

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ВЫСОКОАКТИВНОГО АНОДА ТВЕРДООКСИДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

*М.В. Гречко, В.Ф. Чухарев, И.Г. Лукашенко*

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

Рассмотрено три способа изготовления высокоактивного анода на основе кобальт–кермета на циркониевом электролите:

- 1) введение диоксида церия ( $\text{CeO}_2$ ) в состав анодного шликера;
- 2) введение подслоя из диоксида церия между анодом и электролитом;
- 3) пропитка керметной матрицы раствором нитрата церия.

Полученные данные показывают, что изготовление анода по второму способу позволяет снизить поляризационное перенапряжение приблизительно в 2,5 раза (с 190 до 73 мВ) при плотности тока 200 мА/см<sup>2</sup>.

В газовых средах с химически связанным кислородом ( $\text{CO} + \text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) реакции на металлических электродах электролитических ячеек с электролитом на основе стабилизированного диоксида церия идут со значительным перенапряжением. Перспективный путь повышения рабочих характеристик таких элементов — введение в зону трехфазной границы "электролит — металл — газ" материалов со смешанной электронно–ионной проводимостью. Одним из наиболее подходящих для этой цели материалов является диоксид церия, который в восстановительных газовых средах нестехиометричен. Литературные данные о влиянии добавок оксида церия разноречивы. В тех случаях, когда оксид церия растворен вблизи поверхности электролита или представляет компактный слой на ней, наблюдается снижение перенапряжения [1]. Наибольший эффект снижения перенапряжения происходит в тех случаях, когда нестехиометрический оксид в виде дисперсной фазы распределен по всему электроду [2].

В настоящей работе приведены результаты по исследованию технологии изготовления анода, при этом опробованы различные способы изготовления и исследовано влияние способов введения диоксида церия в зону трехфазной границы на поляризационные потери.

## 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В рамках работы были исследованы три способа изготовления активного электрода, отличающиеся способом формирования границы "металлический проводник — смешанный проводник". Исследуемые электроды (аноды) наносились в виде шликера на основе кобальт–кермета на органической связке на пластинки электролита состава  $0,9 \text{ ZrO}_2 + 0,1 \text{ Y}_2\text{O}_3$  (YSZ) и подвергались

термообработке (припекались) по определенному режиму (рис. 1). Состав кобальт–кэрмета — 80 масс. % Со + 20 масс. % YSZ. Удельная масса шликера составляла 20—25 мг/см<sup>2</sup>.

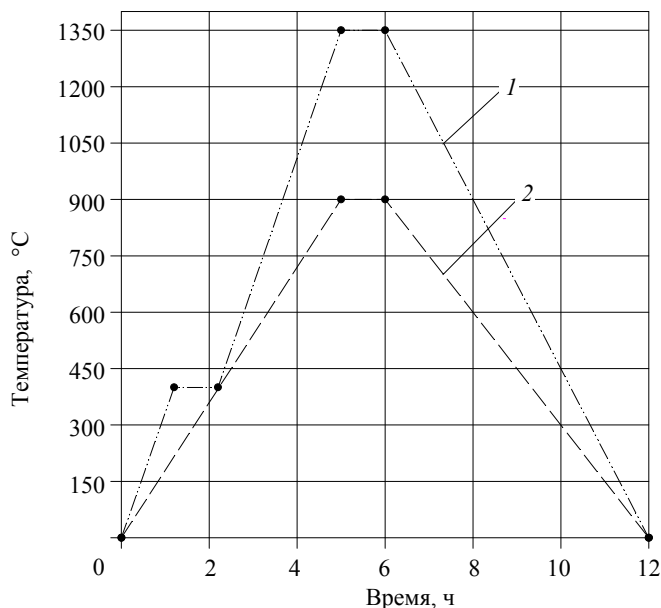


Рис. 1. Режимы термообработки при припекании и восстановлении анодов:

1 — припекание; 2 — восстановление

### 1.1. Способы изготовления активного анода

#### I способ. Введение диоксида церия непосредственно в состав анодного шликера

Использовался анодный шликер из кобальт–кэрмета и диоксида церия с соотношением, масс. %: 90 : 10, 80 : 20 и 70 : 30. Номера образцов, приготовленных по этой технологии: № 8 (10 масс. % CeO<sub>2</sub>), № 6 (20 масс. % CeO<sub>2</sub>), № 7 (30 масс.% CeO<sub>2</sub>).

#### II способ. Формирование слоя из двуокиси церия на поверхности электролита

На пластины YSZ наносился слой двуокиси церия на органической связке. Удельные массы слоя — 0,5; 1; 1,5 мг/см<sup>2</sup>. На полученный слой, называемый подслоем наносился анодный шликер из кобальт–кэрмета и припекался. Номера образцов, приготовленных по этой технологии: № 2 (уд. масса CeO<sub>2</sub> — 0,5 мг/см<sup>2</sup>), № 3 (уд. масса CeO<sub>2</sub> — 1 мг/см<sup>2</sup>), № 4 (уд. масса CeO<sub>2</sub> — 1,5 мг/см<sup>2</sup>).

#### III способ. Протитка анода раствором нитрата церия с последующей термообработкой

Насыщенный раствор нитрата церия наносился кисточкой на поверхность анода (80 масс. % Со + 20 масс. % YSZ) с удельной массой 15—20 мг/см<sup>2</sup> затем

образец помещался в сушильный шкаф, температура сушки 50—70 °С, время выдержки 2 часа. Удельная масса нитрата церия после сушки составила 0,5—1,0 мг/см<sup>2</sup>. Термическое разложение нитрата церия до диоксида происходило во время нагрева образцов для измерения поляризации анодов. Номера образцов, изготовленных по этой технологии: № 5.1; 5.2; 5.3.

Для оценки влияния внесения диоксида церия в зону трехфазной границы на характеристики анодов был изготовлен образец № 1, в котором отсутствовала активирующая добавка.

## 1.2. Методика измерений поляризации анода

Для измерения поляризационных потерь на аноде использовались образцы размером  $(7 \pm 0,1) \times (7 \pm 0,1)$  мм, толщиной 0,1 мм. С одной стороны наносился исследуемый анод, на противоположную сторону образцов — вспомогательный электрод (рис. 2). Материал вспомогательного электрода — Pt-кермет (4 масс. % YSZ) с удельной массой 10—12 мг/см<sup>2</sup>. Затем были установлены и припечены к образцам Pt-токовыводы. После сборки аноды были восстановлены в водородной среде при  $T = 900$  °С в течении 1 часа (рис. 1, линия 2). Затем проведено измерение поляризационных потерь на аноде при разных температурах (рис. 3).

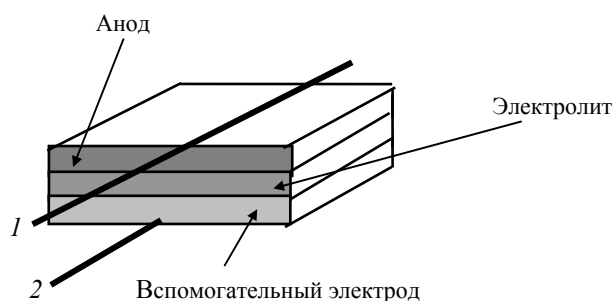


Рис. 2. Схема образца для измерения поляризации анода:

1, 2 — зонды (платиновая проволока  $\varnothing 0,3$  мм)



Рис. 3. Схема подключения образца к контрольной и измерительной аппаратуре:

А — амперметр; V — вольтметр; К — электронный ключ; ИТ — источник тока; ОСЦ — запоминающий осциллограф

### 1.3. Методика рентгеноструктурного анализа (МРСА)

МРСА проводился на приборе "JAMP-30" с анализирующей системой AN 10000. Фотографии микроструктуры получены при ускоряющем напряжении 15 кВ, рентгеновские спектры набраны при ускоряющем напряжении 20 кВ. Изучались изломы образцов, состав и структура покрытий и YSZ, получены рентгеновские спектры. Предварительно на исследуемые поверхности нанесен тонкий ( $\sim 400 \text{ \AA}$ ) углеродный слой.

Дополнительно образцы исследовались с помощью оптической микроскопии на бинокулярном микроскопе МБС-9, при этом изучалась поверхность образцов, измерялась толщина покрытий и глубина диффузионных зон.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1. Результаты исследований электрохимических характеристик

В таблице сведены значения перенапряжения от плотности тока для всех образцов (рис. 4—7).

Значения анодного перенапряжения при различных значениях тока в цепи ( $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ )

№ образца	Перенапряжение, мВ при плотности тока:		
	40 мА/см <sup>2</sup>	100 мА/см <sup>2</sup>	200 мА/см <sup>2</sup>
I способ изготовления анода			
8	25	55	95
6	28	70	105
7	15	50	82
II способ изготовления анода			
2	22	55	110
3	15	40	75
4	15	40	73
III способ изготовления анода			
5.1	20	60	130
5.2	25	60	110
5.3	20	45	80
Образец, не содержащий активирующей добавки			
1	67	135	190

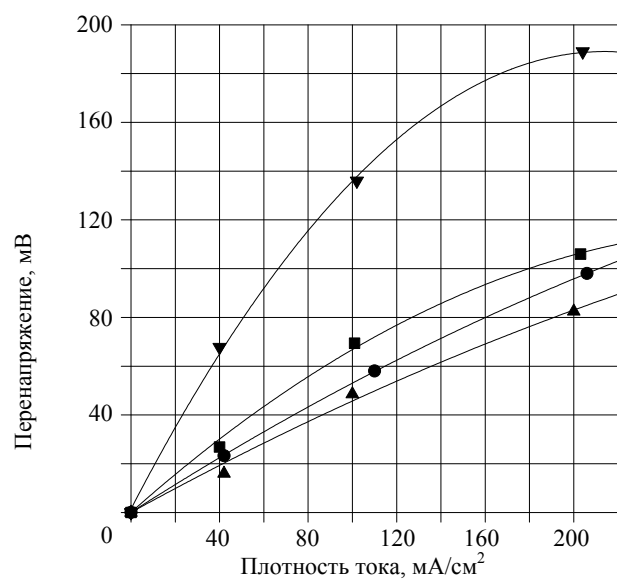


Рис. 4. Зависимость перенапряжения от плотности тока для образцов:

▼ — № 1; ■ — № 6; ▲ — № 7; ● — № 8

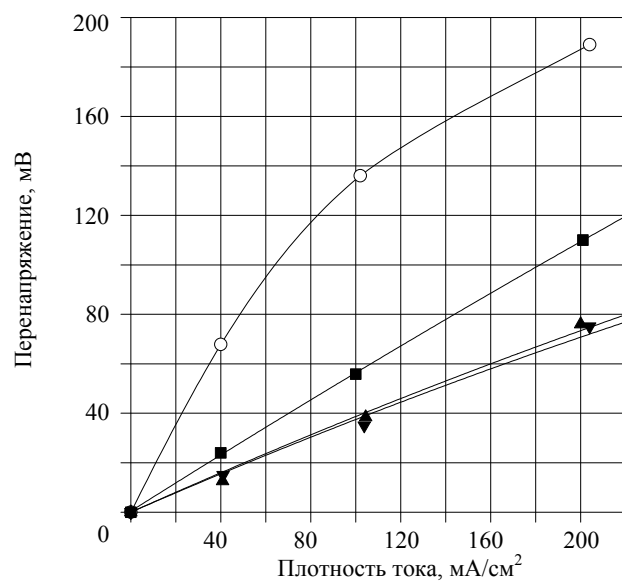


Рис. 5. Зависимость перенапряжения от плотности тока для образцов:

○ — № 1; ■ — № 2; ▲ — № 3; ▼ — № 4

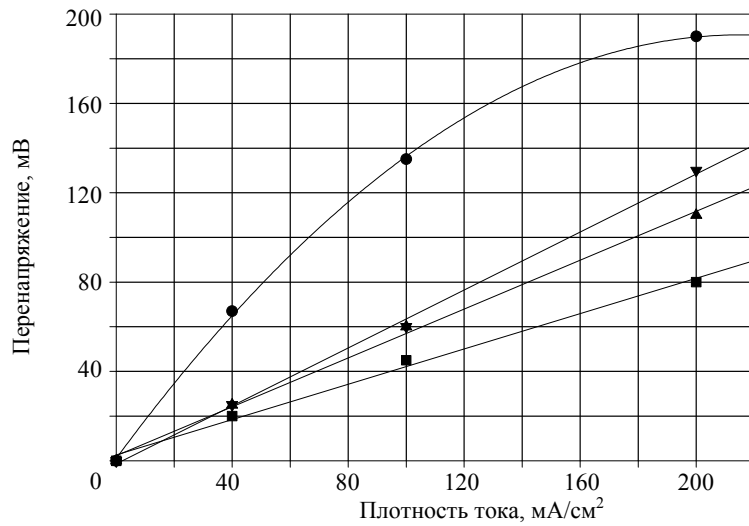


Рис. 6. Зависимость перенапряжения от плотности тока для образцов:

● — № 1; ■ — № 5.3; ▲ — № 5.2; ▼ — № 5.1

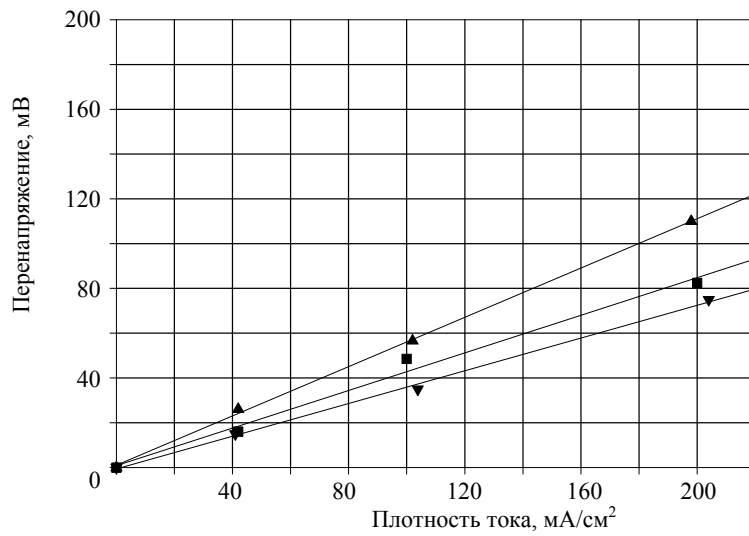


Рис. 7. Зависимость перенапряжения от плотности тока для образцов:

■ — № 7; ▲ — № 5.3; ▼ — № 4

## 2.2. Результаты исследований методами МРСА

На исследование были представлены три образца:

№ 7 —  $\text{CeO}_2$  в анодном шликере;

№ 4 — слой  $\text{CeO}_2$  на поверхности электролита;

№ 5.3 — пропитка нитратом церия и термическое разложение.

Поверхность покрытия образца № 7 — без видимых дефектов, однородная. Диффузионный слой составляет ~200 мкм, толщина покрытия равна 40—70 мкм. В изломе покрытие высокопористое, как с мелкими порами 5—10 мкм, так и с крупными, протяженными вдоль границы YSZ–покрытие. В рентгеновском спектре пограничного слоя большое количество Co (~23 %), Ce (~10 %) (рис. 8). В диффузионной зоне YSZ в основном Co (~0,7 %) и Ce (~0,13 %).

Поверхность покрытия образца № 4 — без видимых дефектов, толщина покрытия составляет 70—100 мкм, диффузионный слой слабозаметный, протяженностью 130—150 мкм. На фото микроструктуры излома образца (рис. 9) видно, что покрытие высокопористое, на поверхности YSZ заметен слой 5—10 мкм, отличный по структуре от основного. Рентгеновский спектр пограничного слоя показывает, что в основе этого слоя содержится Ce (~42 %), а спектр, снятый в диффузионной зоне YSZ, подтверждает, что в YSZ диффундируют в основном Co (~1,2 %) и Ce (~0,9 %).

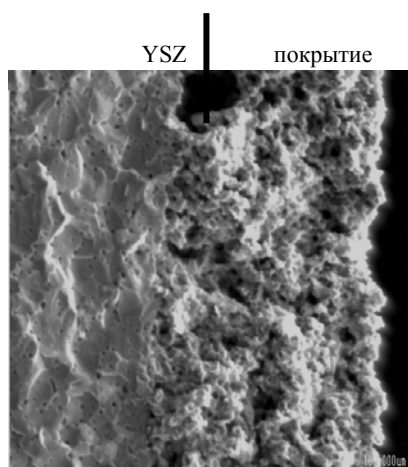


Рис. 8. Микроструктура поверхности излома образца № 7.  $\times 700$

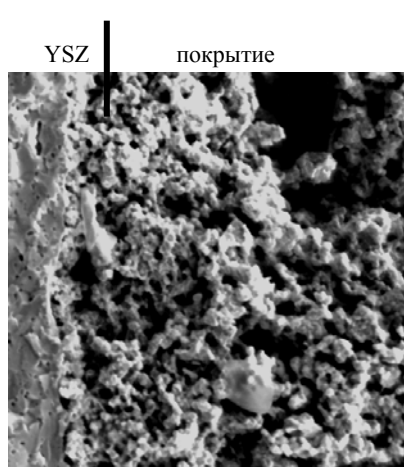


Рис. 9. Микроструктура поверхности излома образца № 4.  $\times 700$

На поверхности образца № 5.3 присутствует неглубокая сетка трещин с ячейкой  $200 \times 300$  мкм, отдельные дефекты в виде пор с размером до 20 мкм. Толщина покрытия 40—60 мкм, слабовыраженная диффузионная зона до 200 мкм. В изломе образца отмечено много мелких пор с размером 3—7 мкм и протяженных, вытянутых пор с размером до 40 мкм (рис. 10). В рентгеновском спектре пограничного слоя обнаруживается Ce (~4,5 %), а также Co (~30 %) и Fe (~2,25 %), Ce распределен по всей толщине покрытия. Однако в диффузионной зоне в YSZ его почти (~0,03 %) нет, также мало Co (~0,07 %) и Fe (~0,1 %). Это свидетельствует о слабовыраженной диффузии элементов покрытия в этом образце.

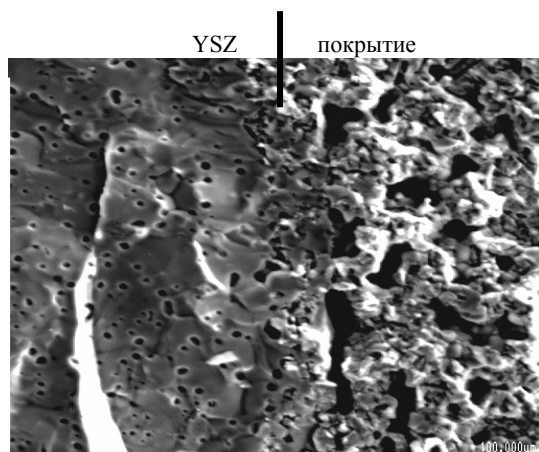


Рис. 10. Микроструктура поверхности излома образца № 5.3.  $\times 700$

Сравнивая структуру всех анодов, приготовленных разными способами, можно отметить их высокую пористость по всей толщине. Различные способы введения в анод  $\text{CeO}_2$  обеспечивают его присутствие на границе "YSZ — Со-кермет".

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что введение диоксида церия в состав анодного шликера приводит к заметному снижению поляризационных потерь и наблюдается тенденция к их уменьшению с увеличением процентного содержания  $\text{CeO}_2$  в аноде. Наименьшие значения поляризационных потерь (82 мВ при 200 мА/см<sup>2</sup>) получены на образце № 7, в электрод которого было введено 30 %  $\text{CeO}_2$ .

Нанесение подслоя из диоксида церия, на поверхность электролита приводит к еще более значительному уменьшению поляризации анодов. На образцах № 3, 4 (удельная масса подслоя 1 мг/см<sup>2</sup> и 1,5 мг/см<sup>2</sup> соответственно) уровень поляризационных потерь примерно одинаков (75—73 мВ при 200 мА/см<sup>2</sup>). Несколько худшие поляризационные характеристики на образце № 2 (удельная масса подслоя 0,5 мг/см<sup>2</sup>) могут быть связаны с тем, что при малой толщине подслоя часть поверхности электролита может оказаться непокрытой.

Наименьшая определенность получается при введении диоксида церия в структуру пористого керметного электрода путем его пропитки нитратом церия с последующим термическим разложением. Перенапряжение уменьшается при этом в 1,5—2,0 раза. Причину такого разброса характеристик установить не удалось. В то же время, нижний уровень поляризационных потерь (80 мВ при 200 мА/см<sup>2</sup>), достигнутый на образце № 5.3, свидетельствует о том, что данный способ можно рассматривать для изготовления активных электродов.

Сравнивая три способа технологии изготовления анодов между собой, можно отметить, что наиболее перспективными способами изготовления высокоактивных анодов являются нанесение керметного электрода на подслой из



диоксида церия, сформированный на поверхности циркониевого электролита, и пропитка керметного электрода, нанесенного на циркониевый электролит, нитратом церия с последующим термическим разложением до диоксида церия.

Результаты МРСА показывают, что, несмотря на различие способов формирования анодов, диоксид церия попадает на трехфазную границу, что и способствует снижению перенапряжения.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена работа по исследованию влияния способа изготовления анода на его электрохимические характеристики. Результаты исследований показали, что кобальт–керметный анод на циркониевом электролите имеет высокие поляризационные потери (190 мВ при 200 мА/см<sup>2</sup> и 950 °С), это неприемлемо для практического применения. Введение подслоя из двуокиси церия между циркониевым электролитом и кобальт–керметным электродом на поверхность электролита приводит к значительному снижению перенапряжения (до 73 мВ при 200 мА/см<sup>2</sup>). Близкие результаты получены для кобальт–керметных анодов на циркониевом электролите, пропитанных нитратом церия с последующим термическим разложением. Перенапряжение при этом снижается до 80 мВ при 200 мА/см<sup>2</sup>. Наименьший эффект наблюдается при введении диоксида церия в анодный шликер — наименьшее перенапряжение в этом случае составило 82 мВ при 200 мА/см<sup>2</sup>.

#### ССЫЛКИ

1. Сомов С.И., Перфильев М.В. Поляризационные характеристики электродной системы  $\text{CO} + \text{CO}_2/\text{M} + \text{Ce}_{2-x}/0,91\text{ZrO}_2 + 0,09 \text{Y}_2\text{O}_3$  // Электродные реакции в твердых электролитах. — Свердловск, 1990. — 25 с.
2. Кузин Б.Л., Демин А.К. Электровосстановление воды на электроде из Pt +  $\text{Ce}_{2-x}$  в контакте с твердым оксидным электролитом // Электродные процессы в твердоэлектролитных системах. — Свердловск, 1987. — 27 с.