxide: Interplay of tetrahedral Co (II) sites towards electrochemical oxygen evolution activity, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 365, p. 137234.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137234>
11. Kuşcu, C., Özdokur, K.V., Koçak, S., and Nil Ertaş, F., Development of cobalt oxide film modified electrode decorated with platinum nanoparticles as a biosensing platform for phenol, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 2019, vol. 100, p. 873.
<https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1643462>
12. Gulina, L.B., Pchelkina, A.A., Nikolaev, K.G., Navolotskaya, D.V., Ermakov, S.S., and Tolstoy, V.P., A brief review on immobilization

- of gold nanoparticles on inorganic surfaces and Successive Ionic Layer Deposition, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2016, vol. 44, p. 46.
13. Ermakov, S.S., Nikolaev, K.G., and Tolstoy, V.P., Novel electrochemical sensors with electrodes based on multilayers fabricated by layer-by-layer synthesis and their analytical potential, *Russ. Chem. Rev.*, 2016, vol. 85, p. 880.
<https://doi.org/10.1070/RCR4605>
14. Wang, Z., Chen, D., Wang, F., et al., Preparation and Photoelectrochemical Performances of CuSCN Thin Films Influenced by Electrodeposition Potential, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 401.
<https://doi.org/10.1134/S1023193519050148>
15. Kaneva, M.V., Gulina, L.B., and Tolstoy, V.P., Pt nanoparticles synthesized by successive ionic layers deposition method and their electrocatalytic properties in hydrogen evolution reaction during water splitting in the acidic medium, *J. Alloys Compd.*, 2022, vol. 901, 163640.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163640>
16. Tolstoy, V.P., Lobinsky, A.A., and Kaneva, M.V., Features of inorganic nanocrystals formation in conditions of successive ionic layers deposition in water solutions and the Co(II)Co(III) 2D layered double hydroxide synthesis, *J. Mol. Liq.*, 2019, vol. 282, p. 32.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.067>
17. Tolstoy, V., Kaneva, M., Fedotova, N., and Levshakova, A., Low temperature synthesis of $\text{Cu}_{0.3}\text{IrO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanocrystals by successive ionic layer deposition and their electrocatalytic properties in oxygen evolution reaction during water splitting in acidic medium, *Ceram. Intern.*, 2020, vol. 46, p. 20122.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.087>
18. Tolstoy, V.P., Kuklo, L.I., and Gulina, L.B., Ni(II) doped FeOOH 2D nanocrystals, synthesized by Successive Ionic Layer Deposition, and their electrocatalytic properties during oxygen evolution reaction upon water splitting in the alkaline medium, *J. Alloys Compd.*, 2019, vol. 786, p. 198.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.324>
19. Hung, T.-F., Kuo, H.-C., Tsai, C.-W., Chen, H.M., Liu, R.-S., Weng, B.-J., and Lee, J.-F., An alternative cobalt oxide-supported platinum catalyst for efficient hydrolysis of sodium borohydride, *J. Mater. Chem.*, 2011, vol. 21, 11754.
<https://doi.org/10.1039/C1JM11720C>
20. Weber, D. J., Dosche, C., and Oezaslan, M., Tuning of Pt–Co nanoparticle motifs for enhancing the HOR performance in alkaline media, *J. Mater. Chem. A.*, 2021, vol. 9, 15415.
<https://doi.org/10.1039/D1TA02067F>
21. Manzhos, R.A., Kochergin, V.K., Krivenko, A.G., et al., Oxygen Reduction Reaction on Pt Nanowires Synthesized in Superfluid Helium, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 751.
<https://doi.org/10.1134/S1023193522090117>
22. Gao, Y. Q., Amorphous $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanosheet electrocatalyst and the physical mechanism for its high activity and long-term cycle stability, *J. Appl. Phys.*, 2016, vol. 119, 034902.
<https://doi.org/10.1063/1.4940207>
23. Kalasina, S., A new concept of charging supercapacitors based on a photovoltaic effect, *Chem. Commun.*, 2017, vol. 53, p. 709.
<https://doi.org/10.1039/C6CC08131B>
24. Corbel, G., Topić, M., Gibaud, A., and Lang, C.I., Selective dry oxidation of the ordered Pt–11.1 at% V alloy surface evidenced by in situ temperature-controlled X-ray diffraction, *J. Alloy Compd.*, 2011, vol. 509, p. 6532.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.03.079>
25. Vovk, E.I., Kalinkin, A.V., Smirnov, M.Yu., Kl-embovskii, I.O., and Bukhtiyarov, V.I., XPS study of stability and reactivity of oxidized Pt nanoparticles supported on TiO_2 , *J. Phys. Chem.*, 2017, vol. 121, p. 17297.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04569>
26. Biesinger, M.C., Payne, B.P., Grosvenor, A.P., Lau, L.W.M., Gerson, A.R., and Smart, R.St.C., Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, vol. 257, p. 2717.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>
27. Skibina, L.M., Mauer, D.K., Volochaev, V.A., et al., Nanostructured Cobalt-Containing Carbon Supports for New Platinum Catalysts, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 438.
<https://doi.org/10.1134/S1023193519050136>

УДК 544.6+544.2

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОРООБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА МИКРОСТРУКТУРУ АНОДА ТОТЭ НА ОСНОВЕ NiO И 10YSZ, СФОРМИРОВАННОГО ГИБРИДНОЙ 3D-ПЕЧАТЬЮ¹

© 2024 г. И. А. Мальбахова^a, *, А. С. Багисhev^a, А. М. Воробьев^a,

Т. А. Борисенко^a, А. И. Титков^a

^aИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: malbakhova.inna@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.10.2022 г.

После доработки 21.03.2023 г.

Принята к публикации 28.09.2023 г.

В данной работе были послойно сформированы аноды на основе оксида никеля и оксида циркония, допированного оксидом иттрия, методом гибридной струйной 3D-печати с лазерной обработкой. Был определен гранулометрический состав композита NiO/Zr_{0.9}Y_{0.1}O₂ (10YSZ) и реологические характеристики печатных паст на его основе. Проведены эксперименты по печати трехмерных тестовых объектов с использованием разработанной керамической пасты. Было изучено влияние дополнительно введенных в состав порообразователей — графита и картофельного крахмала — на реологические характеристики пасты. Полученные образцы несущих анодов были изучены комплексом физико-химических методов для определения морфологических и структурных характеристик.

Ключевые слова: топливный элемент, водород, 3D-печать, аддитивная технология

DOI: 10.31857/S0424857024030063, **EDN:** RBKMWG

THE EFFECT OF THE NATURE OF PORE FORMER ON THE MICROSTRUCTURE OF SOFC ANODES BASED ON NiO AND 10YSZ FORMED BY HYBRID 3D PRINTING

© 2024 I. A. Malbakhova^a, *, A. S. Bagishev^a, A. M. Vorobyev^a,

T. A. Borisenko^a, A. I. Titkov^a

^aInstitute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

*e-mail: malbakhova.inna@yandex.ru

Received on October 15, 2022

Revised on March 21, 2023

Accepted on September 28, 2023

In this work, anodes based on nickel oxide and zirconium oxide-stabilized yttrium oxide were developed by the method of hybrid inkjet 3D printing with laser treatment. The granulometric composition of the NiO/Zr_{0.9}Y_{0.1}O₂ (10YSZ) composite and the rheological characteristics of printing pastes based on it were determined. Experiments were carried out on printing three-dimensional test objects using the developed ceramic paste. The influence of additionally injected into the composition pore formers — graphite and potato starch — on the rheological characteristics of the paste was studied. The obtained samples of supporting anodes were studied by a complex of physicochemical methods to determine the morphological and structural characteristics.

Keywords: fuel cells, hydrogen, 3D-printing, additive technologies

¹ Публикуется по материалам IX Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Черноголовка, 2022.

ВВЕДЕНИЕ

С каждым годом истощение ископаемых видов топлива становится все более выраженным, и для восполнения дефицита традиционных энергоносителей требуется разработка новых альтернативных подходов для получения энергии [1]. Водород стал одним из наиболее перспективных энергетических ресурсов и рассматривается как потенциальное топливо благодаря тому, что он широко распространен на Земле, обладает самым высоким значением удельной энергии, и, кроме того, продуктом сгорания водорода является экологически чистая вода [2]. Одними из наиболее распространенных преобразователей энергии сгорания водорода в электрическую энергию являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Твердооксидные топливные элементы обладают рядом неоспоримых преимуществ: обеспечивают высокие значения КПД прямого преобразования топлива в электрическую энергию (может достигать 70%), обладают гибкостью в выборе топлива, за счет работы при высоких температурах (~600–1000°C) позволяют на одной установке проводить внутренний риформинг с дальнейшим преобразованием теплоты сгорания в электрическую энергию [3]. Несмотря на все вышеперечисленные преимущества ТОТЭ, они практически не производятся в промышленных масштабах ввиду сложности в масштабировании производства. Микроструктура топливных элементов может критически влиять на ключевые параметры, такие как производительность, механическая и термическая стабильность, электрофизические показатели [4]. Наиболее распространенные методы изготовления ТОТЭ, такие как трафаретная печать, шликерное литье и нанесение слоев методом погружения (dip-coating), легко масштабируются, однако им не хватает точности, кроме того, каждый из этих методов сопровождается большим расходом материала, что делает процесс изготовления ТОТЭ очень дорогостоящим. Более прецизионные методы получения функциональных слоев ТОТЭ, такие как химическое осаждение из газовой фазы и магнетронное напыление, позволяют добиться контролируемой морфологии и толщины осаждаемого слоя, однако являются более дорогостоящими, сложны в масштабировании, и, кроме того, могут быть использованы в большинстве случаев только для получения тонких газонепроницаемых слоев [5]. Таким образом, разработка новых подходов для изготовления ТОТЭ, обеспечивающих высокую степень контроля

микроструктуры функциональных слоев твердооксидных топливных элементов, сокращение временных и финансовых затрат на изготовление единичных ТОТЭ и батарей на их основе являются актуальной задачей. Кроме того, ограниченность в выборе форм при изготовлении ТОТЭ традиционными методами значительно ограничивает прогресс в разработке и производстве твердооксидных топливных элементов.

В данной работе в качестве подхода для производства функциональных элементов ТОТЭ предлагается применять аддитивные технологии (АТ). АТ дают уникальные возможности для получения иерархических функциональных слоев и трехмерных изделий различной степени сложности [6]. Кроме того, использование технологий 3D-печати значительно снижает производственные затраты, снижая потери ценных материалов, одновременно уменьшая количество стадий изготовления (формование, обработка и сборка) [7]. Учитывая вышесказанное, 3D-печать может быть перспективным подходом к прецизионному изготовлению керамических и керметных микроструктур функциональных слоев ТОТЭ уникальной геометрии и формы, необходимых для надежного функционирования данных устройств.

В настоящее время, работы по 3D-печати анода ТОТЭ в основном посвящены формированию электролита, а также анодного функционального слоя электролит-поддерживаемых топливных элементов. Так, в работе [8] описывается изготовление анодного функционального слоя на основе композита $\text{NiO}/\text{Zr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_2$ (10ScSZ) для электролит-несущих ТОТЭ с применением технологии струйной печати. Результаты показали, что значения напряжения разомкнутой цепи (OCV) для ячеек без напечатанного анодного слоя и с напечатанным слоем составляет 1.1 В, но при этом напечатанный функциональный слой анода был в 7–10 раз тоньше. В работе [9] функциональный анодный слой $\text{NiO}/\text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_2$ (8YSZ) был изготовлен струйной печатью на несущем электролите на основе 8YSZ. Напечатанные ТОТЭ показывают улучшение электрохимических характеристик в 1.5 раза, что в свою очередь демонстрирует перспективы струйной 3D-печати для разработки более энергоэффективных и/или компактных ТОТЭ. Методом струйной печати также был изготовлен анодный функциональный слой из раствора коллоидных чернил на основе NiO. Установлено, что полученный слой является однородным

по толщине покрытием толщиной 5 мкм, состоящим из сферических наночастиц NiO в диапазоне 10–100 нм [10]. В работе [11] для производства высокоплотных электролитов из 8YSZ был использован процесс микроэкструзии. Полученные электролиты 8YSZ показали высокие прочностные характеристики и высокую плотность образца (>99%). В работе [12], несущие электролиты на основе были изготовлены с использованием цифровой светодиодной проекции (DLP), общая проводимость спеченного 8YSZ-электролита может достигать $2.18 \cdot 10^{-2}$ См см⁻¹ при температуре 800°C, что является приемлемым для практического применения. Было продемонстрировано, что 3D-печать является многообещающим технологическим методом для создания электролит-несущих ТОТЭ.

Несмотря на то, что существуют работы, посвященные печати функционального анодного слоя ТОТЭ, в литературе почти не представлено работ по послойному формированию объемного несущего анода для соответствующих твердооксидных топливных элементов. При этом в настоящее время большинство работ по получению ТОТЭ посвящено изготовлению анод-несущих ТОТЭ ввиду меньших омических потерь при эксплуатации данного типа топливных элементов [13]. В данной работе реализован гибридный метод послойного формирования несущего анода, включающий струйную печать и послойную селективную лазерную обработку. В качестве материала был использован NiO/Zr_{0.9}Y_{0.1}O₂ (10YSZ) в массовом соотношении 0.6(NiO) : 0.4(10YSZ), как один из наиболее часто используемых композитов для создания анода. Несмотря на плохую устойчивость к зауглероживанию и сульфидированию при работе ТОТЭ, NiO/10YSZ в восстановленной форме Ni/10YSZ продолжает оставаться наиболее предпочтительным материалом для анода из-за его высокой каталитической активности в процессах окисления водорода, высокой электронной и ионной проводимости и стабильности [14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы

Для синтеза композитных материалов использовали оксид никеля (II) (SOFCMAN, Китай), оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия 10 мол. % 10YSZ (ООО “Неохим”, Россия), дипропиленгликоль монобутиловый эфир DPGBE (Sigma-Aldrich, США), поливинилбутираль PVB

(Acros Organics, США), дибутилфталат DBF (ОАО “Лакокраска”, ГОСТ 8728-88 с изм. №1), графит 99.9% (Sigma-Aldrich, США), картофельный крахмал (ООО “Гарнец Развитие”, Россия).

Методика получения паст для 3D-печати

Для получения композитного материала NiO/10YSZ навески соответствующих оксидов брались в массовом соотношении NiO : 10YSZ 60 : 40. Одновременный процесс измельчения и гомогенизации проводился в лабораторной погружной бисерной мельнице (VMA-Getzmann, Германия) в среде этанола с использованием мелющих тел из оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия 8YSZ ($d_{\text{шаров}} = 1.2$ мм). Полученная суспензия порошок-спирт высушивалась в сушильном шкафу (СКТБ_СПУ, Россия) при температуре 100°C до полного высыхания порошка.

Для приготовления пасты сначала подготавливалось органическое связующее, для этого PVB и DBF растворяли в дипропиленгликоль монобутиловом эфире при массовом соотношении PVB : DBF : DPGBE 1 : 1 : 22.5 и грели при температуре 75°C до полного растворения полимера. Органическое связующее, порошок композита мелющие шары с диаметром 0.6–0.8 мм помещали в бисерную мельницу и гомогенизировали пасту при скорости вращения ротора мельницы 5000 об/мин в течение 2 ч, затем пасту отделяли от мелющих тел. При получении пасты с порообразователем повторяются вышеперечисленные действия, паста гомогенизируется при скорости вращения ротора мельницы 5000 об/мин в течение 1.5 ч, затем скорость вращения снижается до 1000 об/мин и добавляется необходимое количество порообразователя — графита или крахмала. Полученную пасту отделяли от мелющих тел.

Методика гибридной струйной 3D-печати

Для печати анодов NiO/10YSZ для использования в ТОТЭ использовался гибридный лабораторный струйный 3D-принтер с возможностью лазерной обработки слоев. На принтер могут устанавливаться различные типы печатных головок, таким образом принтер может осуществлять печать как низковязкими композициями (чернилами), так и высоковязкими композициями (пастами). В данной работе печать

всех образцов осуществлялась с использованием пневматического дозирующего клапана с соплом диаметром 0.25 мм (Nordson Corporation, Германия–США). Лазерное спекание напечатанных слоев с помощью волоконного лазера, работающего на длине волны 1.064 мкм в импульсно-периодическом режиме, проводилось в однопроходном режиме с изменяемой мощностью лазера, экспозиция лазера для каждого образца составляла 10.5 Дж/см². Длительность и частота лазерного импульса составляли 4 нс и 250 кГц соответственно. Напечатанные образцы снимались с подложки и спекались в высокотемпературной печи.

Физические методы исследования

Рентгенограммы (РФА) полученных образцов регистрировались на порошковом дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с CuK_α -излучением при регистрации одномерным детектором Lynx–Eue с никелевым фильтром, шаг сканирования 0.02°, время накопления в точке 2 с. Исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi 3400 N (Hitachi Ltd., Япония). Вязкость паст измеряли с помощью вискозиметра Brookfield DV3T-RV (Brookfield Engineering Labs Inc., США) в геометрии конус/пластина при 25°C. Для анализа гранулометрического состава использовали лазерный анализатор частиц размеров частиц SALD-7500, оборудованный проточной ячейкой SALD-MS75 (Shimadzu, Япония). Измерение общей пористости проводили при помощи анализа микроснимков со сканирующего электронного микроскопа с использованием программы ImageJ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены распределения частиц по размерам (объемная доля частиц) для исходных частиц 10YSZ и NiO и композита после измельчения и гомогенизации. Как видно из гистограмм, исходные порошки NiO и 10YSZ имеют бимодальное распределение по размерам. При этом, учитывая, что на гистограммах представлена объемная доля частиц, в случае 10YSZ большая доля частиц имеет размеры 0.02–0.2 мкм, тогда как большая доля частиц оксида никеля – 0.04–0.5 мкм. Исходные порошки NiO и 10YSZ подвергались одновременным измельчению и гомогенизации в погружной бисерной

мельнице. Гранулометрия полученного композита NiO/10YSZ также приведена на рис. 1. Распределение частиц по размерам для полученного композита показывает, что при совместном измельчении и гомогенизации оксида никеля и оксида циркония, допированного оксидом иттрия, идет измельчение оксида никеля, и таким образом гранулометрический состав композита максимально приближается к гранулометрическому составу исходного 10YSZ.

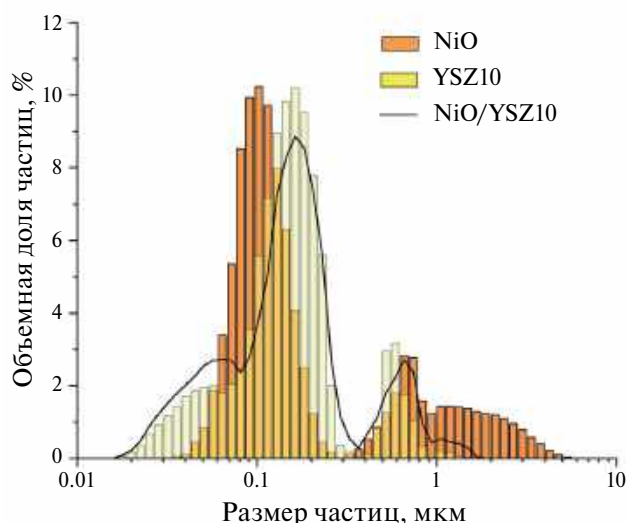


Рис. 1. Гранулометрия исходных порошков и порошка, используемого для 3D-печати анодов.

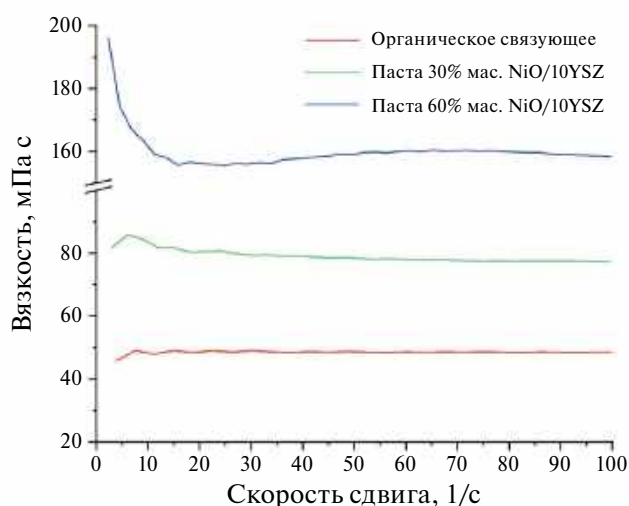


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига для органического связующего и печатных композиций на основе композита NiO/YSZ с различным массовым содержанием твердой фазы в пастах.

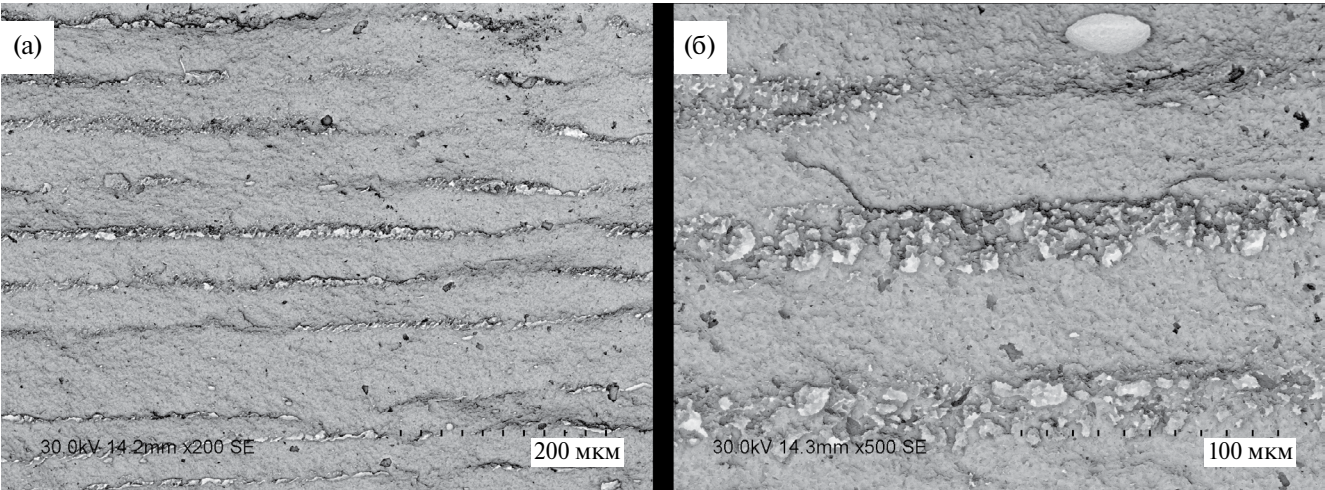


Рис. 3. Микроснимки анодов NiO/10YSZ, полученных из пасты с массовым содержанием твердой фазы 60%: (а) увеличение в 40 раз, (б) увеличение в 500 раз.

Полученный при совместном измельчении и гомогенизации композит NiO/10YSZ использовался для изготовления паст для 3D-печати анодов твердооксидных топливных элементов. При их изготовлении необходимо было учесть ряд требований к печатной композиции. Первое из них – вязкость пасты должна удовлетворять требованиям дозирующей системы и определяющий стабильность печати. Второе – высокая смачиваемость поверхности подложки, которая связана с поверхностным натяжением пасты и определяется преимущественно природой органического связующего [15]. В качестве полимерного связующего в данной работе использовался широко распространенный PVB, позволяющий сформировать непрерывную и однородную пленку с хорошей адгезией к подложке и предыдущим слоям [16]. Для предотвращения растрескивания и деформации пленки при высыхании необходимо использовать пластификаторы, в данной работе был выбран DBF, также широко используемый при производстве печатных композиций.

На основе полученного композита NiO/10YSZ были подготовлены пасты для печати несущих анодов методом струйной 3D-печати. На рис. 2 изображены графики зависимости динамической вязкости от скорости сдвига для органического связующего и паст на основе композита NiO/YSZ с разным массовым содержанием твердой фазы – 30 и 60 мас. %. Зависимость показывает, что органическое связующее является ньютоновской жидкостью, в то время как

с увеличением массового содержания твердой фазы в пастах печатные композиции начинают проявлять более выраженный неньютоновский характер течения. Была проведена пробная печать разработанными составами паст, которая показала, что возможно сформировать анод всеми протестированными печатными композициями, однако в случае 30 мас. % пасты формирование конечного объекта идет очень медленно ввиду малой толщины печатаемых слоев. Кроме этого, за счет низкого значения динамической вязкости происходит растекание и в результате отклонение от заданных геометрических характеристик. Таким образом, для дальнейшего использования были выбраны композиции с 60 мас. % твердой фазы в пасте.

После получения печатной композиции на основе композита NiO/10YSZ с 60 мас. % твердой фазы, была осуществлена послойная печать образца несущего анода ТОТЭ и лазерная обработка при экспозиции лазера 10.5 Дж/см². Полученный в ходе печати образец спекался

Таблица 1. Индекс тиксотропности, рассчитанный для паст на основе композита NiO/10YSZ с различными порообразователями

Образец пасты	Фактор тиксотропности
Органическое связующее	1.02
Без порообразователя	1.23
5% графита	1.04
5% крахмала	6.64

в печи в следующем режиме: нагрев до 450°C при скорости нагрева 150°C/ч, выдержка в течение 1 ч, нагрев при скорости нагрева 150°C/ч до 600°C, выдержка в течение 1 ч, нагрев при 150°C до 1400°C, выдержка в течение 2 ч, охлаждение при скорости 150°C/ч до комнатной температуры. На рис. 3 представлены микроснимки анода NiO/10YSZ, полученного методом гибридной 3D-печати. Образцы имеют слоистую структуру, состоящую из слоев с большей и меньшей пористостью. Толщина более пористых слоев составляет 13–15 мкм, высота более плотных слоев составляет 37–40 мкм (рис. 3). Формирование слоистой структуры объясняется методикой проведения печати, так как при лазерной постобработке идет быстрый разогрев области воздействия и, за счет этого, быстрое разложение и частичное удаление органического связующего с интенсивным газовыделением продуктов разложения и образованием пористой структуры в верхней части напечатанного слоя. Нижняя часть слоя, в меньшей степени подвергшаяся лазерному тепловому воздействию, остается более плотной. Была определена пористость напечатанного анода (табл. 1), которая составила 12.8%. Полученное значение оказалось ниже приведенных в литературе для пористых анодов, изготовленных другими методами [17]. Для увеличения пористости несущих анодов, изготавливаемых гибридной 3D-печатью, был выбран подход, основанный на введении дополнительного порообразователя в печатные композиции.

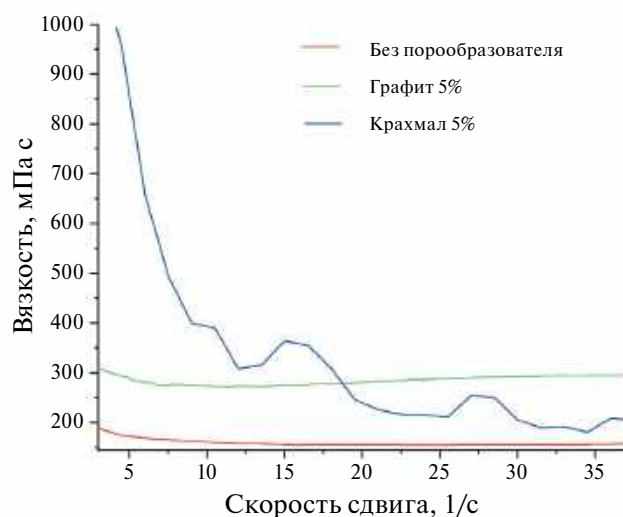


Рис. 4. Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига для печатных композиций на основе NiO/10YSZ с различными типами порообразователей.

В качестве порообразователей для использования в печатных композициях на основе композита NiO/10YSZ были выбраны два наиболее часто используемых и показавших свою эффективность — графит [18] и картофельный крахмал [19]. Было изучено реологическое поведение печатных композиций с введенными в состав пасты порообразователями. На рис. 4 продемонстрирована зависимость динамической вязкости паст в зависимости от типа порообразователя. Показано, что в случае добавления

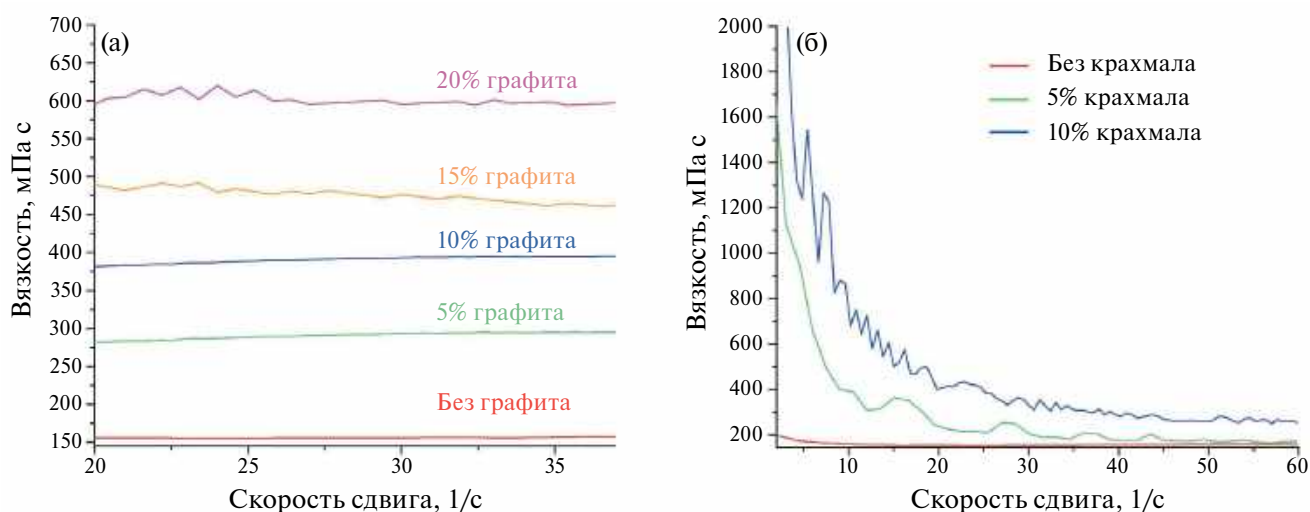


Рис. 5. Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига для печатных композиций на основе NiO/10YSZ в зависимости от массовой доли порообразователя при массовой доле композита 60%: (а) порообразователь графит, (б) порообразователь крахмал.

Таблица 2. Индекс тиксотропности для паст с порообразователями в зависимости от массовой доли порообразователя

Массовое содержание порообразователя, мас. % от содержания композита	Индекс тиксотропности	
	Графит	Крахмал
5	1.04	6.64
10	1.08	10.03
15	1.15	—
20	1.23	—

графита тиксотропность печатной композиции возрастает незначительно, в случае добавления крахмала тиксотропные свойства пасты становятся ярко выраженными. Был рассчитан индекс тиксотропности согласно [20] как отношение динамических вязкостей жидкости, измеренных при низких и высоких скоростях сдвига — 3 с^{-1} и 50 с^{-1} соответственно. Рассчитанные факторы тиксотропности представлены в табл. 1. Чем выше фактор тиксотропности, тем труднее осуществить инъекцию капли из сопла печатной головки при стандартных режимах ее работы. Так как объем пасты, соответствующий капле, перед выходом из печатной головки находится в статичном состоянии, следовательно, ее вязкость имеет достаточно высокие значения. Для того чтобы капля смогла быть инжесктирована, требуется значительно уменьшить вязкость, приложив достаточное большое давление, выше используемого при стандартных режимах печати. Однако, высокое давление, действующее

на каплю, приводит к образованию сателлитных капель и прочих дефектов печати. Таким образом, паста для 3D-печати не должна обладать значительной тиксотропностью, и пасты на основе графита являются более предпочтительными для осуществления струйной 3D-печати с использованием крупнокапельного пневматического дозирующего клапана.

Были получены композиции для печати анодов ТОТЭ с различным массовым содержанием порообразователя (рис. 5, табл. 2). Видно, что с увеличением массовой доли порообразователя в пасте в случае графита индекс тиксотропности увеличивается незначительно, тогда как в случае пасты на основе крахмала идет его значительный рост. Следовательно, пасты для 3D-печати анода на основе композита NiO/10YSZ и с графитом более предпочтительны для осуществления гибридной печати, так как слабое увеличение индекса тиксотропности позволяет поместить в пасту значительно большее количество порообразователя, а следовательно, и значительно увеличить пористость несущего анода.

На рис. 6 и 7 приведены данные микроскопии и гранулометрии для выбранных порообразователей графита и крахмала. Продемонстрировано, что частицы картофельного крахмала являются приближенными к сферическим со средним размером частиц 13.5 мкм, в то время как частицы графита имеют пластинчатую форму, распределение по размерам для графита мономодальное со средним размером частиц 5.6 мкм. Выбранные порообразователи представлены в виде достаточно мелкой фракции частиц,

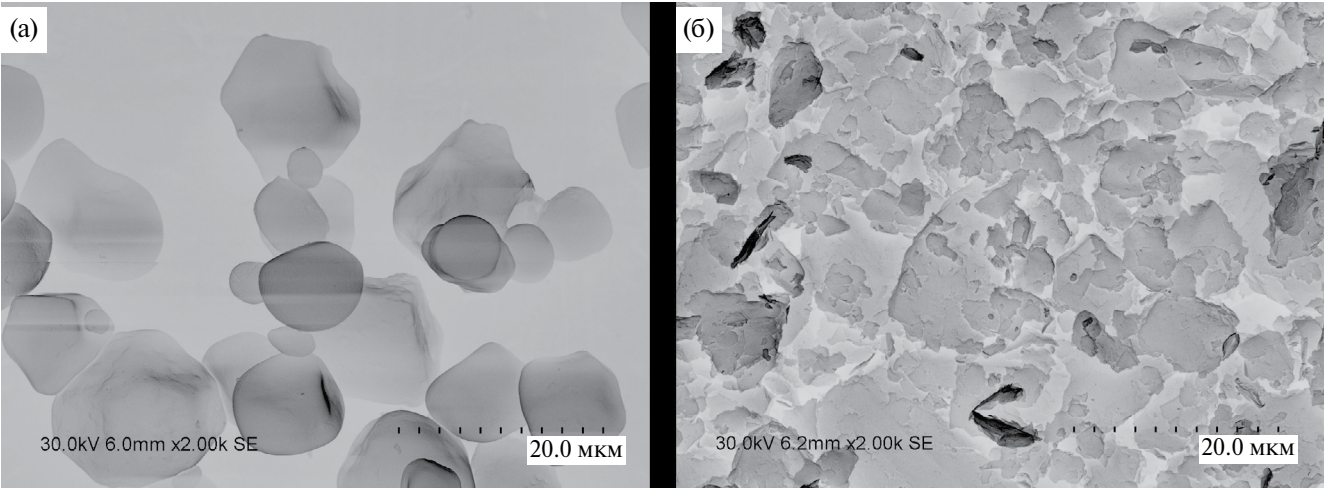


Рис. 6. Микроснимки порообразователей, используемых в печатных композициях на основе NiO/10YSZ: (а) крахмал, (б) графит.

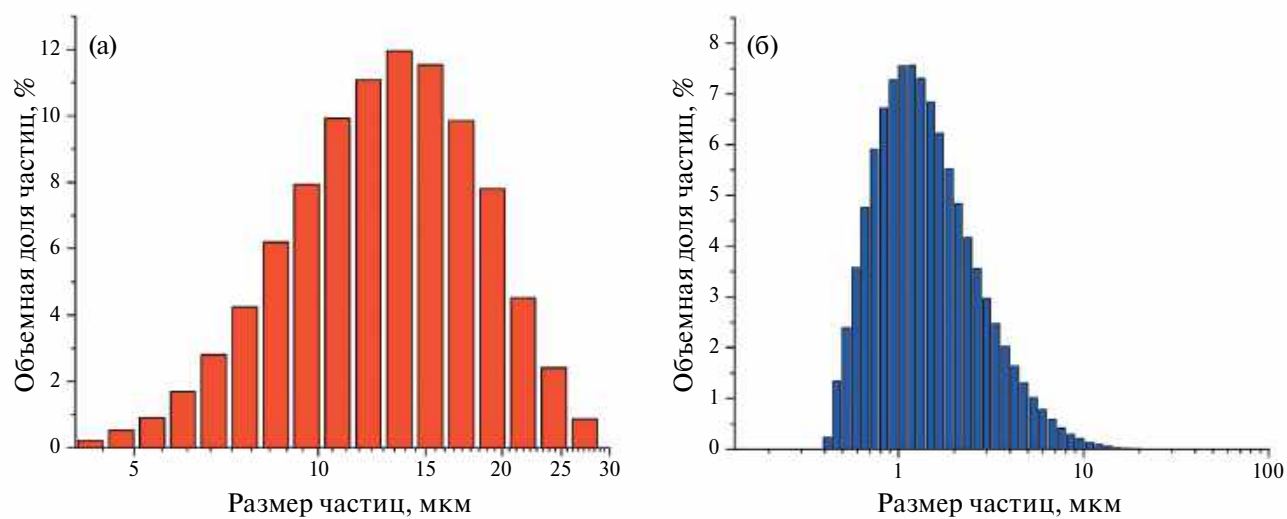


Рис. 7. Гранулометрия порошков порообразователей, используемых для 3D-печати анодов: (а) крахмал, (б) графит.

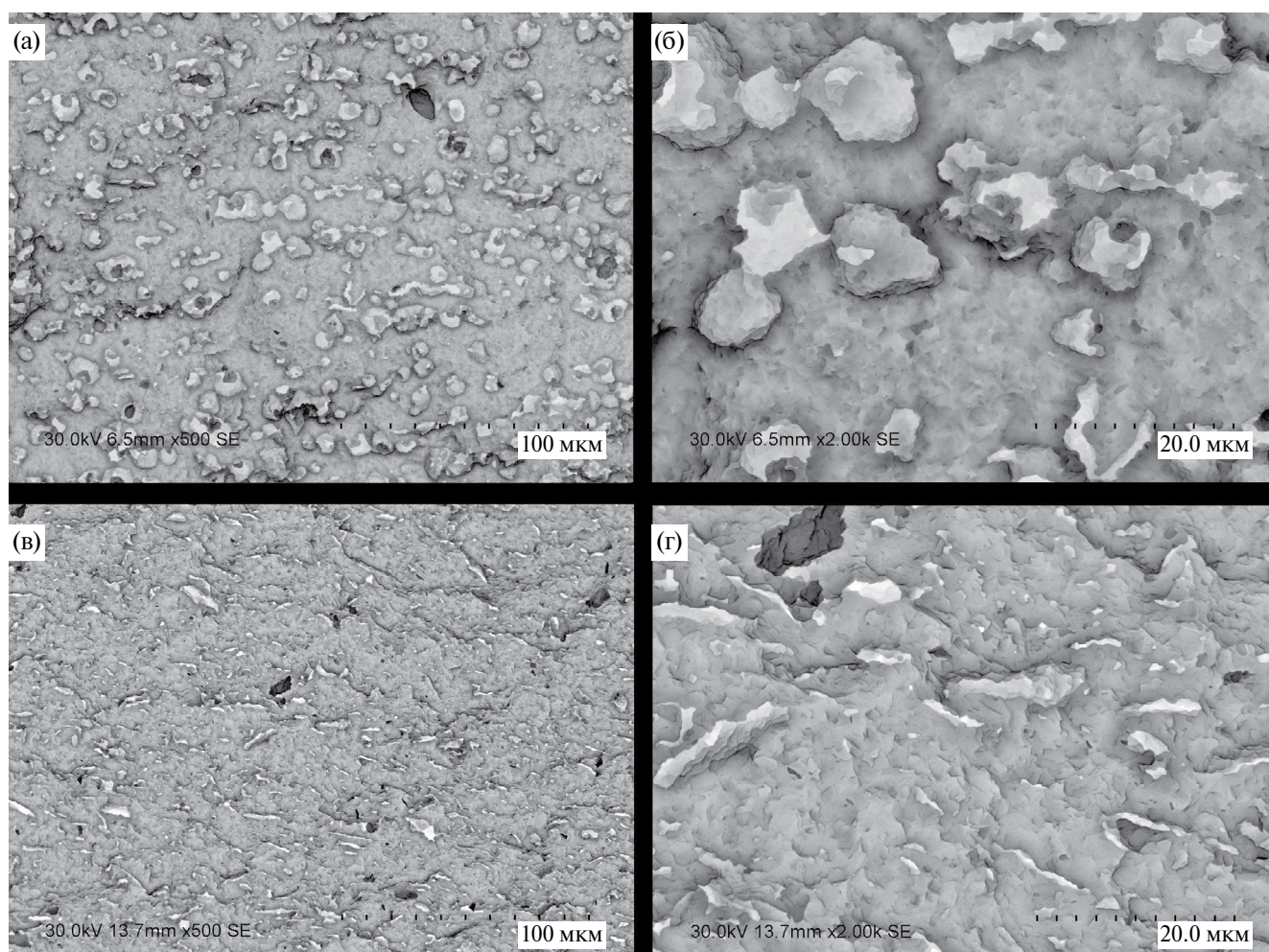


Рис. 8. Микрофотографии анодов NiO/10YSZ в зависимости от типа порообразователя с массовым содержанием порообразователя 10%: (а), (б) образец с порообразователем крахмалом; (в), (г) образец с порообразователем графитом.

Таблица 3. Пористость анодов NiO/10YSZ в зависимости от типа порообразователя (массовое содержание порообразователя в образцах 10%)

Тип порообразователя	Пористость, %
Графит	20.5
Крахмал	30.3

которые могут быть использованы в процессе 3D-печати.

Для установления влияния типа порообразователя на морфологию пор были напечатаны образцы с графитом и крахмалом и одинаковым массовым содержанием порообразователя. На рис. 8 изображены микроснимки спеченных анодов, напечатанных с использованием графита и крахмала в качестве порообразователя. Было показано, что форма пор в несущих

анодах NiO/10YSZ соответствует форме порообразователя: для образцов с крахмалом имеют околосферическую форму, в то время в образцах с графитом они обладают плоской формой. Таким образом, при помощи добавления порообразователей с различной морфологией и размерами можно прецизионно влиять на форму и размер пор, а следовательно, и на газодиффузионные характеристики несущего анода для ТОТЭ. Измерения пористости для полученных анодов (табл. 3) показывают, что при использовании крахмала в качестве порообразователя удастся достичь большей пористости, чем при использовании графита. Однако, согласно результатам анализа реологических свойств паст, использование крахмала затруднено вследствие высокой тиксотропности печатных композиций на его основе. Поэтому далее в качестве порообразователя был выбран графит и исследовано

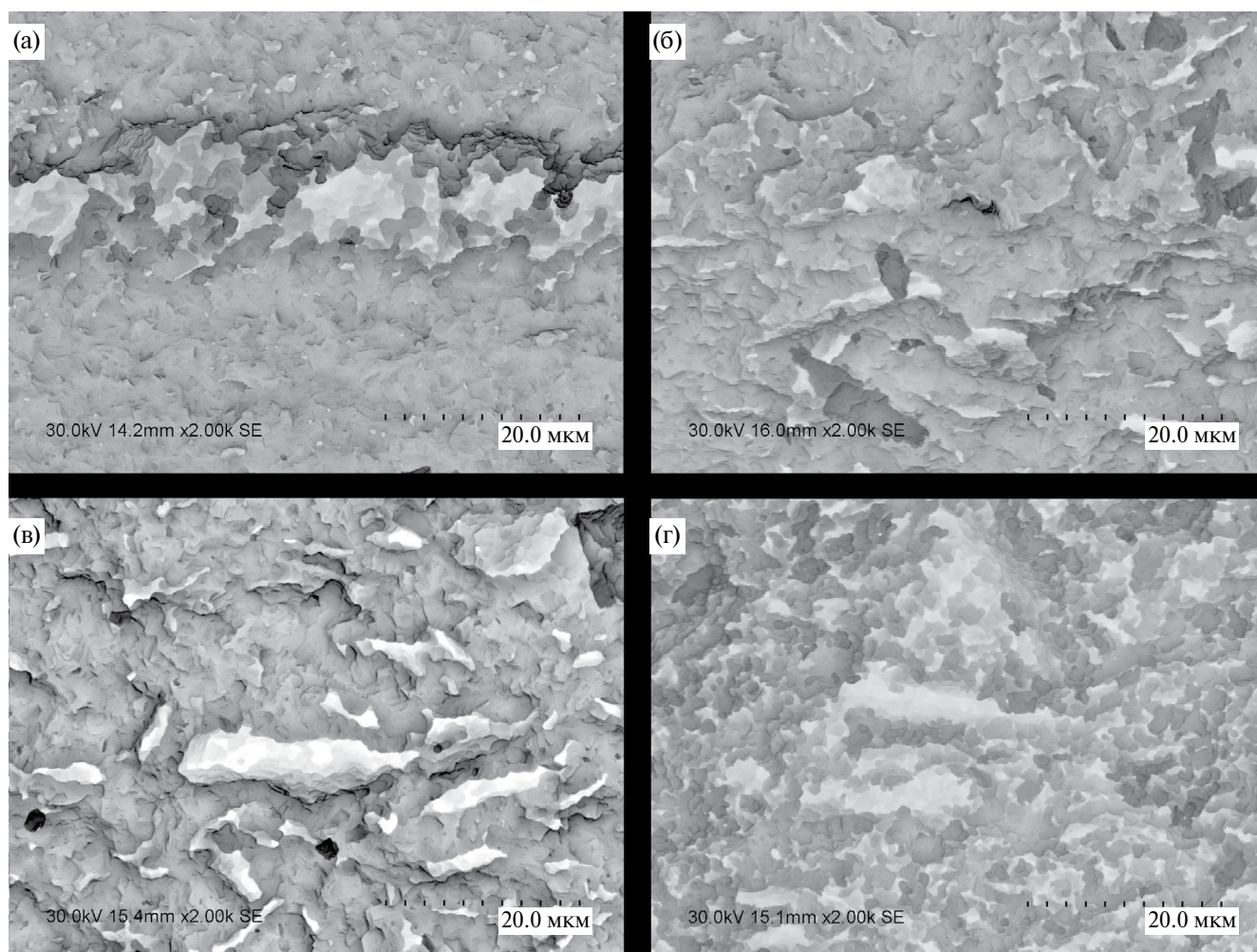


Рис. 9. Микроснимки скола напечатанного образца композиционного анода NiO/10YSZ после термического спекания при разном массовом содержании порообразователя графита: (а) без порообразователя, (б) 5%, (в) 10%, (г) 15%.

Таблица 4. Пористость анодов NiO/10YSZ в зависимости от количества порообразователя графита

Количество порообразователя, мас. %	Пористость, %
5	18.6
10	20.5
15	24.8
20	27.2

влияние его количества в пасте на пористость анода.

Микрофотографии сколов спеченного анода NiO/10YSZ в зависимости от количества порообразователя графита (рис. 9) показывают, что с увеличением массового содержания графита в образце увеличивается его пористость, кроме того, структура анода становится более однородной. Данные с количественной оценкой пористости подтверждают визуальную оценку образцов (см. табл. 4). Таким образом, показано, что увеличение массовой доли графита приводит к увеличению пористости, в сочетании с малой степенью увеличения тиксотропности печатные композиции на основе NiO/10YSZ и графита являются подходящими для гибридной 3D-печати анода для твердооксидных топливных элементов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе разработаны и исследованы новые составы печатных композиций на основе оксида никеля и оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, для гибридной струйной 3D-печати с послойной лазерной и последующей термической обработками. Показано, что при печати образца без порообразователя не удастся достичь высоких значений пористости для несущего анода ТОТЭ. Продемонстрировано, что использование крахмала и графита в качестве порообразователей, добавленных в состав композиции, позволяет увеличить пористость напечатанного изделия — анода ТОТЭ. Показано, что печатные композиции с крахмалом в качестве порообразователя обладают высоким индексом тиксотропности, что затрудняет осуществление гибридной 3D-печати. Установлено, что добавление графита в печатную композицию в качестве порообразователя является более предпочтительным для печати несущих анодов для использования в твердооксидных топливных

элементах. Показано, что путем добавления графита в различных количествах в состав композиции можно контролируемо регулировать пористость получаемых анодов, что открывает широкие возможности, в том числе, для создания материалов с градиентной структурой.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана грантом Российского научного фонда (№ 21-79-30051).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы указывают, что конфликт интересов отсутствует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Singla, M.K., Nijhawan, P., and Oberoi, A.S., Hydrogen fuel and fuel cell technology for cleaner future: a review, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2021, vol. 28, no. 13, p. 15607.
2. Parra, D., Valverde, L., Pino, F.J., and Patel, M.K., A review on the role, cost and value of hydrogen energy systems for deep decarbonisation, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2019, vol. 101, p. 279.
3. Khan, M.Z., Iltaf, A., Ishfaq, H.A., Khan, F.N., Tanveer, W.H., Song, R.H., Mehran, M.T., Saleem, M., Hussain, A., and Masaud, Z., Flat-tubular solid oxide fuel cells and stacks: A review, *J. Asian Ceram. Soc.*, 2021, vol. 9, no. 3, p. 745.
4. Tai, X.Y., Zhakeyev, A., Wang, H., Jiao, K., Zhang, H., and Xuan, J., Accelerating fuel cell development with additive manufacturing technologies: state of the art, opportunities and challenges, *Fuel Cells*, 2019, vol. 19, no. 6, p. 650.
5. Zouridi, L., Garagounis, I., Vourros, A., Marnellos, G.E., and Binas, V., Advances in Inkjet-Printed Solid Oxide Fuel Cells, *Adv. Mater. Technol.*, 2022, vol. 7, no. 7, 2101491.
6. Pelz, J.S., Ku, N., Meyers, M.A., and Vargas-Gonzalez, L.R., Additive manufacturing of structural ceramics: a historical perspective, *J. Mater. Res. Technol.*, 2021, vol. 15, p. 670.
7. Sun, C., Wang, Y., McMurtrey, M.D., Jerred, N.D., Liou, F., and Li, J., Additive manufacturing for energy: A review, *Appl. Energy*, 2021, vol. 282, p. 116041.
8. Pham, T.T., Tu, H.P., Dao, T.D., To, T.D., Doan, D.C.T., and Dang, M.C., Fabrication of an anode functional layer for an electrolyte-supported solid oxide fuel cell using electrohydrodynamic jet printing, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, 2019, vol. 10, no. 1, p. 015004.
9. Jang, I. and Kelsall, G.H., Fabrication of 3D NiO-YSZ structures for enhanced performance of solid

- oxide fuel cells and electrolyzers, *Electrochem. Commun.*, 2022, vol. 137, p. 107260.
10. Sobolev, A., Stein, P., and Borodianskiy, K., Synthesis and characterization of NiO colloidal ink solution for printing components of solid oxide fuel cells anodes, *Ceram. Int.*, 2020, vol. 46, no. 16, p. 25260.
 11. Ghazanfari, A., Li, W., Leu, M. C., Watts, J. L., and Hilmas, G. E., Additive manufacturing and mechanical characterization of high density fully stabilized zirconia, *Ceram. Int.*, 2017, vol. 43, no. 8, p. 6082.
 12. Xing, B., Cao, C., Zhao, W., Shen, M., Wang, C., and Zhao, Z., Dense 8 mol% yttria-stabilized zirconia electrolyte by DLP stereolithography, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2020, vol. 40, no. 4, p. 1418.
 13. Kuterbekov, K.A., Nikonov, A.V., Bekmyrza, K.Z., Pavzderin, N.B., Kabyshev, A.M., Kubenova, M.M., and Aidarbekov, N., Classification of Solid Oxide Fuel Cells, *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, no. 7, p. 1059.
 14. Prakash, B.S., Kumar, S.S., and Aruna, S.T., Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: A review, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2014, vol. 36, p. 149.
 15. Sauerwein, M., Zlopasa, J., Doubrovski, Z., Bakker, C., and Balkenende, R., Reprintable paste-based materials for additive manufacturing in a circular economy, *Sustainability*, 2020, vol. 12, no. 19, p. 8032.
 16. Sukeshini, A.M., Cummins, R., Reitz, T.L., and Miller, R.M., Inkjet Printing of Anode Supported SOFC: Comparison of Slurry Pasted Cathode and Printed Cathode, *Electrochem. solid-state lett.*, 2009, vol. 12, p. B176.
 17. Deng, X. and Petric, A., Effect of anode porosity and pore size on electrochemical performance, *ECS Proceedings Volumes*, 2003, vol. 1, p. 653.
 18. Clemmer, R.M. and Corbin, S.F., Effect of graphite pore-forming agents on the sintering characteristics of Ni/YSZ composites for solid oxide fuel cell applications, *Int. J. Appl. Ceram.*, 2012, vol. 9, no. 6, p. 1022.
 19. Zhou, J., Liu, Q., Zhang, L., Pan, Z., & Chan, S.H., Influence of pore former on electrochemical performance of fuel-electrode supported SOFCs manufactured by aqueous-based tape-casting, *Energy*, 2016, vol. 115, p. 149.
 20. Хатко, З.Н., Титов, С.А., Ашинова, А.А., Колодина, Е.М. Влияние комбинирования пектиновых веществ на вязкость их водных растворов. *Вестник ВГУИТ*. 2019. Т. 81. С. 133.

МАГНЕТРОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОДОВ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ С ПРОТОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ¹

© 2024 г. С. И. Нефедкин^a, *, А. В. Рябухин^a, В. Е. Елецких^a,

Р. Г. Болдин^a, В. Д. Михневич^a, М. А. Климова^a

^aНациональный исследовательский университет “МЭИ”,
ул. Красноказарменная, 14, Москва, 111250, Россия

*e-mail: nefedkinsi@mpei.ru

Поступила в редакцию 08.11.2022 г.

После доработки 17.09.2023 г.

Принята к публикации 19.10.2023 г.

Представлены результаты разработки и исследования катализаторов анода электролизеров разложения воды с протонообменной мембраной. Для нанесения каталитических слоев на титановый носитель использован магнетронный метод распыления композитных мишеней в вакууме. В качестве основного катализатора использовался иридий и рутений, а в качестве функциональных добавок молибден, хром, титан. Изучены электрохимические и структурные характеристики каталитических покрытий. Методами вольт-амперометрии получены циклические вольт-амперные и анодные характеристики каталитических композиций, в том числе при различных температурах последующей термообработки на воздухе, а также различных температур измерений. Определены тафелевские наклоны вольт-амперных характеристик композитных анодов, а также токи при потенциале 1.55 В (ОВЭ). Показано, что минимальные наклоны получены для каталитической композиции Ir–Ru–Mo–Ti ($b = 40\text{--}63$ мВ/дек), а максимальные токи для каталитической композиции Ir–Mo–Cr ($i = 100\text{--}110$ мА/см² при $E = 1.55$ В (ОВЭ)). Показано, что величина адсорбционных токов ЦВА в анодной области потенциалов коррелирует с коэффициентом b уравнения Тафеля $E\text{--}lg i$ и определяет количество каталитических центров для стадии депротонизации реакции выделения кислорода (РВК). Однако активность катализатора в РВК определяется не только количеством таких центров, а в основном функциональными особенностями самого катализатора, т.е. составом катализатора и условиями его получения (в том числе температурой последующей термообработки катализатора на воздухе). Более высокую активность в РВК имеют каталитические композиции на основе иридия с добавками молибдена и хрома. Структурные исследования показали, что при магнетронном распылении композитных мишеней даже при небольших закладках катализатора формируются дисперсные структуры, которые на реальных пористых титановых анодах должны формироваться на фронтальной поверхности с более высоким содержанием катализатора.

Ключевые слова: электролизер разложения воды, протонообменная мембрана, анод, функциональная добавка, магнетрон, композитная мишень

DOI: 10.31857/S0424857024030071, **EDN:** RBHFV1

¹Публикуется по материалам IX Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Черногловка, 2022.

MAGNETRON TECHNOLOGY FOR MANUFACTURING ELECTRODES OF ELECTROLYSERS WITH A PROTON-EXCHANGE MEMBRANE

© 2024 S. I. Nefedkin^a, *, A. V. Ryabukhin^a, V. E. Eletskikh^a, R. G. Boldin^a,

V. D. Mikhnevich^a, M. A. Klimova^a

^a National Research University "Moscow Power Engineering Institute",
Krasnokazarmennaya St. 14, Moscow, 111250, Russia

*e-mail: nefedkinsi@mpei.ru

Received on November 8, 2022

Revised on September 17, 2023

Accepted on October 19, 2023

The results of the development and study of catalysts for the anode of water decomposition electrolyzers with a proton exchange membrane are presented. To deposit catalytic layers on a titanium carrier, the magnetron method of sputtering composite targets in a vacuum was used. Iridium and ruthenium were used as the main catalyst, and molybdenum, chromium, and titanium were used as functional additives. The electrochemical and structural characteristics of catalytic coatings have been studied. Using voltammetry methods, cyclic current-voltage and anodic characteristics of catalytic compositions were obtained, including at different temperatures of subsequent heat treatment in air, as well as at different measurement temperatures. The Tafel slopes of the current-voltage characteristics of the composite anodes, as well as the currents at a potential of 1.55 V (RHE), were determined. It has been shown that the minimum slopes were obtained for the Ir–Ru–Mo–Ti catalytic composition ($b = 40\text{--}63$ mV/dec), and the maximum currents for the Ir–Mo–Cr catalytic composition ($i = 100\text{--}110$ mA/cm² at $E = 1.55$ V (RHE)). It has been shown that the magnitude of CV adsorption currents in the anodic potential region correlates with the coefficient b of the Tafel equation $E\text{--}lgi$ and determines the number of catalytic centers for the deprotonization stage of the oxygen evolution reaction. However, the activity of the catalyst in the OER is determined not only by the number of such centers, but mainly by the functional features of the catalyst itself, i.e., the composition of the catalyst and the conditions for its preparation (including the temperature of subsequent heat treatment of the catalyst in air). Catalytic compositions based on iridium with additions of molybdenum and chromium have higher activity in OER. Structural studies have shown that during magnetron sputtering of composite targets, even with small catalyst loadings, dispersed structures are formed, which on real porous titanium anodes should form on the front surface with a higher catalyst content.

Keywords: water decomposition electrolyzer, proton exchange membrane, anode, functional additive, magnetron, composite target

ВВЕДЕНИЕ

Крупномасштабное производство “зеленого водорода” связывают с технологией электролиза воды и масштабным использованием электрической энергии возобновляемых источников энергии (ВИЭ), в первую очередь крупных ветровых и солнечных электростанций [1–3]. Доля “зеленого” электролизного водорода будет зависеть не только от развития ВИЭ, но и от доступности и эффективности электролизного оборудования. Проблема использования ВИЭ, в частности ветрогенераторов, заключается в неравномерности поступления ветра и, следовательно, неравномерности графика вырабатываемой электроэнергии. Как правило, парки ветрогенераторов сегодня работают в энергосистеме с электрическими сетями, в которых идет перераспределение нагрузки среди сетевых потребителей.

Однако и в этом случае возникает конфликт между генерацией электроэнергии и ее потребностью из-за высоких перепадов мощности в типичном графике ветрогенерации. В связи с этим использование избытка электрической энергии для получения экологичного и емкого энергоносителя в электролизерах позволяет реализовывать проекты использования “зеленого” водорода на транспорте, в коммунальном хозяйстве и других традиционных областях применения водорода. В применении с ветрогенератором электролизное оборудование выступает в качестве зависимого потребителя электрической энергии и его коэффициент использования установленной мощности (КИУМ) зависит и совпадает с КИУМ самого ветрогенератора. Требования к электролизному оборудованию в таком приложении должны включать возможность его работы в широком диапазоне подводимых

мощностей (0–150% от номинальной мощности) и, кроме того, иметь высокую приемистость при изменении нагрузки. Важно также правильное управление парком электролизеров с учетом того, что при снижении нагрузки КПД самого электролизера (как и любого электрохимического преобразователя) повышается. Безусловно, важной задачей является правильный выбор типа электролизера. Высокотемпературный паровой электролиз (ВТЭ, HTSE) имеет термодинамические преимущества перед низкотемпературным электролизом воды, особенно при наличии внешнего источника теплоты, что в перспективе делает их экономичными устройствами для получения доступного зеленого водорода. Однако сегодня они еще не достигли уровня промышленного использования, также не отвечают требованиям для работы в режимах переменных нагрузок и в режиме “остановка”. В перспективе ВТЭ рассчитан для крупномасштабного стационарного применения. Щелочные электролизеры (ЩЭ, AWE) сегодня – это промышленные устройства мегаваттного класса (до 400 кг H_2 /ч) [1, 2]. Они имеют ряд преимуществ, например меньшую стоимость, использование раствора электролита, устойчивого при отрицательных температурах. Однако по таким важным параметрам как удельные энергозатраты на производство водорода, материалоемкость, компактность, безопасность, приемистость они уступают электролизерам с протонообменной полимерной мембраной (ЭППМ, PEM WE). Технология PEM WE быстро развивается и также имеет промышленную реализацию в электролизных установках (до 50 кг H_2 /ч), которые хорошо поддаются регулированию при изменении подводимой электрической мощности. Однако использование протонообменной мембраны требуют применения катализаторов на основе металлов группы платины [2]. На катоде это прежде всего платина и палладий. На аноде это иридий, рутений. Закладка катализатора в случае приложений PEM WE выше, чем в PEM FC и на аноде составляет 5–10 мг/см² для обеспечения ресурса. Стоимость катализатора в энергоустановке PEM FC составляет около 30%, а в PEM WE еще выше. Реальной альтернативы иридию пока не найдено. В работе [4] показано, что перенапряжение η реакции выделения кислорода (РВК) связано с величиной энтальпии перехода низшего оксида металла в высшие оксиды (ΔH) экстремальной зависимостью для различных оксидов металлов. Причем минимальное перенапряжение η соответствует

значениям ΔH -перехода оксидов для иридия и рутения. Иридий сегодня имеет очень высокую стоимость (примерно в 4 раза дороже платины), поэтому актуальной задачей является снижение стоимости анода PEM WE без изменения каталитических и эксплуатационных свойств за счет применения функциональных добавок. Например, молибден в примерно 2000 раз, а титан примерно в 3000 раз дешевле иридия.

Актуальной задачей является разработка катализаторов с уменьшенным содержанием платиновых металлов, которые в течение длительного времени обеспечивали бы высокие плотности тока и низкие энергозатраты при электролизе. Этого можно достигнуть с помощью синтеза новых наноструктурированных катализаторов с развитой поверхностью, которые, кроме иридия и рутения, содержат менее дорогие компоненты, сохраняют высокую каталитическую активность, обладают высокой электронной проводимостью и коррозионной устойчивостью. В качестве таких компонентов-разбавителей для анодного катализатора были предложены SnO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , TiO_2 , Sb_2O_5 , Co_3O_4 , MnO_2 , CeO_2 в составе двух- и трехкомпонентных каталитических композиций с IrO_2 . Обзоры катализаторов для анодов ЭППМ даны в [5–7].

Существует целый спектр методов электрохимического синтеза наноструктурированных катализаторов [8]. Электроосаждение в комплексе с последующей электрохимической обработкой используется и для приготовления катализаторов РВК [9, 10]. Широкое распространение получили оксидные катализаторы РВК, синтезируемые упомянутым выше методом Адамса, в том числе с некоторыми модификациями [11–13], термическим разложением соответствующих солей металлов [14–16], золь–гель [17] и полиольным [18, 19] методами, а также методом с использованием сульфитных комплексов [20].

В работе [21] химический синтез анодных катализаторов РВК на основе аморфных наночастиц $Ir_{0.7}Sn_{0.3}H_2O$ размером 10–20 нм проводился путем послойного нанесения из раствора солей и последующей термообработки в аргоне при 300°C (метод SILD). Для этих пленок перенапряжение РВК при плотности тока 10 мА/см² составило 288 мВ, а значение коэффициента b уравнения Тафеля – 56 мВ/дек.

Вместе с тем хорошие перспективы имеют физические методы нанесения катализатора,

в частности магнетронное напыление в вакууме [22]. Для дальнейшего развития этого подхода представляет интерес использование составных мишеней магнетрона для нанесения тонких пленок катализатора на основе драгоценного металла и более доступного функционального разбавителя.

Термин “функциональный разбавитель” введен в статье [23] и объясняется следующими основными факторами:

– Каталитическая группа “катализатор–разбавитель” (основная массивная мишень магнетрона – подложка) формируется в результате совместного распыления компонентов и позволяет не только сохранять каталитическую активность электрода, но и снизить загрузку драгметалла в электрод, придавая при этом ему новые качества. Катализатор формируется на поверхности носителя за счет конденсации потоков атомного пара, образующегося за счет распыления композитной мишени в среде плазмообразующего и реакционного газа.

– Взаимодействие металлов происходит на атомном уровне, таким образом, предполагается получение в результате такого взаимодействия сплавов и композиций, электрохимические и каталитические свойства которых, а также и структурные характеристики требуют всестороннего изучения.

В данной работе представлены результаты исследований катализаторов Ir–Mo–Cr и Ir–Ru–Mo–Ti анода электролизеров разложения воды с протонообменной мембраной, приготовленных методом магнетронного распыления композитных мишеней на титановую подложку.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изготовление электродов

Приготовление наноструктурированных композитных катализаторов анода ЭППМ (WE PEM) осуществлялась на магнетронной установке Краудион-М1 (ООО “ИОНОТЕК-сервис”). В качестве подложек использовали титановую фольгу ВТ 1-0 (99.24–99.7%, по ГОСТ 19807-91). Для удаления оксида с поверхности титановой фольги ее обрабатывали в 50%-ной H_2SO_4 при температуре 100°C до момента появления газовой выделений с последующей отмывкой дистиллированной водой и сушкой на воздухе. Составная мишень для синтеза катализаторов Ir–Mo–Cr состояла из диска молибдена (ООО “Гирмет”, Россия) диаметром 100 мм и толщиной 6 мм

и сегментированных вставок иридия (4 пластинки шириной 1 см) и/или хрома (4 пластинки шириной 1 см). Составная мишень для синтеза катализаторов Ir–Ru–Mo–Ti состояла из диска молибдена, оксид рутения титанового катализатора в виде сеток и вставок иридия (4 пластинки шириной 1 см). Расстояние от мишени до подложки 100 мм обеспечивало равномерность нанесения осадка смешанного катализатора по поверхности подложки.

Напыление проводилось в режиме постоянного тока со следующими параметрами: ток 0.15 А, напряжение составляло 392–421 В, давление плазмообразующего газа аргона устанавливали $p = 3.60$ Па. Удельное содержание катализатора определяли взвешиванием на аналитических весах ATL-8014-1 (A&D, Япония).

Ряд процессов нанесения катализатора проводили при введении в плазму реактивного газа – кислорода. Доля кислорода в аргоне устанавливалась с помощью датчика давления и изменялась от 0 до 0.75 (от 0 до 75% O_2 в плазме аргона). Таким образом, получали катализаторы Ir–Mo–Cr и Ir–Ru–Mo–Ti с различным содержанием благородного металла и степенью его окисления. Время напыления составляло 24 мин.

Для ряда образцов катализаторов проводили их последующую термообработку на воздухе при различной температуре от 250 до 500°C в течение 1 ч.

Физико-химическая характеристика синтезированных материалов

Исследование структуры образцов Ir–Mo–Cr и Ir–Ru–Mo–Ti проводили методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) с помощью растрового электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 (TESCAN).

Электрохимические измерения

Для электрохимической характеристики каталитических композиций Ir–Mo–Cr и Ir–Ru–Mo–Ti использовали образцы на подложке из гладкой титановой фольги. Исследуемый электрод имел размеры 1×1 см. Тыльная сторона и торцы электрода экранировались. Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной термостатированной ячейке из кварцевого стекла в 0.5 М растворе H_2SO_4 . Для поляризации исследуемого электрода использовали потенциостат Solartron 1287a. Потенциалы измеряли

с помощью хлорсеребряного электрода сравнения (3 М KCl) и приводили к потенциалу обратимого водородного электрода (ОВЭ). В качестве вспомогательного электрода использовалась фольга из платинированного титана.

Для определения свойств каталитических композиций анода в реакции выделения кислорода для каждого образца измерялись электрохимические характеристики:

1. Циклическая вольтамперограмма (ЦВА). Снималась в диапазоне потенциалов 0.05–1.2 В (ОВЭ) при скорости развертки 0.05 В/с и состояла из трех циклов (приведены кривые последнего цикла после стабилизации ЦВА).

2. Анодная вольтамперограмма (АВА). Снималась после стабилизации поверхности электрода (после снятия ЦВАХ) при скорости развертки 25 мВ/с от потенциала 1.2 В (ОВЭ) до анодного тока 50 мА/см². Полученные анодные вольтамперограммы также перестраивались в координатах $E - \lg i$, по которым определялись тафелевские наклоны и активность при токе $i = 50$ мА/см², по которым судили о каталитической активности в реакции выделения кислорода при различных температурах.

3. Гальваностатические измерения. Снимались при токе 20 мА/см² в течение 400 с при температуре 90°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Каталитическая композиция Ir–Mo–Cr

На первом этапе исследования катализатора было определено содержание кислорода в плазме аргона при магнетронном распылении композитной мишени, при котором обеспечивается максимальная активность анода в реакции выделения кислорода. Для данного катализатора это значение было 25% O₂ в плазме Ar. На следующем этапе исследовано влияние температуры последующей термообработки образцов на воздухе на активность анодов. Методика таких электрохимических измерений описана выше. На рис. 1 представлены ЦВА каталитической композиции Ir–Mo–Cr на титановой подложке при различных температурах последующей термообработки образцов анодов на воздухе $T_{\text{то}}$ в течение 1 ч. Показано также влияние температуры измерений (рис. 1а–1в).

Циклическая вольтамперная характеристика отражает процесс адсорбции–десорбции водорода в катодной области потенциалов

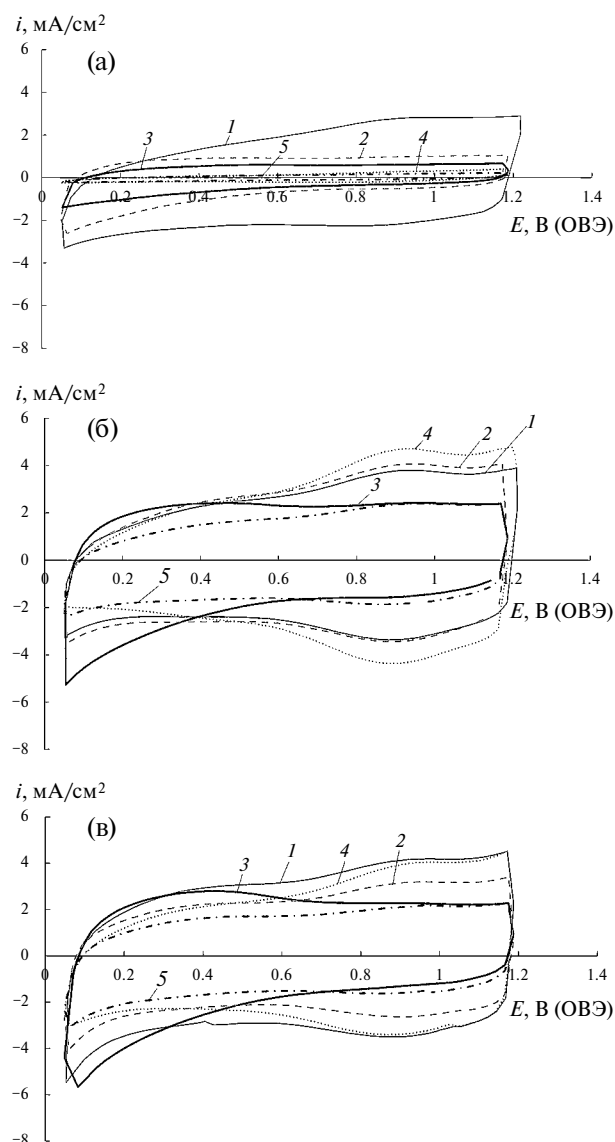


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы каталитической композиции Ir–Mo–Cr ($m_s = 0.321$ мг/см²). 25% O₂ в плазме Ar. $T_{\text{то}}$, °C: 1 – без термообработки; 2 – 250; 3 – 300; 4 – 350. Раствор электролита 0.5 М H₂SO₄. $T_{\text{изм}}$, °C: а – 25, б – 50; в – 90. Скорость развертки – 50 мВ/с.

и адсорбции–десорбции кислорода в анодной области потенциалов. Как видно из рис. 1, адсорбционные токи увеличиваются с ростом температуры, как в катодной, так и в анодной области потенциалов. Это подтверждает кинетический характер процессов адсорбции–десорбции. Однако следует отметить, что при $T_{\text{изм}} > 50^\circ\text{C}$ влияние на величину адсорбционных токов является незначительным. Для кинетики РВК на аноде электролизера эти адсорбционные

токи в анодной области потенциалов указывают на количество каталитических центров, которые могут быть задействованы при образовании молекулярного кислорода уже при более положительных потенциалах. Как видно, температура последующей термообработки образцов на воздухе оказывает существенно влияние на ЦВА. Наибольшие адсорбционные токи в анодной области потенциалов

наблюдаются при температуре термообработки $T_{\text{то}} = 250^\circ\text{C}$ и при $T_{\text{то}} = 350^\circ\text{C}$, а при больших значениях $T_{\text{то}}$ адсорбционные токи в анодной области ЦВА снижаются. На рис. 2 показана АВА этого же образца композиции Ir–Mo–Cr в координатах $E-i$ и $\lg i-E$. В табл. 1 представлены результаты обработки $\lg i-E$ кривых для определения параметров активности анодов – коэффициента b уравнения Тафеля,

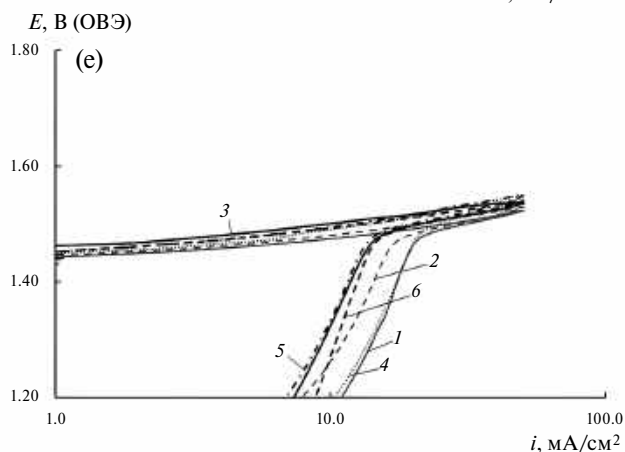
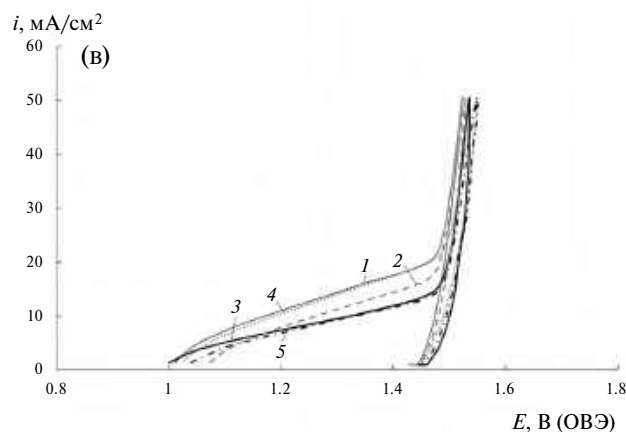
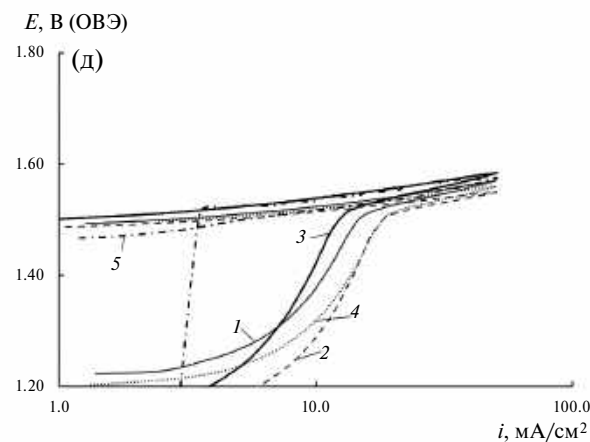
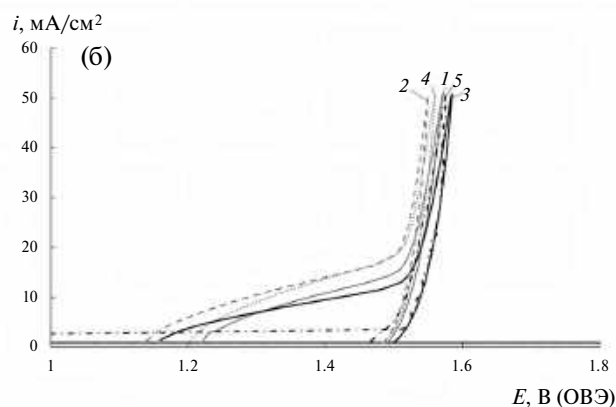
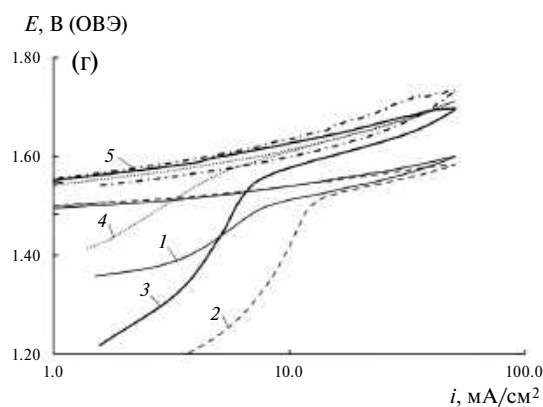
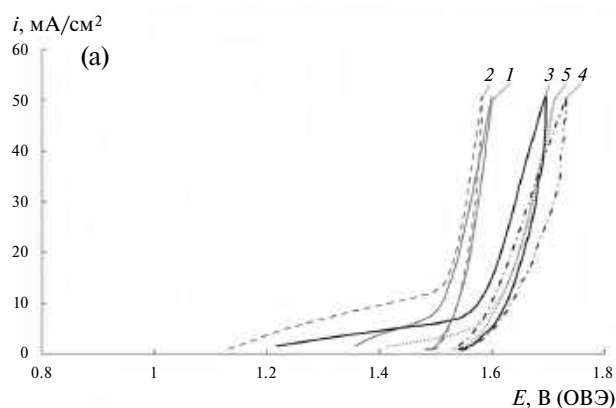


Рис. 2. Вольтамперограмма Ir–Mo–Cr анодов ($m_s = 0.321 \text{ мг/см}^2$). 25% O_2 в плазме Ar. $T_{\text{то}}$, $^\circ\text{C}$: 1 – без термообработки; 2 – 250; 3 – 350; 4 – 400; 5 – 500. Раствор электролита 0.5 М H_2SO_4 . $T_{\text{изм}}$, $^\circ\text{C}$: а – 25, б – 50; в – 90, г – 25, д – 50, е – 90. Скорость развертки – 50 мВ/с.

Таблица 1. Параметры активности анодов Ir–Mo–Cr-катализатора на титановой фольге при различных температурах термообработки и температурах измерений

$T_{\text{изм}}, ^\circ\text{C}$	25		50		90	
$T_{\text{то}}, ^\circ\text{C}$	b, мВ/дек	$i (E = 1.55 \text{ В})$	b, мВ/дек	$i (E = 1.55 \text{ В})$	b, мВ/дек	$i (E = 1.55 \text{ В})$
без	125	1.1	60	12	75	11
250	80	13	65	12	75	110
350	150	0.9	65	1.1	77	15
400	115	7.3	70	13	83	87
500	63	10.5	50	14	67	110
500	62	1.5	53	12	67	100

а также плотности тока при потенциале $E = 1.55 \text{ В}$ (ОВЭ). Данные приведены для различных температур термообработки $T_{\text{то}}$ и температуры раствора электролита.

Анализ анодных кривых показывает, что значение коэффициента b уравнения Тафеля при температурах измерений более 50°C в зависимости от параметров термообработки образцов находится в диапазоне $b = 50\text{--}83 \text{ мВ/дек}$, а при температуре измерений 25°C находится в диапазоне $b = 60\text{--}150 \text{ мВ/дек}$. Причем, если влияние температуры измерений на параметр b при переходе от $T_{\text{изм}} = 50^\circ\text{C}$ до $T_{\text{изм}} = 90^\circ\text{C}$ незначителен, то другой параметр активности анода плотность тока при $E = 1.55 \text{ В}$ (ОВЭ) при таком переходе увеличивается почти на порядок. Таким образом можно предположить, что адсорбционные токи ЦВА больше связаны с влиянием на коэффициент b в РВК, а плотность тока при $E = 1.55 \text{ В}$ (ОВЭ) определяется дополнительно еще и другими факторами, например температурой термообработки.

Каталитическая композиция Ir–Ru–Mo–Ti

На первом этапе исследования катализатора было определено содержание кислорода в плазме аргона при магнетронном распылении композитной мишени, при котором обеспечивается максимальная активность анода в реакции выделения кислорода. Для данного катализатора это значение было 50% O_2 в плазме Ar. На следующем этапе исследовано влияние температуры последующей термообработки образцов на воздухе на активность анодов. Методика таких электрохимических измерений описана выше. На рис. 3 представлены циклическая вольтамперограмма (ЦВА)

каталитической композиции Ir–Ru–Mo–Ti на титановой подложке при различных температурах термообработки образцов анодов на воздухе $T_{\text{то}}$ в течение 1 ч. Показано также влияние температуры измерений (рис. 1а–1в). Каталитическая композиция Ir–Ru–Mo–Ti ($m_s = 0.324 \text{ мг/см}^2$) получена путем распыления окисно-рутений-титанового анода (ОРТА) с включением вставок Ir и Mo для его модификации. При этом доля кислорода в плазмообразующем газе составляла 50%.

Анализ ЦАВ показывает, что адсорбционные токи в пересчете на массу катализатора также зависят от температуры последующей термообработки на воздухе, однако также мало изменяются после повышения температуры измерений $T_{\text{изм}} > 50^\circ\text{C}$. Однако они почти в 1.5 раза превосходят аналогичные адсорбционные токи для каталитической композиции Ir–Mo–Cr.

На рис. 4 показана АВА этого же образца композиции Ir–Ru–Mo–Ti в координатах $E\text{--}i$ и $\lg i\text{--}E$. В табл. 2 представлены результаты обработки кривых $\lg i\text{--}E$ для определения параметров активности анодов – коэффициент b уравнения Тафеля, а также плотности тока при потенциале $E = 1.55 \text{ В}$ (ОВЭ). Данные приведены для различных температур термообработки $T_{\text{то}}$ и температуры раствора электролита. Сравнение показывает, что повышение адсорбционных токов (рис. 3) приводит к снижению наклона b до значений $b = 40\text{--}60 \text{ мВ/дек}$, что ниже по сравнению катализатором Ir–Mo–Cr. Однако это не приводит к повышению активности Ir–Ru–Mo–Ti-катализатора в РВК при $E = 1.55 \text{ В}$ (ОВЭ). Эти токи при $T_{\text{изм}} = 90^\circ\text{C}$ почти на порядок ниже, чем для каталитической композиции Ir–Mo–Cr. Таким образом, можно

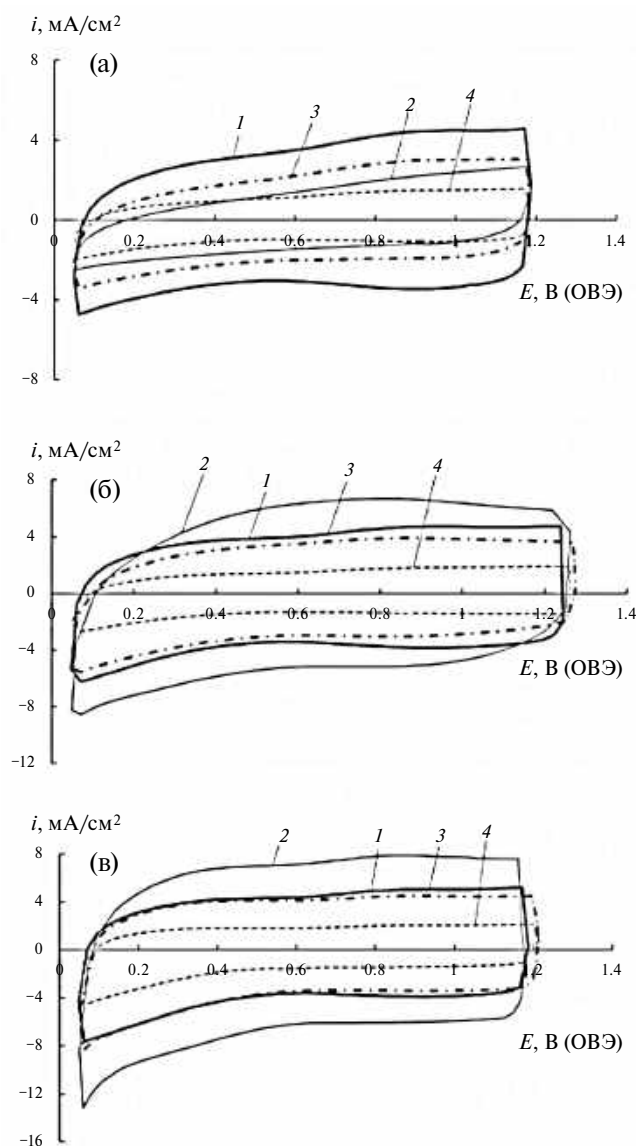


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы каталитической композиции Ir–Ru–Mo–Ti ($m_s = 0.324$ мг/см²). 50% O₂ в плазме Ag. $T_{\text{то}}$, °C: 1 – без термообработки; 2 – 250; 3 – 300; 4 – 350. Раствор электролита 0.5 M H₂SO₄. $T_{\text{изм}}$, °C: а – 25, б – 50; в – 90. Скорость развертки – 50 мВ/с.

предположить, что адсорбционные токи указывают на количество каталитических центров, которые определяют наклон $\lg i - E$ в области высоких токов. Однако активность катализатора в РВК при высоких анодных токах (ток при $E = 1.55$ В (ОВЭ)) определяется функциональными особенностями самого катализатора, т.е. составом катализатора и условиями получения (в том числе температурой последующей термообработки катализатора на воздухе).

Гальваностатические кривые, снятые при анодной плотности тока $i = 20$ мА/см², показывают, что потенциал анодной поляризации мало изменяется, а анод на основе Ir–Mo–Cr имеет большую активность.

Следует учитывать, что распыление металлов из композитных мишеней имеет свои особенности, связанные с различными значениями индивидуальных скоростей распыления материалов V_i составной мишени (приведенной к атомному весу A). Например, для некоторых материалов их значения V_i представлены в табл. 3. Для оценки удельного содержания компонентов m_s в каталитической композиции при распылении составной мишени использовали параметр α – доля площади компонента в зоне распыления составной мишени.

Как видно из таблицы, иридий имеет самую высокую скорость распыления и даже при незначительной доле его в площади сегмента зоны распыления α_{Ir} его массовая доля в составе каталитической композиции m_s^{Ir} будет больше, чем его доля в площади поверхности α . Например, оценка удельного содержания иридия m_s^{Ir} в исследуемом катализаторе Ir–Mo–Cr показала, что при общем его содержании 0.321 мг/см² содержание иридия составило $m_s^{\text{Ir}} = 0.109$ мг/см², содержание молибдена $m_s^{\text{Mo}} = 0.16$ мг/см², содержание хрома $m_s^{\text{Cr}} = 0.051$ мг/см².

Данные энерго-дисперсионного анализа композиции Ir–Mo–Cr показали, что массовая доля иридия составляет 27%.

На рис. 5 показаны увеличенные изображения каталитической композиции Ir–Mo–Cr ($m_s = 0.321$ мг/см²).

Как видно, формируется наноструктурированный каталитический слой на микронразмерной структуре Ti-подложки. Толщина самого каталитического слоя в данном случае составляет около 0.3 мкм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Активность катализаторов анода электролизеров разложения воды с протонообменной мембраной зависит, прежде всего, от характеристик каталитического покрытия. Биметаллические катализаторы, которые часто обладают электронными и химическими свойствами, отличными от свойств их исходных металлов, могут демонстрировать улучшенные характеристики. Известна высокая активность рутения и иридия

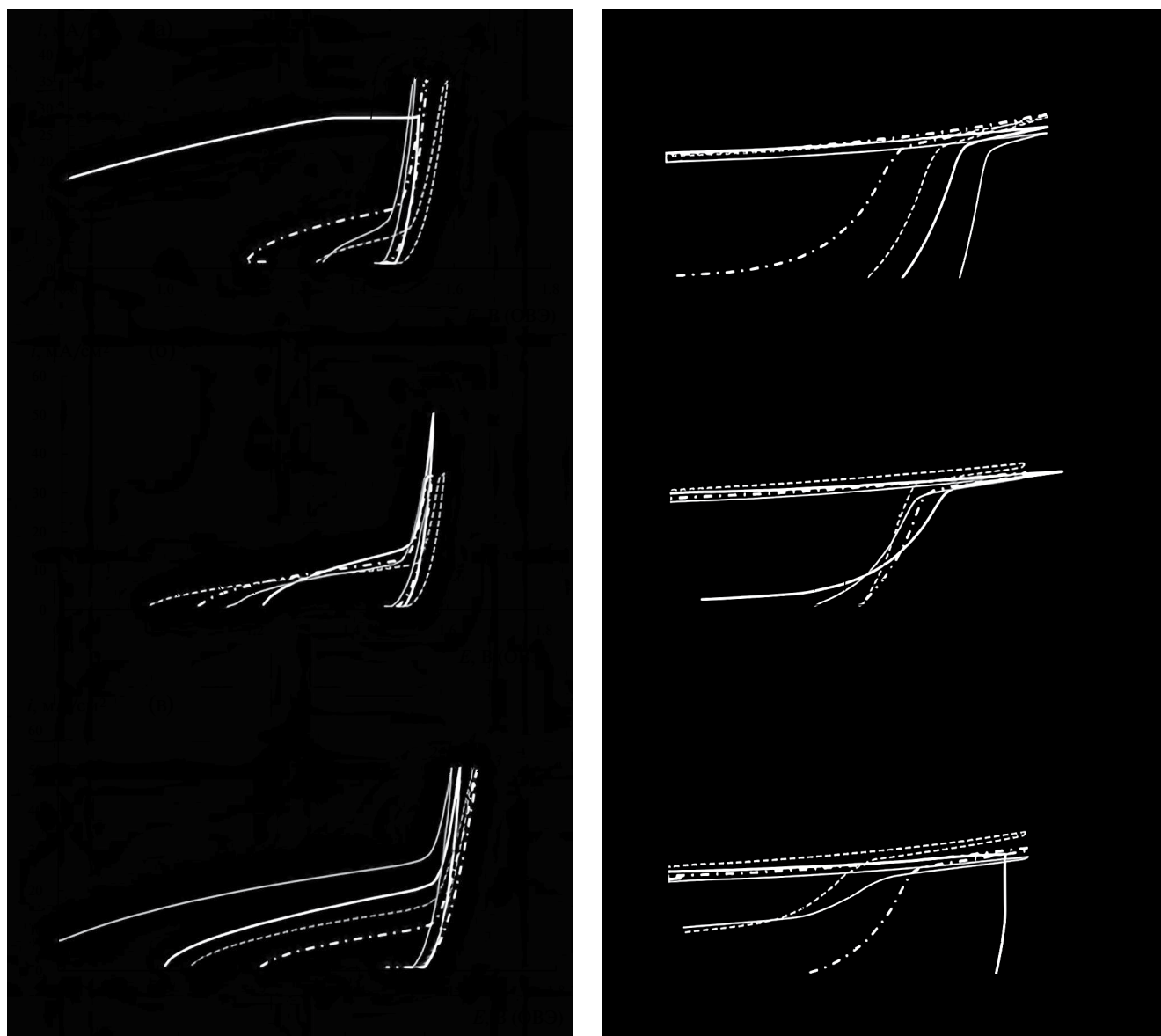


Рис. 4. Вольтамперограмма Ir–Ru–Mo–Ti анода ($m_s = 0.324 \text{ мг/см}^2$). 50% O_2 в плазме Ar. $T_{\text{то}}, ^\circ\text{C}$: 1 – без термообработки; 2 – 250; 3 – 300; 4 – 350. Раствор электролита 0.5 М H_2SO_4 . $T_{\text{изм}}, ^\circ\text{C}$: а – 25, б – 50; в – 90, г – 25, д – 50, е – 90. Скорость развертки – 50 мВ/с.

Таблица 2. Параметры активности анодов Ir–Ru–Mo–Ti катализатора на титановой фольге при различных температурах термообработки и температурах измерений

$T_{\text{изм}}, ^\circ\text{C}$	25		50		90	
$T_{\text{то}}, ^\circ\text{C}$	В, мВ/дек	$i(E = 1.55 \text{ В})$	В, мВ/дек	$i(E = 1.55 \text{ В})$	В, мВ/дек	$i(E = 1.55 \text{ В})$
без	40	22	37	32	45	25
250	50	30	72	13	45	15
300	65	12	44	30	53	20
350	79	18	42	17	64	28

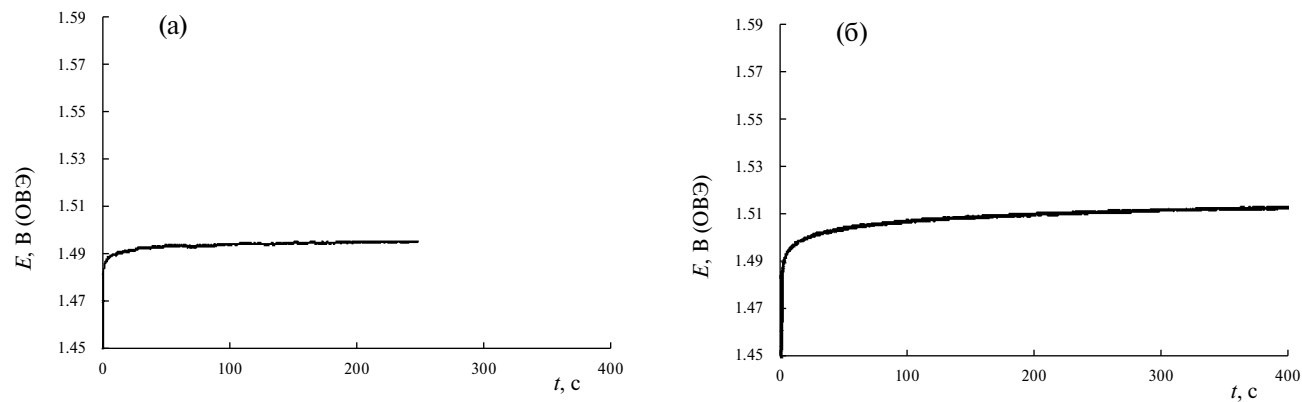


Рис. 5. Анодные гальваностатические характеристики ($i = 20 \text{ mA/cm}^2$): а) Ir–Mo–Cr анода, синтезированного при 25% кислорода в плазме аргона и термообработке на воздухе ($T_{\text{то}} = 250^\circ\text{C}$). б) Ir–Ru–Mo анода, синтезированного при 50% кислорода в плазме аргона и термообработке на воздухе ($T_{\text{то}} = 250^\circ\text{C}$). Раствор электролита 0.5 М H_2SO_4 . $T_{\text{изм}} = 90^\circ\text{C}$.

(точнее, оксида рутения и оксида иридия) в RBK (OER), которая убывает в следующем ряду [24]: $\text{Ru} \approx \text{Ir} > \text{Pd} > \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Au} > \text{Nb}$.

Иридий уже давно считается самым активным катализатором для реакции выделения кислорода при электролизе воды с протонообменной мембраной, однако его высокая стоимость и низкая доступность ограничивает его применение в крупномасштабных процессах. Поэтому добавка более доступного функционального разбавителя призвана привести к снижению его стоимости при сохранении высокой активности. Твердый раствор или сплав образуется, когда два металла находятся очень близко в периодической таблице. Если рассматривать иридий, то Mo и Cr как добавки металлов расположены далеко от него в периодической системе. В этом случае при их взаимодействии обычно образуются различные интерметаллические соединения, т.е. два или более элементов (имеющих различные кристаллические структуры) объединяются вместе с образованием твердого соединения, имеющего кристаллографическую структуру, связь, состав и свойства, отличные от составляющих элементов. Такие структуры могут быть получены методами “мокрой химии” путем восстановления их солевых предшественников. В этом случае восстановительные потенциалы металлов играют ключевую роль в определении окончательной структуры и состава, и здесь есть ограничения. Например, трудно сформировать необходимую структуру бинарного катализатора из-за более высокого восстановительного потенциала благородных

металлов, чем, например, у Mo или Cr. В этом случае сначала восстанавливаются благородные металлы, а второй компонент затем осаждается в виде оболочки поверх сердцевины из благородного металла. Этот факт не всегда позволяет получить нужный катализатор по составу.

Таблица 3. Индивидуальные скорости распыления металлов при различном содержании кислорода в плазме аргона $\gamma(\text{O}_2/(\text{O}_2+\text{Ar}))$ (ток магнетрона для Ir – 0.04 А, для остальных металлов – 0.15 А).

$\gamma, \text{O}_2/(\text{O}_2+\text{Ar})$	$V, \text{мкг}/(\text{А см}^2 \text{ мин})$			
	Ir	Mo	Ti	Cr
0	3.20	1.53	0.42	1.4
0.25	2.89	–	0.03	–
0.5	2.58	–	0.03	–
0.75	2.01	0.21	0.03	–

Таблица 4. Расчет удельного содержания компонентов каталитической композиции Ir–Mo–Cr

Компонент	Mo	Ir	Cr	Ir–Mo–Cr
A	0.6	0.2	0.2	1
$V, \text{мкг}/(\text{А см}^2 \text{ мин})$	1.53	3.2	1.4	6.13
V_i/V_Σ	0.25	0.52	0.23	1
$\alpha(V_i/V_\Sigma)$	0.15	0.104	0.046	0.3
$\alpha(V_i/V_\Sigma)$	0.5	0.34	0.16	1
$m_s, \text{мг}/\text{см}^2$	0.16	0.109	0.051	0.321

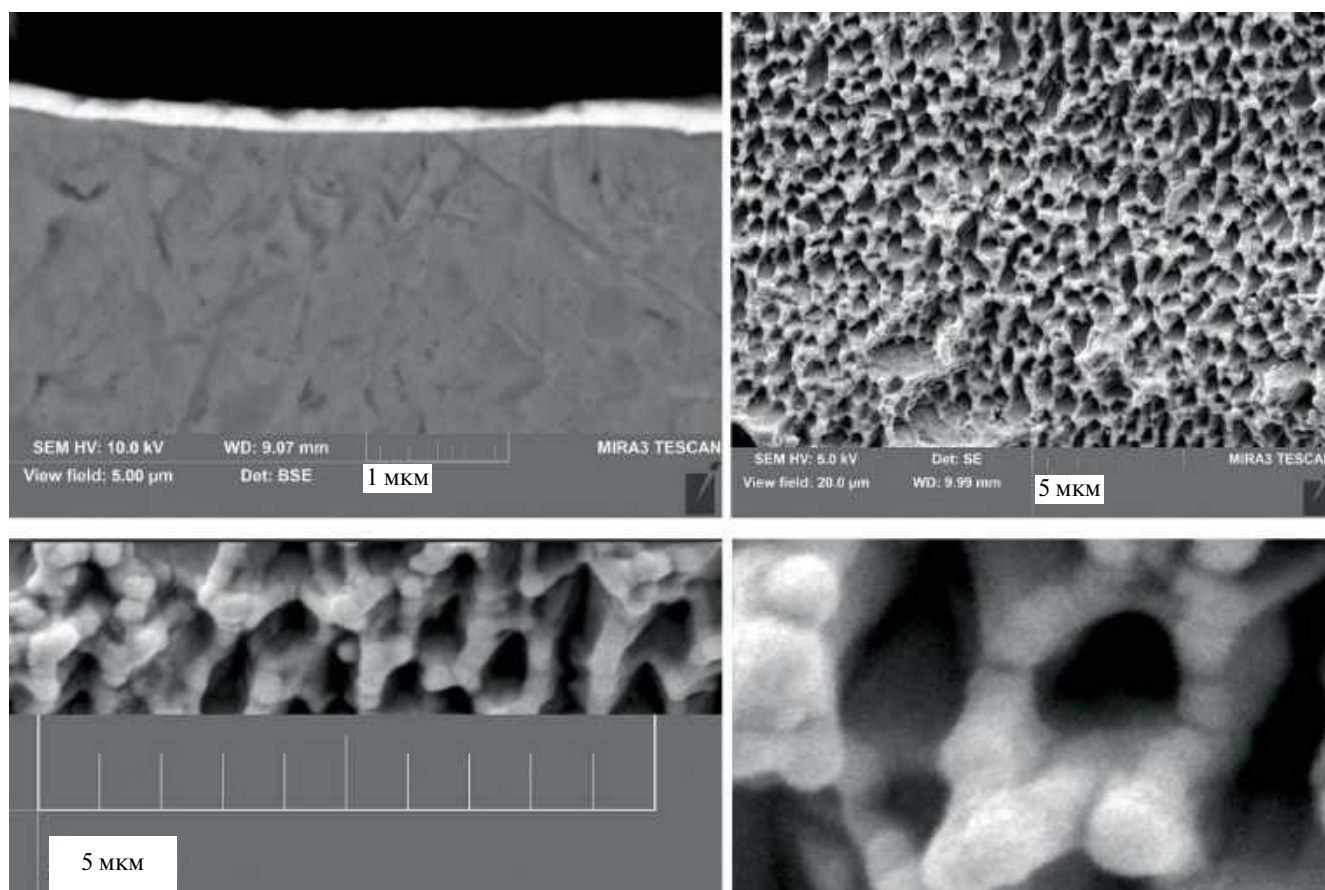
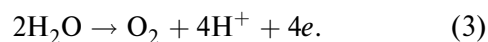
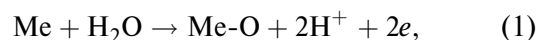


Рис. 6. Увеличенные изображения каталитической композиции Ir–Mo–Cr на титановой подложке $T_{\text{то}} = 500^\circ\text{C}$ анода ($m_s = 0.321 \text{ мг/см}^2$) 25% O_2 в плазме Ar.

При магнетронном нанесении катализатор формируется на поверхности носителя за счет конденсации потоков атомного пара, образующегося за счет распыления композитной мишени в среде плазмообразующего и реакционного газа. Однако трудно заранее знать, как будут изменены электронные и химические свойства конкретной биметаллической поверхности по сравнению с исходными металлами. Могут образовываться гетероатомные связи, что приводит к модификации его электронной структура за счет эффекта Лиганда. Кроме того, геометрия биметаллической структуры обычно отличается от геометрии исходных металлов, например, изменяется средняя длина связей металл-металл, что приводит к эффекту деформации, который, как известно, изменяет электронную структуру металла за счет изменения перекрытия орбиталей [24]. В любом случае каталитическую активность трудно спрогнозировать. В связи с этим электрохимические методы определения каталитической активности композитного катализатора, синтезированной

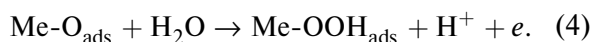
на титановом носителе в магнетроне, дают прямой ответ об эффективности такого подхода к созданию катализатора.

Механизм выделения кислорода на аноде до сих пор не изучен досконально и имеет ряд предполагаемых механизмов. В одном из механизмов кислородной реакции рассматривается образование поверхностных окислов, гидроокисей или оксигидратов с металлом электрода, т. е. образование хемосорбированных кислородных слоев при анодных потенциалах. В общем виде процесс можно описать уравнениями:



Имеющихся экспериментальных данных оказалось недостаточно для того, чтобы сделать выбор между указанными выше механизмами кислородной реакции.

В более поздних исследованиях было высказано предположение, что стадией, определяющей скорость РВК, является формирование частиц гидропероксидного типа (ООН) на металлических поверхностях, которые частично окислены и способствуют процессу депротонирования, показанному в уравнении (3).



На кинетику реакции сильно влияют морфология поверхности и материал катализатора. В некоторых исследованиях предполагалось, что Me является активным центром, связанным с топологическим дефектом на пленке, и коррелирует сильную связь Me–ОН с растрескавшейся оксидной пленкой, которая позволяет большому количеству протонов проникать в объем катализатора вдоль дефектов [24]. То есть реакция в основном происходит на дефектах поверхности или активных центрах, поэтому скорость реакции будет зависеть от количества таких доступных центров на поверхности электрода. О количестве таких доступных центров могут говорить адсорбционные токи в анодной области потенциалов ЦВА (рис. 1 и рис. 3). Как видно, изученные каталитические покрытия Ir–Mo–Cr имели удельное содержание 0.321 мг/см² и толщину около 300 нм. Можно видеть, что формируется пористое покрытие, которое определяет высокую поверхностную и объемную концентрацию каталитических центров реакции выделения кислорода (рис. 5). При этом содержание самого дорогостоящего компонента — иридия, исходя из индивидуальных коэффициентов распыления компонентов и площади в торообразной зоне распыления, можно оценить в 0.1 мг/см². Таким образом, даже при такой малой закладке иридия электрод проявляет высокую активность, которая должна быть подтверждена испытаниями в электролизной ячейке. Для этого необходимо сформировать более толстое покрытие на фронтальной поверхности пористого титанового электрода.

При анализе ЦВА-образцов с разными режимами термообработки при различных температурах раствора электролита можно выделить три наиболее интересных для дальнейших исследований образца: образец без ТО, при ТО 250°C

и 500°C. Эти образцы показали максимальное значение плотности тока в зоне адсорбции кислорода, а значит, что предположительно они будут иметь максимальную электрохимически активную поверхность. Однако активность катализатора определяет не только наклон b прямолинейного участка уравнения Тафеля $E - \lg i$, но и максимальные токи на этом участке (в нашем случае это плотность тока при $E = 1.55$ В (ОВЭ)). Такие токи характеризуют вторую стадию РВК — депротонизации поверхности, которая определяется составом и структурой каталитического покрытия.

Анодные вольтамперограммы при температуре термостатирования 50°C показали, что активность всех образцов повышается, однако можно выделить образец с ТО 500°C, скорость РВК, на котором оказалась наибольшей. Этот же образец имел и высокие адсорбционные токи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты разработки и исследования катализаторов анода электролизеров разложения воды с протонообменной мембраной. Для нанесения каталитических слоев на титановый носитель использован магнетронный метод распыления композитных мишеней в вакууме. В качестве основного катализатора использовался иридий и рутений, а в качестве функциональных добавок молибден, хром, титан. Изучены электрохимические и структурные характеристики каталитических покрытий. Методами вольт-амперометрии получены циклические вольт-амперные и анодные характеристики каталитических композиций, в том числе при различных температурах последующей термообработки на воздухе, а также различных температурах измерений. Определены тафелевские наклоны вольт-амперных характеристик композитных анодов, а также анодные токи РВК при потенциале 1.55 В (ОВЭ). Показано, что минимальные наклоны получены для каталитической композиции Ir–Ru–Mo–Ti ($b = 40\text{--}63$ мВ/дек), а максимальные токи для каталитической композиции Ir–Mo–Cr ($i = 100\text{--}110$ мА/см² при $E = 1.55$ В (ОВЭ)). Показано, что величина адсорбционных токов ЦВА в анодной области потенциалов коррелирует с коэффициентом b уравнения Тафеля $E - \lg i$ и определяет количество каталитических центров для стадии депротонизации РВК. Однако активность катализатора в РВК определяется не только количеством

таких центров, а в основном функциональными особенностями самого катализатора, т.е. составом катализатора и условиями его получения (в том числе температурой последующей термообработки катализатора на воздухе). Более высокую активность в РВК имеют каталитические композиции на основе иридия с добавками молибдена, а также хрома. Структурные исследования показали, что при магнетронном распылении композитных мишеней даже при небольших закладках катализатора формируются дисперсные структуры, которые на реальных пористых титановых анодах должны формироваться на фронтальной поверхности с большим содержанием катализатора.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам МГУ имени М. В. Ломоносова за проведение структурных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящее исследование не получило внешнего финансирования.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Автор С.И. Нефедкин проводил теоретические расчеты, планировал эксперимент и обрабатывал полученные результаты, написал текст; авторы А.В. Рябухин, В.Е. Елецких, Р.Г. Болдин проводили электрохимические исследования, участвовали в нанесении магнетронных покрытий; авторы М.А. Климова, В.Д. Михневич обрабатывали результаты экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нефедкин, С.И. *Автономные энергетические установки и системы*. М.: Изд. МЭИ, 2018. 220 с. ISBN 978-5-7046-1847-8
2. Кулешов, Н.В., Попов, С.К., Захаров, С.В., Нефедкин, С.И., Кулешов, В.Н., Петин, С.Н., Роголев, А.Н., Фатеев, В.Н. *Водородная энергетика: Учебник*. М.: Изд. МЭИ, 2021. – 546 с. ISBN 978-5-7046-2438-7
3. <https://newatlas.com/energy/worlds-largest-offshore-wind-farm-hornsea-first-power/>.

4. Park, S., Shao, Y., Liu, J., and Wang, Y., Oxygen electrocatalysts for water electrolyzers and reversible fuel cells: status and perspective, *Energy Environ. Sci.*, 2012, vol. 5, p. 9331.
5. Carmo, M., Fritz, D.L., Mergel, J., and Stolten, D., A Comprehensive Review on PEM Water Electrolysis, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2013, vol. 38, p. 4901.
6. Kadakia, K., Datta, M.K., Velikokhatnyi, O.I., Jampani, P., Park, S.K., Saha, P., Poston, J.A., Manivannan, A., and Kumta, P.N., Novel (Ir,Sn,Nb)O₂ anode electrocatalysts with reduced noble metal content for PEM based water electrolysis, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, p. 3001.
7. Kadakia, K., Datta, M.K., Velikokhatnyi, O.I., Jampani, P.H., and Kumta, P.N., Fluorine doped (Ir,Sn,Nb)O₂ anode electro-catalyst for oxygen evolution via PEM based water electrolysis, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2014, vol. 39, p. 664.
8. Петрий, О.А. Электросинтез наноструктур и наноматериалов. *Успехи химии*. 2015. Т. 84. С. 159.
9. Yagi, M., Tomita, E., and Kuwabara, T., Remarkably high activity of electrodeposited IrO₂ film for electrocatalytic water oxidation, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, vol. 579, p. 83.
10. El Sawy, E.N. and Birss, V.I., Nano-porous iridium and iridium oxide thin films formed by high efficiency electrodeposition, *J. Mater. Chem.*, 2009, vol. 19, p. 8244.
11. Xu, J., Liu, G., Li, J., and Wang, X., The electrocatalytic properties of an IrO₂/SnO₂ catalyst using SnO₂ as a support and an assisting reagent for the oxygen evolution reaction, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 59, p. 105.
12. Mayousse, E., Maillard, F., Fouda-Onana, F., Sicardy, O., and Guillet, N., Synthesis and characterization of electrocatalysts for the oxygen evolution in PEM water electrolysis, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2011, vol. 36 (17), p. 10474.
13. Wu, X., Tayal, J., Basu, S., and Scott, K., Nano-crystalline Ru_xSn_{1-x}O₂ powder catalysts for oxygen evolution reaction in proton exchange membrane water electrolyzers, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2011, vol. 36, p. 14796.
14. De Pauli, C.P. and Trasatti, S., Electrochemical surface characterization of IrO₂+SnO₂ mixed oxide electrocatalysts, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, vol. 396, p. 161.
15. De Pauli, C.P. and Trasatti, S., Composite materials for electrocatalysis of O₂ evolution: IrO₂+SnO₂ in acid solution, *J. Electroanal. Chem.*, 2002, vol. 538–539, p. 145.
16. Fierro, S., Kapałka, A., and Comninellis, C., Electrochemical comparison between IrO₂ prepared by thermal treatment of iridium metal and IrO₂ prepared by thermal decomposition of H₂IrCl₆ solution, *Electrochem. Commun.*, 2010, vol. 12, p. 172.
17. Murakami, Y., Tsuchiya, S., Yahikozawa, K., and Takasu, Y., Preparation of ultrafine IrO₂-Ta₂O₅

- binary oxide particles by a sol-gel process, *Electrochim. Acta*, 1994, vol. 39, p. 651.
18. Marshall, A., Børresen, B., Hagen, G., Tsypkin, M., and Tunold, R., Electrochemical characterisation of $\text{Ir}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ powders as oxygen evolution electrocatalysts, *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 51, p. 3161.
 19. Marshall, A.T., Sunde, S., Tsypkin, M., and Tunold, R., Performance of a PEM water electrolysis cell using $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{Ta}_z\text{O}_2$ electrocatalysts for the oxygen evolution electrode, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2007, vol. 32, p. 2320.
 20. Song, S., Zhang, H., Ma, X., Shao, Z., Baker, R.T., and Yi, B., Electrochemical investigation of electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in PEM water electrolyzers, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2008, vol. 33, p. 4955.
 21. Tolstoy, V.P., Kaneva, M.V., Lobinsky, A.A., and Koroleva, A.V., Direct successive ionic layer deposition of nanoscale iridium and tin oxide on titanium surface for electrocatalytic application in oxygen evolution reaction during water electrolysis in acidic medium, *J. Alloys and Compounds*, 2020, vol. 834, p. 155205.
 22. Нефедкин, С.И., Климова, М.А., Рябухин, А.В., Чижов, А.В., Левин, И.И. Каталитические композиции, полученные в магнетроне из композитных мишеней для электродов топливных элементов и электролизеров с протонообменной мембраной. *Российские нанотехнологии*. 2021. Т. 16. № 4. С. 126.
 23. Нефедкин, С.И., Климова, М.А., Коломейцева, Е.А., Клочнев, М.К., Левин, Э.Е., Петрий, О.А. Дисперсные катализаторы на основе Pt и Ir, синтезированные в магнетроне, для электролизеров воды с твердым полимерным электролитом. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 321. <https://doi.org/10.7868/S04248570170301122>
 24. Sudipta, De, Zhang, Jiaguang, Luque, Rafael, and Yan, Ning, Ni-based bimetallic heterogeneous catalysts for energy and environmental applications, *Energy Environ. Sci.*, 2016, vol. 9, p. 3314

УДК 544.3.01+546.05

ИЗУЧЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА ИЗ СЛОЖНОГО ОКСИДА $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ В КВАЗИРАВНОВЕСНОМ РЕЖИМЕ¹

© 2024 г. Е. С. Тропин^{a, *}, М. П. Попов^{a, **}, Р. Д. Гуськов^a, А. П. Немудрый^a

^aИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

*e-mail: evg2306@mail.ru

**e-mail: popov@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 15.11.2022 г.

После доработки 24.07.2023 г.

Принята к публикации 28.09.2023 г.

Методом квазиравновесного выделения кислорода получена непрерывная фазовая диаграмма δ ($p\text{O}_2$, T) нестехиометрического оксида $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ со слоистой перовскитоподобной структурой Раддлсдена-Поппера. Определены термодинамические параметры как функции нестехиометрии оксида δ . Проведен расчет в рамках моделей локализованного электрона и свободного электрона, которые применяются для описания дефектной структуры ферритов и кобальтитов соответственно. Показано, что особенности фазовой диаграммы могут быть связаны с плотностью электронных состояний вблизи уровня Ферми электронов.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, квазиравновесное выделение кислорода, нестехиометрический перовскит, термодинамический параметр, плотность электронных состояний

DOI: 10.31857/S0424857024030081, EDN: RBHDMK

INVESTIGATION OF HIGH-TEMPERATURE OXYGEN RELEASE FROM $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ OXIDE IN QUASI-EQUILIBRIUM MODE

© 2024 E. S. Tropin^{a, *}, M. P. Popov^{a, **}, R. D. Guskov^a, A. P. Nemudry^a

^a Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of Siberian Branch
of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk

*e-mail: evg2306@mail.ru

**e-mail: popov@solid.nsc.ru

Received on November 15, 2022

Revised on July 24, 2023

Accepted on September 28, 2023

A continuous phase diagram δ ($p\text{O}_2$, T) of a nonstoichiometric oxide $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ with a layered perovskite-related Ruddlesden-Popper structure was obtained by the method of quasi-equilibrium oxygen release. The thermodynamic parameters are determined as functions of oxide nonstoichiometry δ . The calculation was carried out within the framework of the models of a localized electron and a free electron, which are used to describe the defect structure of ferrites and cobaltites, respectively. It is shown that the features of the phase diagram can be related to the density of electronic states near the Fermi level of electrons.

Keywords: phase diagram, quasi-equilibrium oxygen evolution, nonstoichiometric perovskites, thermodynamic parameters, density of electronic states

¹ Публикуется по материалам IX Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Черноголовка, 2022.

ВВЕДЕНИЕ

Нестехиометрические оксиды со смешанной ион-электронной проводимостью (СИЭП) являются привлекательной альтернативой дорогостоящей платине в высокотемпературных топливных элементах. Одним из ярких представителей СИЭП оксидов является нестехиометрический оксид $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (LNO), обладающий высокой ион-электронной проводимостью и высокой каталитической активностью в реакциях кислородного обмена [1–3]. Поскольку СИЭП оксиды используют в высокотемпературной области при различных значениях парциального давления кислорода, стехиометрия оксида δ может изменяться в широких пределах, оказывая влияние на кристаллическую/электронную структуру оксида и его магнитные свойства [4], что, в свою очередь, влияет на каталитические и транспортные свойства оксида. В этой связи особый интерес представляет связь между электронной структурой и термодинамическими характеристиками оксида. В работе [5] было показано, что описание термодинамики дефектов в никельсодержащих оксидах является нетривиальной задачей: примененные в работе две различные по сути модели блуждающего и локализованного электрона демонстрировали совпадающие результаты. В настоящее время проблема еще не решена, что на наш взгляд связано с недостаточной детализацией фазовых диаграмм LNO. Метод квазиравновесного выделения кислорода (КРВК) позволяет получить равновесные данные в виде непрерывных изотерм [6–9], что позволит детализировать фазовую диаграмму LNO и пролить свет на его дефектную структуру.

Таким образом, в качестве объекта исследования выбран оксид со смешанной проводимостью состава $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Для изучения дефектной структуры оксида методом КРВК была получена детальная непрерывная равновесная фазовая диаграмма вида $4+\delta - \ln p\text{O}_2 - T$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов

Никелит лантана $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ был синтезирован цитратно-нитратным методом из оксидов лантана и никеля. Для удаления адсорбированной воды оксид лантана (марка “ЛаО-Д”) предварительно прокачивали при температуре 1100°C в течение 5 ч, а оксид никеля (марка “ос. ч.”) сушили при температуре 120°C в течение 3 ч.

Навески оксидов, взятые в стехиометрических соотношениях, растворяли в разбавленной азотной кислоте при нагревании. После этого к полученному раствору по каплям добавляли раствор лимонной кислоты. Молярное соотношение лимонной кислоты и суммы катионов лантана и никеля составляло 1 : 1. После добавления лимонной кислоты раствор выдерживали на плитке при температуре 75°C при перемешивании в течение 4 ч. Затем раствор переливали в фарфоровую выпарительную чашу и упаривали влагу до получения черного-коричневого порошка. Этот порошок далее прокачивали при температуре 950°C в течение 2 ч. Далее полученный порошок перетирали в агатовой ступке в среде этилового спирта и снова прокачивали при температуре 1150°C в течение 3 ч.

Для определения фазовой равновесной диаграммы использовали порошок LNO с узким распределением по размерам частиц 56–63 мкм, полученные разделением на ситах.

Аттестация образцов

Для определения фазового состава и исследования структуры нестехиометрического перовскитоподобного оксида LNO использовали метод рентгеновской дифракции. Съемку проводили на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия), используя энергодисперсионный детектор Sol-X и высокоскоростной детектор Lynx Eye.

Термогравиметрические измерения проводили на приборе STA 419 (Netzsch, Германия) в динамическом режиме в $p\text{O}_2 = 0.1$ атм при нагревании до 850°C со скоростью $5^\circ/\text{мин}$. В наших исследованиях метод термогравиметрии (ТГ) позволял определять равновесное содержание кислорода при заданном $p\text{O}_2$ и при различных температурах, которые использовали как реперные точки для построения фазовой равновесной диаграммы состояния LNO.

Детальные фазовые диаграммы

Для определения зависимости кислородной нестехиометрии от парциального давления кислорода при различных температурах использовали метод КРВК, схема установки приведена на рис. 1.

Исследования проводили при следующих условиях: образцы выдерживали при заданной температуре и парциальном давлении кислорода

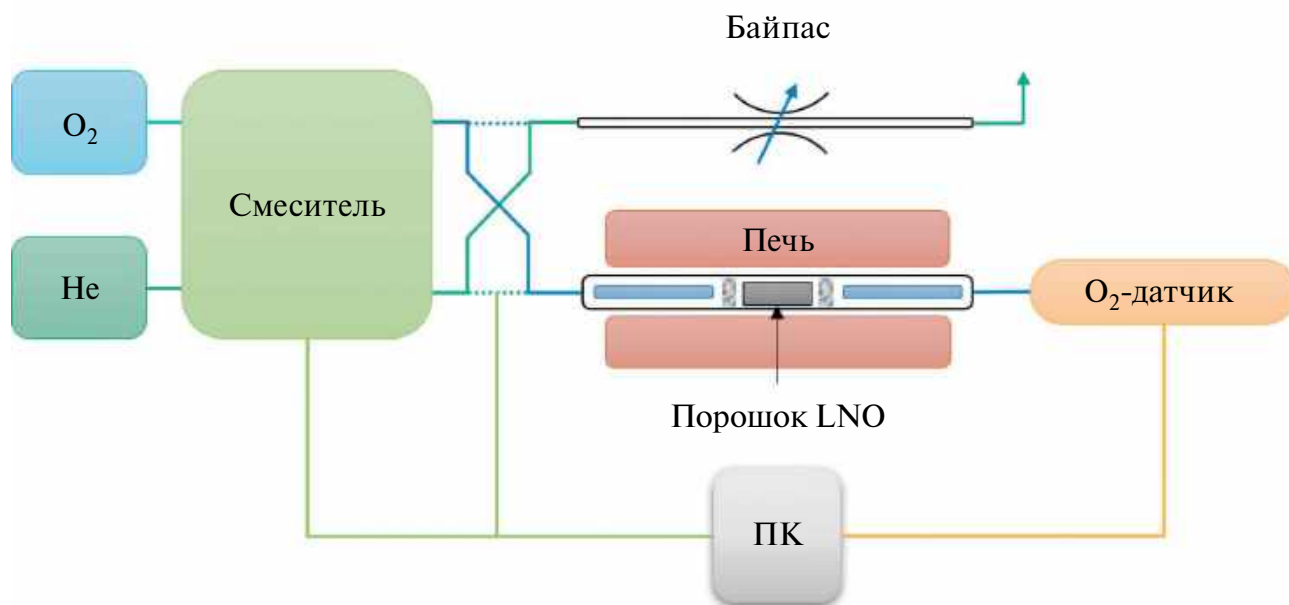


Рис. 1. Установка для измерения кислородного обмена в СИЭП-оксидах.

$p\text{O}_2 = 0.20$ атм (смесь O_2/He) в потоке с суммарным расходом (приведенным к нормальным условиям) 10–50 мл/мин в течение 1 ч, после чего газ на входе в реактор заменяли на чистый гелий ($p\text{O}_2 = 10^{-5}$ атм) с тем же объемным расходом. Экспериментальный реактор представлял собой кварцевую трубку внутренним диаметром 4 мм, в которую помещали порошковый образец (~1 г) в виде колонки длиной ~30 мм. Образец фиксировали в центре трубки с помощью кварцевой ваты. Свободный объем трубки был заполнен кварцевыми вставками для уменьшения объема реактора и постоянной времени установки. Подготовленный реактор помещали в трубчатую печь, измерительную термопару закрепляли снаружи реактора непосредственно вблизи от образца, температуру печи поддерживали постоянной с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$ регулятором “Термодат”. Газовые потоки формировали при помощи смесителя газов УФПГС-4 (ООО “Соло”, Новосибирск) с калибровкой потоков при помощи расходомера Метка (ООО “Неосиб”, Новосибирск). Относительная погрешность регулирования потоков после калибровки составляла не более 0.5%.

Парциальное давление кислорода $p\text{O}_2$ на выходе из реактора определяли с помощью кислородного датчика на основе стабилизированного иттрием оксида циркония согласно уравнению Нернста:

$$\ln \frac{p\text{O}_2}{p_{\text{ref}}} = -\frac{4F}{RT}(E - E_t), \quad (1)$$

где p_{ref} – парциальное давление кислорода на воздухе, E , E_t – напряжение с датчика и термоЭДС-датчика соответственно; T – температура датчика кислорода, R – газовая постоянная, F – постоянная Фарадея. Температуру циркониевого датчика поддерживали с помощью терморегулятора при 650°C .

Объемную скорость выделения кислорода из порошка LNO в потоке гелия определяли по формуле сложения газовых потоков:

$$\frac{p\text{O}_2}{p_0} = \frac{F_{\text{O}_2}}{F_{\text{O}_2} + F_{\text{He}}}, \quad (2)$$

где F_{He} – расход гелия в мл/мин, F_{O_2} – поток кислорода из образца в мл/мин, $p\text{O}_2$ – парциальное давление кислорода в атм, p_0 – абсолютное давление газовой смеси (1 атм).

Из (2) поток кислорода F_{O_2} на выходе из реактора определяли из выражения:

$$F_{\text{O}_2} = \frac{p\text{O}_2}{p_0} \cdot F_{\text{He}} \left/ \left(1 - \frac{p\text{O}_2}{p_0} \right) \right. \quad (3)$$

Модель выделения кислорода в проточном реакторе

Предполагая идеальное перемешивание газа в небольшой области вокруг образца ($V_{\text{эф}}$), скорость изменения парциального давления

$$V_{\text{эф}} \frac{p}{RT} \frac{dp_{\text{O}_2}/p}{dt} = J_{\text{вх}} p_{\text{O}_{2\text{вх}}}/p - J_{\text{вых}} p_{\text{O}_2}/p + \frac{dQ}{dt}, \quad (4)$$

где p – абсолютное давление равное 1 атм.

Разница между $J_{\text{вх}}$ и $J_{\text{вых}}$ связана с количеством выделяемого кислорода из оксида:

$$J_{\text{вых}} = J_{\text{вх}} + \frac{dQ}{dt}, \quad (5)$$

а количество кислорода, в свою очередь, равно:

$$\delta(t) = \delta(0) + \frac{2}{W} \left\{ J_{\text{вх}} \int_0^t \frac{p_{\text{O}_2}(t) - p_{\text{O}_{2\text{вх}}}(t)}{p - p_{\text{O}_2}(t)} dt - \frac{V_{\text{эф}} p}{RT} \ln \frac{p - p_{\text{O}_2}(t)}{p - p_{\text{O}_2}(0)} \right\}. \quad (7)$$

При известных параметрах $J_{\text{вх}}$, $p_{\text{O}_{2\text{вх}}}$, которые задаются в ходе эксперимента, и эффективного объема реактора $V_{\text{эф}}$, который определяется конструкцией реактора, становится возможным определение непрерывной зависимости кислородной нестехиометрии от температуры и парциального давления кислорода. Таким образом, измеряя зависимость $p_{\text{O}_2} - t$ в квазиравновесных условиях

кислорода на выходе из реактора (p_{O_2}) может быть описана в виде баланса масс между входящим потоком кислорода ($J_{\text{вх}}$), выходящим потоком кислорода ($J_{\text{вых}}$) и скоростью выделяющегося кислорода из образца (dQ/dt):

$$Q(t) = W \frac{\delta(t) - \delta(0)}{2}, \quad (6)$$

где W – количество молей образца в реакторе.

Как показано в работе [6], решением системы уравнений (4), (5) и (6) для кислородной нестехиометрии как функции от времени будет

при $T = \text{const}$ можно для каждого давления p_{O_2} рассчитать кислородную стехиометрию образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ

Согласно результатам РФА, синтезированный образец LNO при комнатной температуре

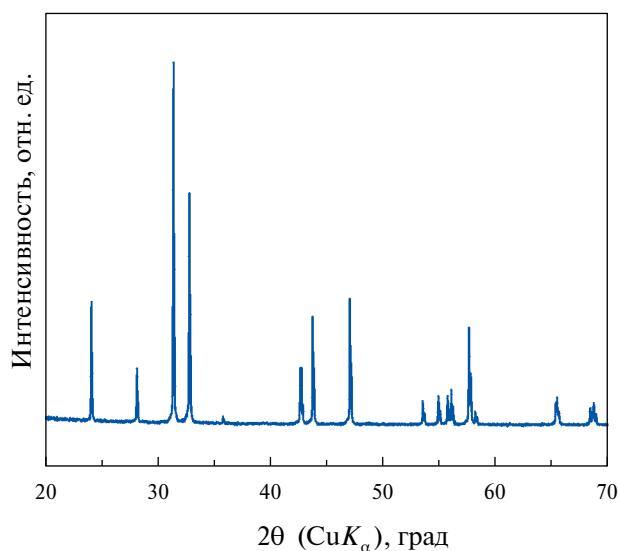


Рис. 2. Рентгенограмма медленно охлажденного на воздухе образца LNO.

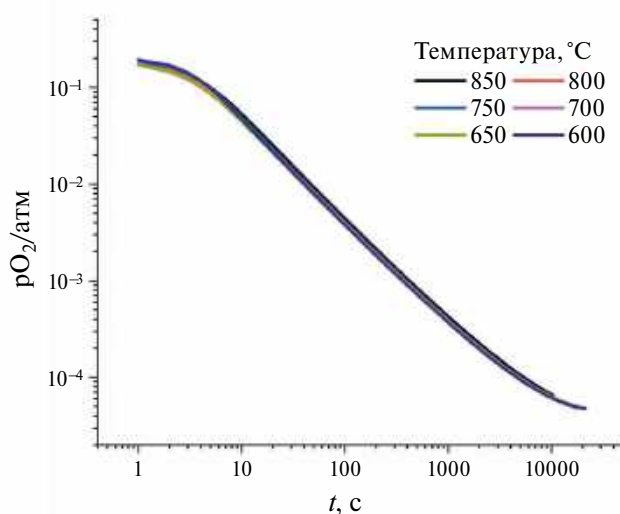


Рис. 3. Исходные экспериментальные данные выделения кислорода из LNO.

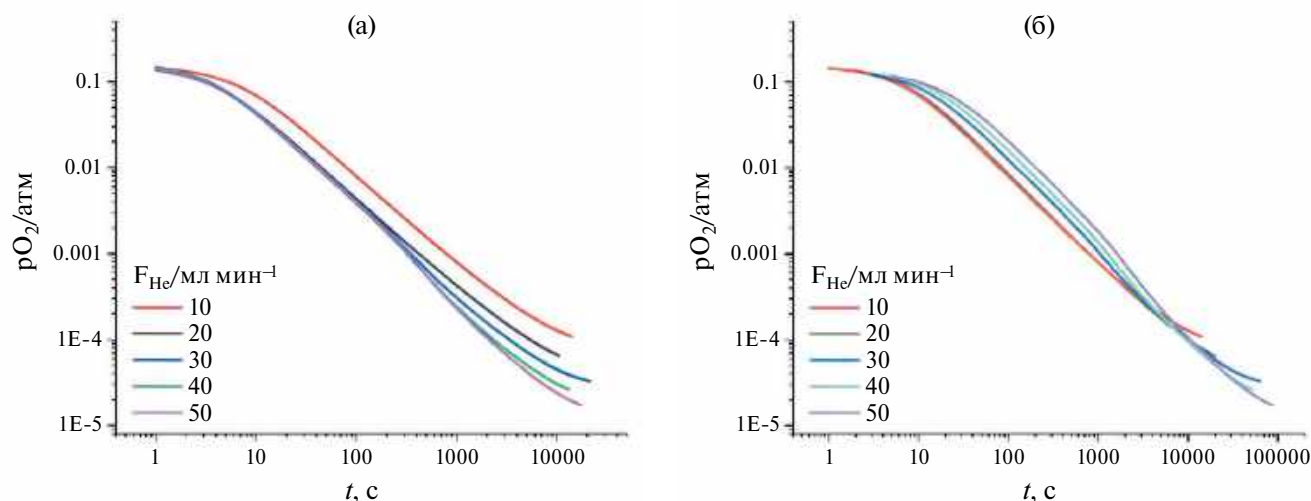


Рис. 4. Зависимость pO_2 от времени для температуры 850°C при различных скоростях потока гелия (а) и ее аффинное преобразование (б).

обладает структурой Раддлсдена-Поппера, что совпадает с литературными данными [3, 5]. На рентгенограмме $La_2NiO_{4+\delta}$ (рис. 2) не обнаружено рефлексов, относящихся к примесным фазам. Кристаллическая решетка никелита лантана имеет тетрагональную сингонию, пространственная группа $I4/mmm$.

Фазовая диаграмма

Ранее [6] было установлено, что критерием квазиравновесного выделения кислорода из образца является аффинное преобразование кривых $pO_2 - t$ при нормировании времени на скорость потока газа-носителя. Таким образом, для получения непрерывной равновесной фазовой диаграммы $\delta - pO_2 - T$ были проведены эксперименты по десорбции кислорода в изотермическом режиме на порошках LNO. На рис. 3 приведены исходные данные по зависимости парциального давления кислорода на выходе из реактора от времени, полученные при температурах от 600–850°C при скорости потока газа-носителя (F_{He}) 20 мл/мин.

Как видно из рис. 3, количество кислорода, выделяемого при десорбции, практически не изменяется в зависимости от температуры, что нетипично для железосодержащих перовскитов, но часто встречается в кобальтсодержащих оксидах.

Как видно из рис. 4, полученные данные допускают аффинное преобразование при нормировании времени на скорость расхода

гелия, и, следовательно, режим выделения кислорода из LNO при данных условиях (вплоть до $F_{He} = 20$ мл мин⁻¹) является квазиравновесным:

$$t^* = k \times t \times J_{He}, \quad (8)$$

где k – константа, обеспечивающая размерность t^* в секундах; t – время эксперимента; J_{He} – скорость потока гелия.

На рис. 5 приведены изотермы $4+\delta - \ln pO_2$ LNO для температур $T = 600-850^\circ\text{C}$

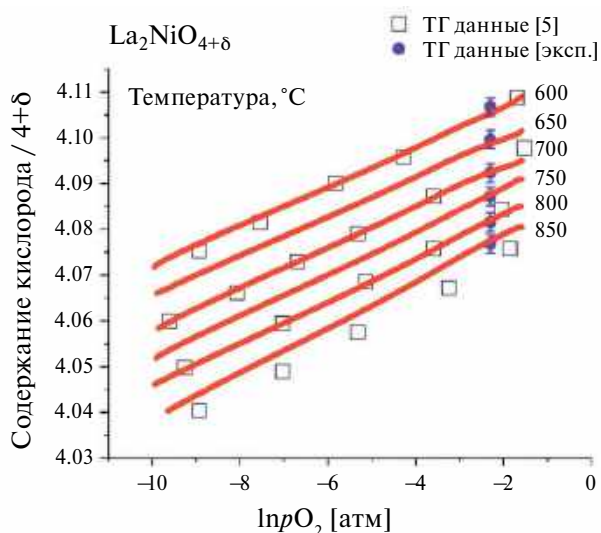


Рис. 5. Равновесная фазовая диаграмма $4+\delta - \ln pO_2 - T$ LNO ($T = 600-850^\circ\text{C}$) в сравнении с литературными данными [5].

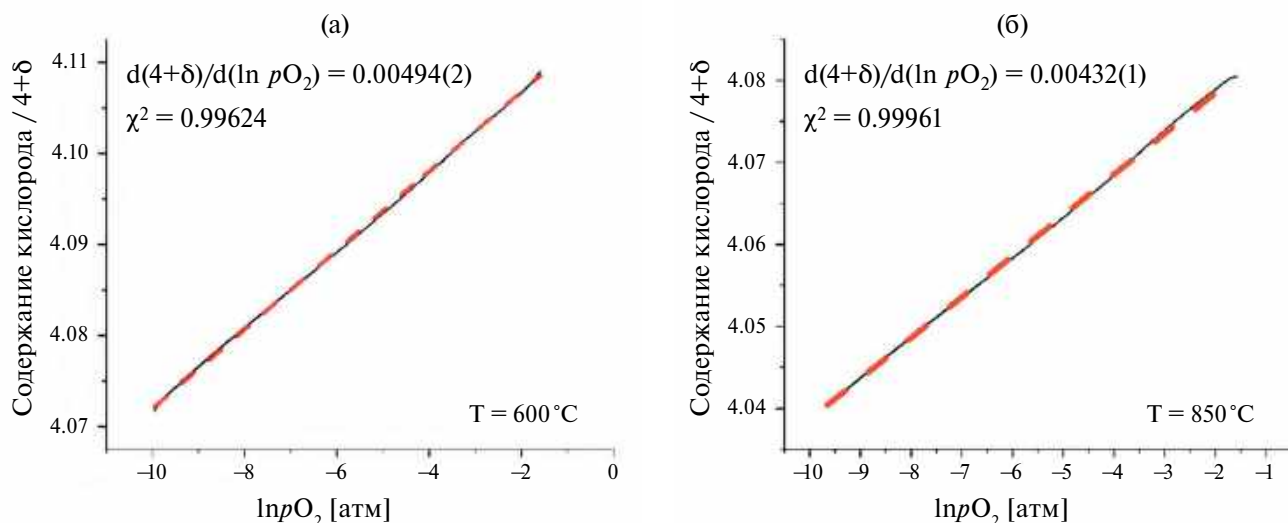


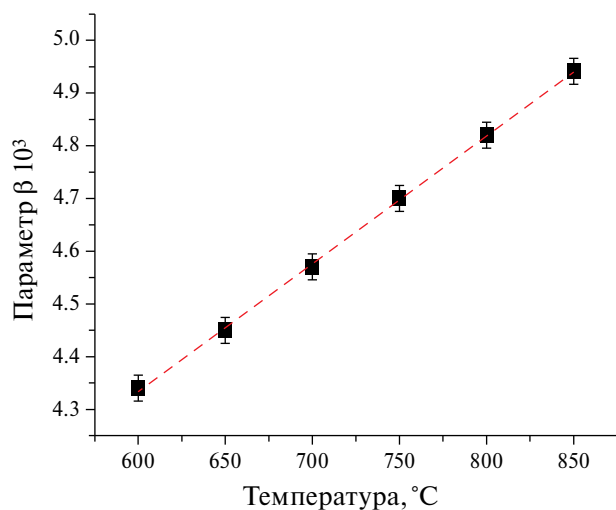
Рис. 6. Изотермы LNO при 600°C (а) и 850°C (б).

($F_{\text{He}} = 20$ мл/мин) с реперными точками, полученными методами ТГ, и сравнение с литературными данными [5]. Полученные результаты согласуются с литературными равновесными ТГ-данными.

Как можно видеть из рис. 6, содержание кислорода в никелате лантана $4+\delta$ зависит от парциального давления кислорода во всей исследованной области температур и давлений по логарифмическому закону, согласно уравнению (9).

$$\delta = \delta_0 - \beta \ln pO_2, \quad (9)$$

где δ_0 — содержание кислорода при $pO_2 = 1$ атм, β — параметр, линейно связывающий содержание

Рис. 7. Зависимость параметра β от температуры.

кислорода и равновесное парциальное давление кислорода над образцом.

На рис. 7 приведены результаты расчета параметра β для всех температур.

Необходимо отметить, что логарифмическая зависимость δ от pO_2 (уравнение (9)) характерна для кобальтсодержащих перовскитов, но не для ферритов.

В связи с этим становится ясно, почему применение стандартной для ферритов модели локализованного электрона не приводит к удовлетворительным результатам. Тем не менее, сходие с кобальтитами зависимости наталкивают на мысль о применении rigid-band model (RBM) [10–12], которая позволяет достаточно хорошо описать дефектную структуру кобальтсодержащих перовскитов. Подробный анализ термодинамических параметров LNO будет представлен в дальнейших работах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом КРВК получена непрерывная фазовая диаграмма $4+\delta - \ln pO_2$ в области температур 600–850°C и парциальных давлений кислорода $2 \cdot 10^{-1} - 10^{-4}$ атм для нестехиометрического оксида LNO. Показано, что изотермы $4+\delta - \ln pO_2$ имеют практически линейный вид в достаточно широком диапазоне температур и давлений, что характерно для кобальтсодержащих перовскитов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (Конкурс СП-2022).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adler, S.B., Chen, X.Y., and Wilson, J.R., Mechanisms and rate laws for oxygen exchange on mixed-conducting oxide surfaces, *J. Catal.*, 2007, vol. 245, p. 91.
2. Lankhorst, M.H.R., Bouwmeester, H.J.M., and Vervweij, H., High-temperature coulometric titration of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, *J. Solid State Chem.*, 1997, vol. 133, p. 555.
3. Ananyev, M.V., Tropin, E.S., Eremin, V.A., Farlenkov, A.S., Smirnov, A.S., Kolchugin, A.A., Porotnikova, N.M., Khodimchuk, A.V., Berenov, A.V., and Kurumchin, E.Kh, Oxygen isotope exchange in $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, vol. 18, p. 9102.
4. Petrov, A.N., Kononchuk, O.F., Andreev, A.V., Cherepanov, V.A., and Kofstad, P., Crystal structure, electric and magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, *J. Solid State Ionics*, 1995, vol. 80, p. 189.
5. Nakamura, T., Yashiro, K., Sato, K., and Mizusaki, J., Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, *J. Solid State Ionics*, 2009, vol. 180, p. 348.
6. Starkov, I., Bychkov, S., Matvienko, A., and Nemudry, A., A new technique from the research group of As featured in: Oxygen release technique as a method for the determination of “ $\delta - p\text{O}_2 - T$ ” diagrams for MIEC oxides, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, vol. 16, p. 5527.
7. Chizhik, S.A., Bychkov, S.F., Popov, M.P., and Nemudry, A.P., Brønsted-Evans-Polanyi relationship in oxygen exchange of non-stoichiometric oxides with gas phase, *Chem. Eng. J.*, 2019, vol. 371, p. 319.
8. Chizhik, S.A., Bychkov, S.F., Voloshin, B.V., Popov, M.P., and Nemudry, A.P., The Brønsted – Evans – Polanyi relationship in oxygen exchange of fuel cell cathode material $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ with the gas phase, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, vol. 23, p. 1072.
9. Chizhik, S.A., Kovalev, I.V., Popov, M.P., Bychkov, S.F., and Nemudry, A.P., Study of the isobaric and isostoichiometric kinetic parameters of oxygen exchange reaction of $\text{SrFe}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ MIEC perovskite, *Chem. Eng. J.*, 2021, vol. 445, p. 136724.
10. Lankhorst, M.H.R., Bouwmeester, H.J.M., and Vervweij, H., Chemical diffusion and oxygen exchange of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$, *J. Ceram. Soc.*, 1997, vol. 80, p. 2175.
11. Lankhorst, M.H.R. and Elshof, J.E., The Significance of Gas-Phase Mass Transport in Assessment of kchem and Dchem, *J. Solid State Chem.*, 1997, vol. 130, p. 302.
12. Bychkov, S.F., Sokolov, A.G., Popov, M.P., and Nemudry, A.P., Relation between oxygen stoichiometry and thermodynamic properties and electronic structure of nonstoichiometric perovskite $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, vol. 18, p. 29543.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАЛЬЦИЙ-БОРОСИЛИКАТНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ В КАЧЕСТВЕ ГЕРМЕТИКА ТОТЭ¹

© 2024 г. А. О. Жигачев^{a, *}, С. И. Бредихин^a, Е. А. Агаркова^{a, **}, Д. В. Матвеев^a

^aИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, Россия

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

**e-mail: stepanova.ea@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 23.09.2022 г.

После доработки 29.08.2023 г.

Принята к публикации 28.09.2023 г.

В статье изучена возможность применения кальций-боросиликатной стеклокерамики с большим содержанием оксида бора в качестве герметика для твердооксидных топливных элементов. Материал состава 33 мол. % CaO, 21 мол. % B₂O₃, 46 мол. % SiO₂ был рассмотрен как альтернатива существующим стекло- и стеклокерамическим герметикам на основе алюмосиликатов кальция и бария, которые имеют ограниченную адгезию к материалу биполярных пластин в твердооксидных топливных элементах. Проведенное исследование показало, что герметик указанного состава имеет температура размягчения около 920–930°C, что позволяет использовать его для заклейки батарей топливных элементов при температуре 925°C. Использование относительно невысокой температуры заклейки позволит избежать перегрева элемента при заклеике и предотвратит связанную с этим деградацию служебных характеристик. Исследованный герметик показал отличную адгезию к поверхности стали Crofer 22 APU, используемой в качестве материала биполярных пластин. Кроме того, полученный герметик был термомеханически совместим со сталью Crofer 22 APU и с электролитом на основе ZrO₂.

Ключевые слова: ТОТЭ, стеклокерамика, кристаллизация, герметизация

DOI: 10.31857/S0424857024030099, **EDN:** RBVBPU

CALCIUM-BOROSILICATE GLASS-CERAMIC AS A SEALANT FOR SOFC

© 2024 A. O. Zhigachev^{a, *}, S. I. Bredikhin^a, E. A. Agarkova^{a, **}, D. V. Matveev^a

^aISSP RAS, Chernogolovka, Russia

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

**e-mail: stepanova.ea@issp.ac.ru

Received on September 23, 2022

Revised on August 29, 2023

Accepted on September 28, 2023

The paper reports study of the applicability of calcium-borosilicate glass-ceramics with high boron oxide content as a sealant for solid oxide fuel cells. Chemical composition of the studied materials was 33 mol% CaO, 21 mol% B₂O₃, 46 mol% SiO₂. The material was studied as an alternative to existing sealants on the base of calcium and barium aluminosilicates, because of the limited adhesion of the latter to steel interconnects in fuel cells. The study has shown that the studied sealant has a softening point of about 920–930°C, which allows one to use for sealing of fuel cells at 925°C. Use of relatively low sealing temperature allows one to avoid overheating of the cell during sealing and to avoid accompanying degradation of the service properties. The studied sealant has demonstrated excellent adhesion to surface of interconnect materials (Crofer 22 APU steel). Furthermore, the studied sealant was found to be thermomechanically compatible with Crofer 22 APU steel and ZrO₂-based electrolytes.

Keywords: SOFC, glass-ceramic, crystallization, sealing

¹ Публикуется по материалам IX Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Черноголовка, 2022.

ВВЕДЕНИЕ

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) — перспективные электрохимические устройства, преобразующие химическую энергию водорода и углеводородного топлива в электрическую. Процесс преобразования энергии происходит напрямую через электрохимические реакции, минуя стадию сгорания топлива. Совместимость ТОТЭ с углеводородным топливом вместе с высокой эффективностью и практически бесшумной работой делает их привлекательными для промышленной генерации энергии [1].

ТОТЭ совместимы с углеводородным топливом благодаря их высокой рабочей температуре, так большинство коммерческих ТОТЭ имеют рабочую температуру 800–1000°C. Стоит отметить, что в последние двадцать лет проводятся активные работы по созданию ТОТЭ, работающих при средних (600–800°C) и низких температурах (500–600°C) [2, 3], хотя такие установки еще не вышли на уровень промышленного использования. К сожалению, у высокой рабочей температуры имеются и недостатки. Из-за нее возникают дополнительные требования к термомеханической и химической совместимости материалов ТОТЭ, в том числе это осложняет выбор герметизирующего материала.

Герметик в ТОТЭ разделяет топливный и воздушный потоки, изолирует внутренние газовые потоки от окружающей среды и обеспечивает механическую целостность батареи [1]. В качестве герметиков в ТОТЭ используют стекла и стеклокерамики, причем выбор герметика для ТОТЭ — непростая задача, поскольку они должны отвечать целому ряду требований. Первое требование — герметик должен быть термомеханически совместим с электролитом и материалом биполярной пластины (обычно это жаропрочная хромистая сталь), т.е. должен иметь коэффициент температурного расширения (КТР) диапазоне $8\text{--}12 \cdot 10^{-6}$ 1/K [4–6]. Второе требование — сильная адгезия между герметиком и стальной поверхностью [4]. Она необходима для прочного механического соединения батареи и для отсутствия газовых протечек по непрочной границе интерфейса. Кроме того, свойства герметика не должны сильно изменяться по мере работы ТОТЭ из-за процессов кристаллизации или химических реакций.

Наиболее часто сейчас используют следующие герметики для ТОТЭ:

1. Стеклокерамики на основе алюмосиликата бария. Часто их состав близок к 45–55 мол. % SiO_2 , 5–15 мол. % B_2O_3 , 20–30 мол. % BaO , 5–15 мол. % Al_2O_3 вместе с небольшими количествами некоторых других оксидов. Эти материалы имеют КТР $10.5\text{--}11 \cdot 10^{-6}$ 1/K, близкий к КТР циркониевых и цериевых электролитов. Они демонстрируют неплохую адгезию к жаропрочным сталям, таким как Crofer 22 APU [7–13].

2. Стеклокерамики на основе диопсида — $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$. Их примерный химический состав 15–20 мол. % CaO , 25–35 мол. % MgO , 45–50 мол. % SiO_2 и небольшие количества Al_2O_3 , SiO_2 , и B_2O_3 [9, 14, 15]. Эти герметики имеют КТР около $10 \cdot 10^{-6}$ 1/K и неплохую адгезию к Crofer 22 APU.

3. Модифицированное натрий-известковое стекло, модификация заключается в увеличении доли CaO и добавлении оксида алюминия. Его иногда рассматривают как герметик для ТОТЭ [7].

Указанные выше материалы, особенно стеклокерамики на основе алюмосиликата бария, обеспечивают герметизацию ТОТЭ и довольно прочное механическое соединения соседних элементов батареи. Однако процесс герметизации ТОТЭ этими материалами включает нагрев целой батареи выше рабочей температуры батареи на 100–150°C. Например, для батарей, работающих при 850°C заклепка производится при 950°C (стекло Schott G018-394). Выдержка при повышенной температуре обычно занимает несколько часов, она необходима для образования реакционного слоя на границе герметик/сталь для достаточной адгезии. Длительная выдержка при высокой температуре может привести к изменению структуры электродов и дополнительным термомеханическим напряжениям в зонах контакта разнородных материалов [16], приводя к ухудшению рабочих характеристик батареи. Таким образом, желательно использовать герметик, который будет быстро реагировать с материалом биполярной пластины с образованием прочного интерфейса, который останется стабильным при рабочей температуре батареи [4].

В настоящей работе мы исследовали $\text{CaO}\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{B}_2\text{O}_3$ герметик с высоким содержанием оксида бора (21 мол. %). Мы выбрали эту систему, поскольку есть литературные данные, показывающие, что боросиликатное стекло с большим содержанием оксида бора имеет КТР в диапазоне $8\text{--}10 \cdot 10^{-6}$ 1/K, температуру стеклования около 650–700°C и температуру

размягчения близкую к 900–1000°C [16–19]. Основной целью исследования было изучение адгезии герметика $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ к жаропрочной стали Crofer 22 APU в условиях кратковременной заклейки (термообработки) и при температурах ниже, чем обычно используются для коммерческих герметиков. Кроме того, мы оценивали его термомеханическую совместимость после температурной обработки с Crofer 22 APU.

Герметики системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ в настоящее время не используются в ТОТЭ, но находят широкое применение в герметизации микроэлектронных компонентов, работающих около комнатной температуры [20–22]. Ограниченное применение этих герметиков при высокой температуре связано с летучестью оксида бора в аморфных соединениях и отравление катодных материалов [23, 24]. Однако в настоящем исследовании мы надеялись снизить подвижность оксида бора за счет достижения высокой степени кристаллизации герметика и реакции со сталью с образованием соединений, связывающих оксид бора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мы приготовили герметик состава 33 мол. % CaO , 21 мол. % B_2O_3 , 46 мол. % SiO_2 . Такой выбор состава был основан на предыдущих публикациях о применении стекла на основе боросиликатов кальция [20–22]. В качестве исходных материалов для приготовления герметика мы использовали карбонат кальция, борную кислоту и диоксид кремния. Все использовавшиеся реактивы имели чистоту не менее 99% (Хемкрафт, Россия). Для равномерного перемешивания исходных компонентов мы добавляли бидистиллированную воду и перемешивали при помощи лабораторного миксера в течение 5 мин, затем оставляли в сушильном шкафу при температуре 100°C в течение 15 ч для полного удаления воды.

Высушенную массу мы помещали в платиновый тигель и нагревали в воздухе до 1500°C со скоростью нагрева 2.5°C/мин. Низкая скорость нагрева была выбрана для полного разложения исходных веществ до начала плавления смеси, чтобы избежать возможного разбрызгивания вещества. Мы выдерживали расплав при 1500°C в течение часа для образования гомогенного расплава, затем закаливали его в бидистиллированной воде.

Просушенные частицы герметика мы измельчали в механической мельнице (Fritsch Pulverisette 2), с использованием пестика и ступки из ZrO_2 для минимизации загрязнения материала по время истирания. Мы проводили рентгенофазовый анализ (РФА) свежеприготовленного герметика и герметика сразу после термической обработки в чистом виде и в контакте со сплавом Crofer 22 APU. РФА использовался для определения наличия и состава кристаллических фаз. РФА проводился на дифрактометре SmartLab SE (Rigaku, Япония) с медным анодом.

Для исследования высокотемпературного поведения герметика мы насыпали его небольшое количество на пластину Crofer 22 APU размером 20 × 20 × 2 мм. Порошок герметика образовывал горку диаметром примерно 10 мм и высотой 10 мм. Пластину с порошком мы затем помещали в печь и нагревали до 850–975°C со скоростью 2°C/мин, выдерживали в течение часа и с той же скоростью охлаждали. Низкие скорости нагрева и охлаждения были выбраны для уменьшения термомеханических напряжений при нагреве и охлаждении, выбранные скорости нагрева близки к тем, что обычно используются при герметизации ТОТЭ. Герметик после высокотемпературной обработки мы измельчали до получения тонкого порошка и исследовали его состав при помощи РФА. Из спеченного герметика мы вырезали столбики и с помощью dilatометра измеряли КТР материала на воздухе. Скорость нагрева и охлаждения образцов составляла 3°C/мин, базовая линия dilatометра была снята на стандартном образце из оксида алюминия. Для исследования КТР мы использовали dilatометр L75 Vertical (LINSEIS, Германия).

Кроме этого, мы исследовали микроструктуру поверхности раздела герметик/сталь. Для этого мы наносили герметик на пластину Crofer 22 APU, для нанесения использовался дозатор F4200N (Fisnar, Дания). Свеженанесенный герметик высушивали, а затем накрывали такой же пластиной стали Crofer 22 APU. Полученную структуру мы затем нагружали силой 1 Н и нагревали в печи по описанной выше схеме до 850–975°C. В центре пластины мы размещали ограничитель из ZrO_2 толщиной 150 мкм. Это было сделано для того, чтобы получать слой герметика контролируемой толщины. После охлаждения мы готовили поперечный срез склейки, полировали и готовили ее СЭМ-изображение при помощи сканирующего электронного микроскопа Supra 50VP (Carl Zeiss, Германия).

Для элементного анализа среза мы применяли энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (ЭДРС) с использованием, встроенной в электронный микроскоп, приставки INCA (Oxford Instruments, Великобритания).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены рентгеновские дифрактограммы измельченного герметика $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$. Кристаллические пики в материале отсутствуют, вместо них наблюдаются гало аморфной структуры. В порядке слева направо они соответствуют межатомным расстояниям 9.251 Å, 3.138 Å и 2.017 Å. Среди этих расстояний только 2.017 Å можно четко соотнести с длиной связи В—О [25]. Другие расстояния можно соотнести как с Si—O, так и Ca—O, которые имеют длину связи 1.60–1.65 Å и 2.45–2.54 Å соответственно [26–28]. Они могут соответствовать не расстоянию между соседними атомами, а расстоянию между соседними “нитеями” структуры стекла.

Для оценки смачивания поверхности материала биполярных пластин и электролита исследованным герметиком мы определяли геометрические параметры капли герметика по фотографиям склейки, в том числе по снимкам в оптическом микроскопе, сделанным

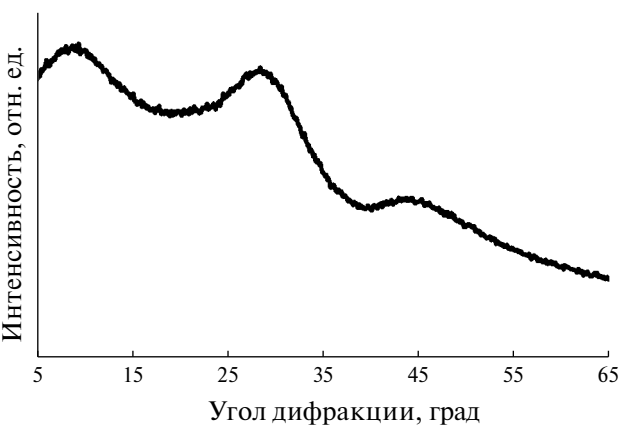


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма, полученная на закаленном из расплава герметике $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$.

в плоскости, перпендикулярной плоскости стальной пластинки или электролита. Выдержка герметика $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ в течение 1 ч при 850°C не вызывает заметных изменений в геометрии порошка. Повышение температуры до 875°C приводит к смягчению угловатости порошка и образованию тонкого (~100 мкм) слоя темно-синего цвета. При 950°C происходит сглаживание рельефа горки и увеличению толщины синего слоя до ~300 мкм. При этой

Таблица 1. Геометрические характеристики капель герметика при разных температурах заклейки

Температура выдержки, °C	Высота капли, мм	Толщина реакционного слоя, мм	Угол смачивания, град
CaO–SiO ₂ –B ₂ O ₃ на стали Crofer 22 APU			
850	5.60	0.10	72
900	5.50	0.30	67
925	4.75	0.45	58
950	2.15	0.6	30
Schott 394 на стали Crofer 22 APU			
950	5.50	—	70
CaO–SiO ₂ –B ₂ O ₃ на ZrO ₂ -электролите			
850	5.55	—	66
900	5.40	—	61
925	4.45	—	50
950	1.95	—	25
Schott 394 на ZrO ₂ -электролите			
950	5.50	—	63

температуре поверхность герметика становится гладкой, образуя слегка смачивающую стальную пластину каплю, что можно видеть по углу смачивания. Для образцов, нагретых до 975°C , мы наблюдали растекание герметика по пластине, демонстрирующее прекрасное смачивание стали и низкую вязкость герметика. При достижении температуры 900°C происходило образование тонкого слоя синего цвета на границе металл/герметик. Этот слой, вероятно, содержал продукты реакции материала биполярной пластины и герметика. На границе твердый электролит (ZrO_2)/герметик мы не наблюдали окрашенного реакционного слоя.

Эксперименты с порошком стекла Schott 394 проводились только при 950°C , поскольку это рекомендованная производителем температура заклейки. Степень размягчения герметика при данной температуре была похожа на $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ при 875°C . Наблюдалась значительная разница в цвете контакта поверхности герметик–сталь: цвет был насыщенно-желтым против темно-синего для $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$.

В табл. 1 приведены геометрические характеристики капель герметика на поверхностях стали Crofer 22 APU и на поверхности твердого электролита на основе ZrO_2 . Для информативности полученных геометрических характеристик мы использовали одинаковые по массе и форме навески герметика.

Из таблицы видно, что герметик $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ хорошо смачивает поверхность стали при всех исследованных температурах, а при 950°C начинается растекание герметика — нежелательный процесс, поскольку он может привести к нарушению сплошности слоя герметика и, соответственно, к нарушению герметизации. Мы наблюдали также хорошее смачивание поверхности твердого электролита исследованным герметиком.

Мы проводили рентгеновский анализ белой и синей областей герметика после термической обработки при 950°C , которые представляют собой зоны непрореагировавшего герметика и зону реакции герметика со сталью. На рис. 2 приведены рентгеновские дифрактограммы соответствующих участков.

Герметик, не находившийся в контакте со стальной пластиной, полностью кристаллизовался (нижняя кривая на рис. 2). Пики на дифрактограммах соответствуют CaB_2O_4 , SiO_2 (кristобалит) и CaSiO_3 . Количество аморфной фазы в зоне непрореагировавшего герметика

пренебрежительно мало. Соотношение площадей кристаллических пиков разных фаз позволило оценить содержание разных элементов в герметике после термической обработки: оно было близким к расчетному значению (отклонение $<5\%$). Рентгеновский анализ реакционной зоны показывает наличие тех же кристаллических фаз со схожим молярным содержанием, лишь с некоторым увеличением интенсивности пиков CaSiO_3 по сравнению с CaB_2O_4 , что может быть индикацией того, что часть оксида бора участвует в реакции со стальной пластиной, не формируя борат кальция. Продукты реакции, скорее всего, аморфны, что можно видеть по наличию аморфного гало на рисунке.

Рентгенофазный анализ не позволил обнаружить какие-либо кристаллические фазы содержащих железо или хром (основные компоненты

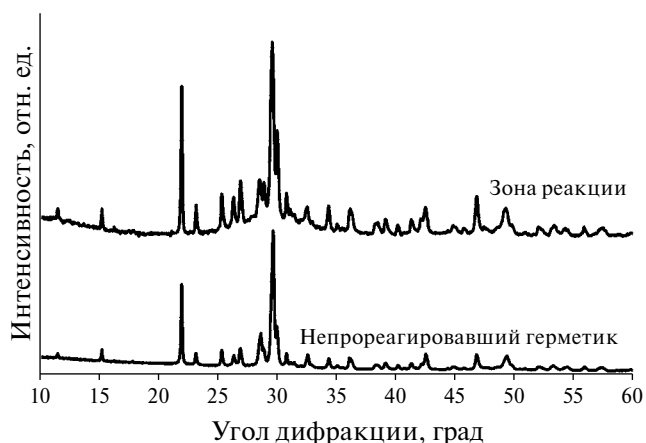


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы герметика после термообработки при 950°C .

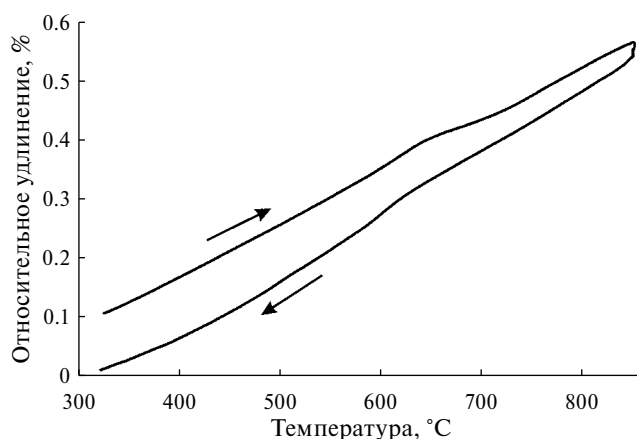


Рис. 3. Дилатометрическая кривая исследуемого нами герметика после выдержки при 950°C в течение 1 ч.

Crofer 22 APU стали) в синей области. Однако само появление синей окраски может быть связано с присутствием ионов Cr^{3+} в контактной области герметика. Таким образом, можно предположить, что аморфная фаза образуется в результате взаимодействия, по крайней мере оксида бора и компонентов стальной пластины. Разумеется, другие компоненты герметика так же могут участвовать в образовании аморфных фаз.

Для оценки термомеханической совместимости герметика и Crofer 22 APU мы вырезали столбики прямоугольного сечения из герметика после термической обработки при 950°C . Образцы удалось изготовить только из участка непрореагировавшего герметика, так как реакционная зона была слишком тонкой (~ 300 мкм). При герметизации ТОТЭ толщина слоя герметика составляет около 300 мкм, поэтому его состав будет близок к составу зоны реакции, наблюдаемой в настоящей работе. Однако дилатометрические данные, полученные для зоны герметика без контакта со сталью (рис. 3), могут дать приблизительную информацию о КТР герметика в реакционной зоне из-за близости их фазового состава.

Следует отметить, что представленные на рис. 3 данные получены для герметика после термической обработки и не иллюстрируют свойства исходного стекла. Вместо этого они отражают свойства герметика после процедуры герметизации. Эти данные, мы считаем, важнее для оценки термомеханической совместимости герметика и стальной пластины. Средний КТР герметика в диапазоне $400\text{--}850^\circ\text{C}$ составляет $8.9 \cdot 10^{-6} \pm 0.3$ 1/К, это ниже, чем у стали Crofer 22 APU ($11\text{--}12 \cdot 10^{-6}$ при $800\text{--}900^\circ\text{C}$) и ZrO_2 -электролита ($10.5\text{--}11 \cdot 10^{-6}$ 1/К), однако эти значения близки к КТР стекла Schott 394 — $8.6 \cdot 10^{-6}$ 1/К. Это позволяет нам предположить, что полученный нами герметик с КТР $8.9 \cdot 10^{-6}$ 1/К термомеханически совместим с Crofer 22 APU и электролитами на основе диоксида циркония.

СЭМ-изображения среза склейки сталь–герметик–сталь представлены на рис. 4. Рис. 4а и 4б соответствуют сборке с использованием герметика $\text{CaO}\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{B}_2\text{O}_3$. Как можно видеть, на интерфейсе образуется зона химической реакции герметика со сталью, состоящая из продолговатых кристаллических образований с преимущественной ориентацией перпендикулярно границе раздела фаз. Зона взаимодействия непрерывна, она наблюдается по всей поверхности герметик–сталь. Несколько образцов мы выдерживали при

рабочей температуре ТОТЭ (850°C) в течение 100 ч для изучения стабильности реакционной зоны. СЭМ-изображения образцов сразу после температурной обработки и после старения практически не отличаются друг от друга, поэтому можно говорить о том, что сформировавшаяся на интерфейсе структура стабильна при рабочей температуре ТОТЭ.

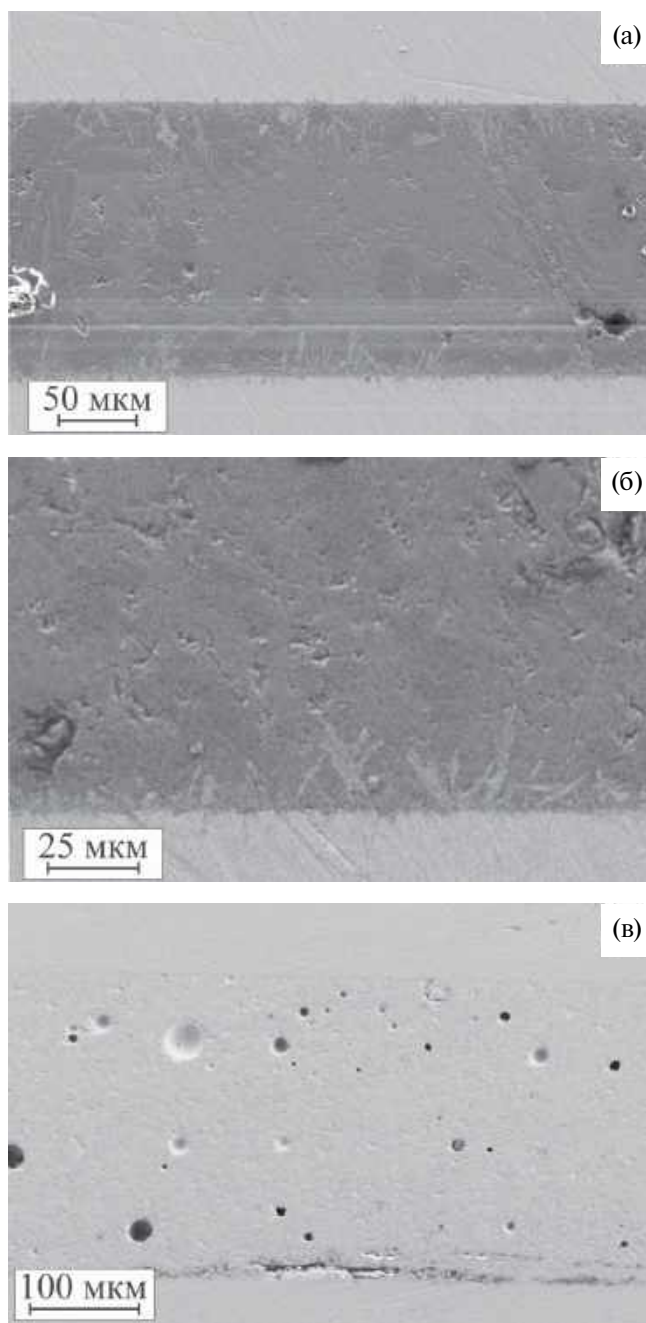


Рис. 4. СЭМ-изображения сборки сталь–герметик после обработки при 950°C в течение часа. Герметик состава 33 мол. % CaO , 21 мол. % B_2O_3 , 46 мол. % SiO_2 (а, б), коммерческий герметик Schott 394 (в).

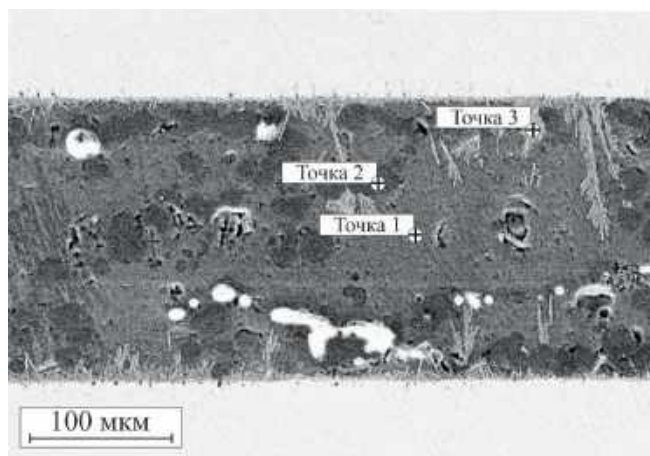


Рис. 5. СЭМ-снимок области, на которой проводились ЭДРС-измерения.

Таблица 2. Элементный состав в точках, представленных на рис. 6

Атом	Содержание, мол. %		
	точка 1	точка 2	точка 3
Si	11.1	33.0	13.0
Ca	22.2	0.7	1.8
O	65.7	66.0	58.2
Cr	0.6	0.1	26.7
Fe	0.4	0.2	0.3

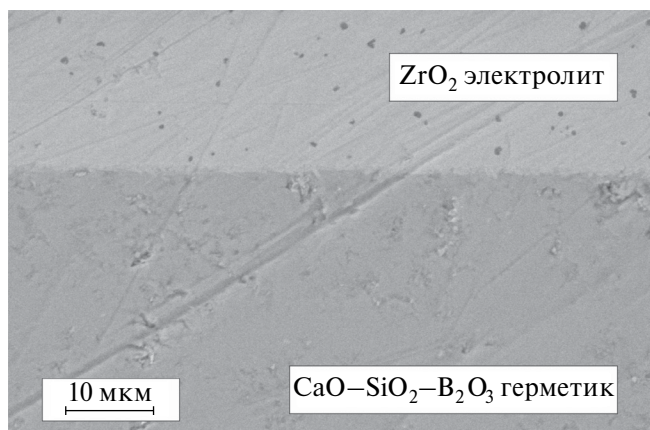


Рис. 6. СЭМ-изображение интерфейса герметик-электролит на основе ZrO_2 после склейки при $950^\circ C$.

В образце с использованием Schott 394 область взаимодействия не выражена, как можно видеть на рис. 4в. На СЭМ-изображении сборки с герметиком Schott 394 видны области с отслоением

герметика стали (центральная область верхней части на рис. 4в). Такое отслоение возможно из-за плохой адгезии в сочетании с термическими напряжениями на поверхности.

Для ЭДРС-анализа склейки герметик-сталь мы готовили склейки с выдержкой при $940^\circ C$ в течение 3 ч. Увеличенная длительность термообработки была необходима для того, чтобы расширить зону взаимодействия герметик-сталь и облегчить получение экспериментальных данных. Увеличенное время выдержки при высокой температуре приводит к интенсивному росту зоны реакции с образованием дендритов глубоко в слой герметика. На рис. 5 показаны точки, в которых исследовался элементный состав материала на поперечном сечении склейки герметик-сталь, а в табл. 2 приведены данные о содержании элементов. Следует отметить, что метод ЭДРС не позволяет обнаружить бор, поэтому бор не указан в табл. 2.

Серая область (точка 1 на рис. 5) состоит преимущественно из Ca, Si и O, с небольшими количествами Cr и Fe. Элементный состав в точке 1 не может быть описан как смесь исключительно $CaSiO_3$ и SiO_2 из-за соотношений Ca/Si и Ca/O. Это указывает на наличие фазы бората кальция в зоне точки 1. Темная область (точка 2) демонстрирует наличие почти чистого SiO_2 с небольшим содержанием $CaSiO_3$. Образование отдельных областей диоксида кремния указывает на его отдельную кристаллизацию из аморфной фазы при заклеивке. Выросты на интерфейсе (точка 3) содержат значительное количество Cr и Si и немного Ca, что показывает, что на поверхности герметик/сталь герметик взаимодействует преимущественно с Cr. Соотношения мольных долей Cr/Si и Cr/Ca позволяет нам уверенно предположить, что продукт реакции содержит значительное количество бора. Это согласуется и с данными РФА, полученными в реакционной зоне.

На рис. 6 представлены СЭМ-изображения интерфейса герметик-электролит, полученные нагревом склейки сталь-герметик-электролит до $940^\circ C$ и выдержки в течение 3 ч. Граница двух материалов плотная, без трещин и отслоений. Это указывает на хорошую адгезию герметика к поверхности твердого электролита, а также на близость коэффициентов термического расширения исследованного герметика и ZrO_2 -электролита. В то же время мы не наблюдали образования выраженной реакционной зоны на интерфейсе герметик-электролит. Это связано с низкой взаимной реакционной способностью нашего герметика и ZrO_2 -электролита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученный нами герметик состава 33 мол. % CaO, 21 мол. % B₂O₃, 46 мол. % SiO₂ может быть использован для герметизации ТОТЭ с рабочей температурой около 850°C. Он обладает хорошей адгезией к поверхности стали Crofer 22 APU и к поверхности электролитов на основе ZrO₂-основного электролитического материала твердооксидных топливных элементов. Исследованный герметик имеет КТР 8.9·10⁻⁶ 1/К, сопоставимый с КТР коммерческих герметизирующих материалов и делающий его термомеханически совместимым с Crofer 22 APU и электролитами на основе ZrO₂. СЭМ-изображения границы герметик/сталь демонстрируют, что между компонентами происходит взаимодействие, обеспечивающее сильную адгезию на границе. Кратковременное старение при рабочей температуре 850°C в течение 100 ч не приводит к заметному изменению морфологии границы, что указывает на стабильность интерфейса. СЭМ-изображения также демонстрируют хорошее смачивание и сильную адгезию исследованного герметика к поверхности ZrO₂-электролита, что позволяет рассматривать исследованный герметик в качестве материала для твердооксидных топливных элементов первого поколения с ZrO₂-электролитами.

Однако мы хотели бы отметить, что выдержка в течение 100 ч дает лишь предварительную информацию о стабильности интерфейса герметик–сталь и самого герметика, и стоит проводить дальнейшие эксперименты с более долгой выдержкой. Особый интерес представляет стабильность герметика во влажной атмосфере при рабочей температуре, как и эксперименты по изучению долговременной стабильности ТОТЭ, герметизированных исследованным составом. Данные эксперименты позволят оценить влияние содержания оксида бора на отравление электродов и изучить стабильность диэлектрических и термомеханических свойств герметика.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа была выполнена частично при финансовой поддержке гранта Президента РФ, проект МК-3060.2022.1.2 (изготовление герметика и температурные испытания), и частично при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 17-79-30071 П (исследования микроструктуры и фазового состава).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Laosiripojana, N., Wiyaratn, W., Kiatkittipong, W., Arpornwichanop, A., Sootittantawat, P., and Assabumrungrat, S., Reviews on solid oxide fuel cell technology, *Eng. J.*, 2009, vol. 13, p. 65.
2. Shao, Z. and Tadé, M.O., *Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells*, Springer, 2016, 266 p.
3. Kaur, G., *Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Electrolytes, Electrodes and Interconnects*, Elsevier Science, 2019, 516 p.
4. Sing, R. Sealing technology for solid oxide fuel cells (SOFC), *Intern. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2007, vol. 4, p. 134.
5. Lessing, P.A., A review of sealing technologies applicable to solid oxide electrolysis cells, *J. Mater. Sci.*, 2007, vol. 42, p. 3465.
6. Tietz, F., Thermal expansion of SOFC materials, *Ionics*, 1999, vol. 5, p. 129.
7. Singh, K. and Walia, T., Review on silicate and borosilicate-based glass sealants and their interaction with components of solid oxide fuel cell, *Intern. J. Energy Res.*, 2021, vol. 45, p. 20559.
8. Ghosh, S., Kundu, P., Das Sharma, A., Basu, R.N., and Maiti, H.S., Microstructure and property evaluation of barium aluminosilicate glass--ceramic sealant for anode-supported solid oxide fuel cell, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2008, vol. 28, p. 69.
9. Fergus, J.W., Sealants for solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*, 2005, vol. 147, p. 46.
10. Sohn, S.-B., Choi, S.-Y., Kim, G.-H., Song, H.-S., and Kim, G.-D., Stable sealing glass for planar solid oxide fuel cell, *J. Non. Cryst. Solids*, 2002, vol. 297, p. 103.
11. Meinhardt, K.D., Kim, D.-S., Chou, Y.-S., and Weil, K.S., Synthesis and properties of a barium aluminosilicate solid oxide fuel cell glass--ceramic sealant, *J. Power Sources*, 2008, vol. 182, p. 188.
12. Kermani, P.S., Ghatee, M., and Yazdani, A., Synthesis and Characterization of Barium Aluminosilicate Glass as the Sealant for Solid Oxide Fuel Cell Application, *Adv. Ceram. Prog.*, 2020, vol. 6, p. 25.
13. Puig, J., Ansart, F., Lenormand, P., Antoine, L., and Dailly, J., Sol-gel synthesis and characterization of barium (magnesium) aluminosilicate glass sealants for solid oxide fuel cells, *J. Non. Cryst. Solids*, 2011, vol. 357, p. 3490.
14. Reddy, A.A., Tulyaganov, D.U., Pascual, M.J., Khariton, V.V., Tsipis, E.V., Kolotygin, V.A., and Ferreira, J.M.F., Diopside–Ba disilicate glass–ceramic sealants for SOFCs: Enhanced adhesion and thermal stability by Sr for Ca substitution, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2013, vol. 38, p. 3073

15. Reddy, A.A., Tulyaganov, D.U., Goel, A., Pascual, M.J., Kharton, V.V., Tsipis, E.V., and Ferreira, J.M.F., Diopside — Mg orthosilicate and diopside — Ba disilicate glass—ceramics for sealing applications in SOFC: Sintering and chemical interactions studies, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, p. 12528.
16. Xie, J., Hao, W., and Wang, F., The analysis of interfacial thermal stresses of solid oxide fuel cell applied for submarine power, *Intern. J. Energy Res.*, 2018, vol. 42, p. 2010.
17. Yan, T., Zhang, W., Mao, H., Chen, X., and Bai, S., The effect of CaO/SiO₂ and B₂O₃ on the sintering contraction behaviors of CaO—B₂O₃—SiO₂ glass-ceramics, *Intern. J. Mod. Phys. B*, 2019, vol. 33, p. 1950070.
18. Veron, E., Garaga, M.N., Pelloquin, D., Cadars, S., Suhomel, M., Suard, E., Massiot, D., Montouillout, V., Matzen, G., and Allix, M., Synthesis and structure determination of CaSi_{1/3}B_{2/3}O_{8/3}: a new calcium borosilicate, *Inorg. Chem.*, 2013, vol. 52, p. 4250.
19. Dai, B., Zhu, H., Zhou, H., Xu, G., and Yue, Z., Sintering, crystallization and dielectric properties of CaO—B₂O₃—SiO₂ system glass ceramics, *J. Cent. South Univ.*, 2012, vol. 19, p. 2101.
20. Chang, C.-R. and Jean, J.-H., Crystallization kinetics and mechanism of low-dielectric, low-temperature, cofirable CaO—B₂O₃—SiO₂ glass-ceramics, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1999, vol. 82, p. 1725.
21. Chiang, C.-C., Wang, S.-F., Wang, Y.-R., and Wei, W.-C.J., Densification and microwave dielectric properties of CaO—B₂O₃—SiO₂ system glass—ceramics, *Ceram. Intern.*, 2008, vol. 34, p. 599.
22. Shao, H., Wang, T., and Zhang, Q., Preparation and properties of CaO—SiO₂—B₂O₃ glass-ceramic at low temperature, *J. Alloys Compd.*, 2009, vol. 484, p. 2.
23. Zhu, H., Liu, M., Zhou, H., Li, L., and Lv, A., Study on properties of CaO—SiO₂—B₂O₃ system glass-ceramic, *Mater. Res. Bull.*, 2007, vol. 42, p. 1137.
24. Rodríguez-López, S., Haanappel, V.A.C., Durán, A., Muñoz, F., Mather, G.C., Pascual, M.J., and Gross-Barsnick, S.M., Glass—ceramic seals in the system MgO—BaO—B₂O₃—SiO₂ operating under simulated SOFC conditions, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, p. 15335.
25. Zhang, T., Fahrenholtz, W.G., Reis, S.T., and Brow, R.K., Borate volatility from SOFC sealing glasses, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2008, vol. 91, p. 2564.
26. Inoue, H., Aoki, N., and Yasui, I., Molecular dynamics simulation of the structure of borate glasses, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1987, vol. 70, p. 622.
27. Henderson, G.S., A Si K-edge EXAFS/XANES study of sodium silicate glasses, *J. Non. Cryst. Solids*, 1995, vol. 183, p. 43.
28. Mastelaro, V.R., Zanotto, E.D., Lequeux, N., and Cortès, R., Relationship between short-range order and ease of nucleation in Na₂Ca₂Si₃O₉, CaSiO₃ and PbSiO₃ glasses, *J. Non. Cryst. Solids*, 2000, vol. 262, p. 191.