УДК 544.653.3+546.05

РАЗРАБОТКА КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ДОПИРОВАННОГО КОБАЛЬТИТА СТРОНЦИЯ ДЛЯ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНОГО ТОТЭ¹

© 2019 г. О. А. Брагина^{*a*}, А. С. Багишев^{*a*}, Н. В. Нифталиева^{*a*}, Б. В. Волошин^{*a*}, М. П. Попов^{*a*}, *, А. П. Немудрый^{*a*}

^аИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, Новосибирская обл., 630128 Россия *e-mail: popov@solid.nsc.ru Поступила в редакцию 03.11.2018 г. После доработки 13.11.2018 г. Принята к публикации 22.01.2019 г.

В настоящей работе показано, что частичное замещение кобальта танталом в структуре $SrCoO_{3-\delta}$ приводит к подавлению образования гексагональной фазы и стабилизации высокотемпературной кубической фазы перовскита. С помощью *ex situ* высокотемпературной дифракции показано, что перовскит состава $SrCo_{0.9}Ta_{0.1}O_{3-\delta}$ (SCT10) не взаимодействует с электролитом состава $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$, который используется в среднетемпературных твердооксидных топливных элементах. Показано, что перовскит состава $SrCo_{0.9}Ta_{0.1}O_{3-\delta}$ обладает необходимыми транспортными характеристиками для применения в качестве катодного материала в среднетемпературном ТОТЭ. В работе представлена вольт-амперная характеристика микротрубчатой топливной ячейки с SCT катодом.

Ключевые слова: МТ-ТОТЭ, катод, перовскиты, кислородный обмен **DOI:** 10.1134/S0424857019060069

введение

Распределенная энергетика является перспективным направлением в развитии промышленности и энергоснабжения удаленных районов. Однако, ее развитие возможно на основе создания и внедрения новых, более эффективных материалов, оборудования и технологий. Одним из наиболее перспективных направлений решения проблемы обеспечения электрической энергией потребителей являются топливные элементы, которые обладают рядом преимуществ перед другими преобразователями энергии: высокая эффективность, отсутствие вредных выбросов в окружающую среду, подвижных, и, соответственно, подверженных износу элементов, низкий уровень шума и т.д. Среди топливных элементов особое место занимают твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), которые могут использовать различные виды топлива, в том числе метан, и достигать КПД на уровне 70% (при условии утилизации выделяющегося тепла) [1].

Актуальной задачей в области ТОТЭ является снижение рабочих температур до 500–700°С. Это требует перехода от высокотемпературных электролитов на основе оксида циркония к среднетемпературным, например на основе оксида церия. Снижение рабочей температуры, как известно, приводит к тому, что эффективность ТОТЭ ограничивает катодный материал, на котором возрастает поляризационное сопротивление (изза падения скорости кислородного обмена между оксидом и газовой фазой) [2]. Известно, что высокотемпературная кубическая фаза кобальтита стронция $SrCoO_{3-\delta}$ (SC) обладает высокой электронной и ионной проводимостью, что позволяет рассматривать его в качестве перспективного катодного материала для ТОТЭ. Однако, при температуре ниже 850°С данное соединение претерпевает фазовый переход в гексагональную фазу, которая имеет низкую кислородную проводимость, что делает невозможным использовать SC в качестве катодного материала для среднетемпературного (СТ) ТОТЭ [3].

Ранее нами было показано, что перовскиты на основе Sr(Co/Fe)O_{3- δ} являются сегнетоэластиками [4], была разработана стратегия по частичному замещению *B*-катионов (Co/Fe) высокозарядными сегнетоактивными катионами металлов (Mo, W, Nb, Ta и др.), которая успешно апробирована и широко используется [5–11]. В заме-

¹ Публикуется по докладу на XIV Международном Совещании "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела" (Черноголовка, 9–13 сентября 2018 г.).



Рис. 1. Схематическое изображение установки для получения микротрубчатых мембран/анодных подложек методом фазовой инверсии.

щенных таким образом материалах, по аналогии с близкими по природе сегнетоэлектриками, при высоких температурах возникает эргодическое состояние (динамическое наноструктурирование), которое при понижении температуры переходит в статическое наноструктурирование (нанодоменная текстура, "стеклообразное" состояние) [12]. Наличие наноструктурирования (как динамического, так и статического), которое приводит к размытию фазовых переходов типа "перовскит-браунмиллерит", "кубический-гексагональный" перовскит, попадающих в область работы ТОТЭ, положительно влияет на транспортные и термомеханические свойства электродных материалов, повышает стабильность и долговечность работы электродных материалов [4]. В работе приведены результаты успешной модификации катодного материала SC для CT ТОТЭ путем изоморфного частичного замещения кобальта на тантал.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез нестехиометрических оксидов состава SrCo_{1 – x}Ta_xO_{3 – δ} (SCT) проводили керамическим методом [11]. Стехиометрическую смесь реагентов (карбонат стронция SrCO₃ (марки "х. ч."), оксид кобальта (II. III) Co₃O₄ (марки "х. ч."), оксид тантала Ta₂O₅ (марки "х. ч.")) перемешивали в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с ускорением мелющих тел 20g в течение 30 с с добавлением этилового спирта, в расчете 1 мл спирта на 1 г смеси для гомогенизации смеси порошков. Полученную смесь прокаливали при температуре 900°С в течение 6 ч для удаления CO₂, а затем снова гомогенизировали в планетарной мельнице. Из полученного порошка изготавливали два типа образцов:

 Таблетки диаметром 15–16 мм и толщиной 2–3 мм. Таблетки получали методом сухого холодного прессования с одним пуансоном с дальнейшим спеканием в печи при температуре 1260°С в течение 6 ч. Затем таблетки растирали в порошок и использовали для аттестации полученных соединений.

2. Микротрубчатые (МТ) мембраны с внешним/внутренним диаметром, равным 2/1 мм соответственно. Для получения МТ мембран использовали метод фазовой инверсии [13-16]: отожженный при 900°С порошок смешивали с диметилсульфоксидом (в качестве растворителя) и с ацетатом целлюлозы (в качестве полимера) в пропорции 10:5:1, соответственно. Использование полимерного связующего на основе ацетата целлюлозы позволяет избежать попадания серы в конечный материал. Полимерный раствор экструдировали через фильеру (рис. 1) с воздушным зазором 5 мм в ванну с коагулянтом, где полимерная суспензия подвергалась разделению фаз. Полученные заготовки прокаливали при 600°С на воздухе в течение 2 ч для выгорания органического связующего, затем спекали при 1260°С на воздухе в течение 6 ч.

Изготовление МТ-керметных анодных подложек состава NiO/Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2- δ} (CGO) (в соотношении 60/40 масс.) также производили методом фазовой инверсии. Стехиометрическую смесь оксида никеля и электролита Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} (CGO) смешивали с N-метилпирролидоном (в качестве растворителя) и с полисульфоном (в качестве полимера) в пропорции 12:4:1 соответственно. Полимерный раствор подвергался процедуре, аналогичной описанной выше для МТ-мембран. Далее, методом погружения (dip-coating) последовательно наносили слои электролита CGO (толщина слоя 10 мкм) и катода SCT (толщина слоя 20 мкм). Температуры спекания электролита/катода составляли 1400/1260°С соответственно.

Определение фазового состава полученных соединений и исследования структуры проводили на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия), используя энергодисперсионный детектор Sol-X (Bruker, Германия) и высокоскоростной детектор Lynx-Eye (Bruker, Германия). Высокотемпературные дифракционные исследования проводили на воздухе с использованием высокотемпературной рентгеновской камеры HTK-1200 N (Anton Paar, Австрия). Скорость нагрева составляла 10°С/мин, съемку проводили в диапазоне 10-70 град по 20, с шагом 0.02 и временем накопления сигнала 0.5 с. Фазовый анализ проводили с помощью базы данных ICDD PDF-4+ (2011). Уточнение структуры исследуемых соединений проводили с помощью полнопрофильного анализа по интегральным интенсивностям дифракционных пиков методом Ритвельда с помощью программы DIFFRAC plus TOPAS 4.2.



Рис. 2. Принципиальная схема установки для измерения высокотемпературной кислородной проницаемости: 1 – входы и выходы газовых потоков (а – вход газа-носителя, б – выход газа-носителя с кислородом, в – вход воздушной смеси, г – выход обедненной воздушной смеси), 2 – микротрубчатая мембрана, 3 – контакты, 4 – пирометр, 5 – источник питания, 6 – смеситель газов.

Измерения высокотемпературной кислородной проницаемости газоплотных керамических МТ-мембран были выполнены в реакторе, показанном на рис. 2.

Изготовленную МТ-мембрану герметизировали в мембранном реакторе при помощи полимерных термообжимов. Нагрев мембраны производили при помощи резистивного нагрева [16], для обеспечения надежного контакта использовали серебряную пасту. Температуру образца контролировали при помощи инфракрасного пирометра IGA-300 (IMPAC, Германия). Для варьирования скоростей газа-носителя (с внутренней стороны) и воздушной смеси (с внешней стороны) использовали газовый смеситель УФПГС-4 (СоЛО, Россия). В качестве анализатора выходящей газовой смеси (из 1б) использовали масс-спектрометр QMS 200 (SRS, США). Для анализа использовали данные, в которых величина натечек кислорода не превышала 1% от суммарного потока кислорода.

Величины кислородных потоков были рассчитаны согласно уравнению (1):

$$J_{\rm O_2} = [c_{\rm O_2} - c_{\rm N_2} \, 0.21 / 0.78], \tag{1}$$

где c_{O_2} и c_{N_2} – измеряемые концентрации кислорода и азота на выходе из реактора (моль мл⁻¹) соответственно, F – скорость потока газа-носителя (He) (мл с⁻¹), S – рабочая поверхность мембраны.

Измерения вольт-амперной характеристики МТ ТОТЭ с катодным слоем на основе SCT были выполнены в реакторе, показанном на рис. 3. Коммутацию анода и катода ТОТЭ ячейки осуществляли при помощи медных проволок с серебряным покрытием (диаметр 0.3 мм). Во внут-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 55 № 6 2019



Рис. 3. Принципиальная схема установки для измерения вольт-амперной характеристики микротрубчатого ТОТЭ.

реннюю часть трубки (анод) помещали спираль из такой проволоки. На внешнюю часть трубки (катод) наматывали проволоку в виде спирали (шаг между витками 1.5-2 мм). Для улучшения контакта между намотанной проволокой и катодом места контакта также покрывали платиновой пастой (Heraeus, Германия). Высокотемпературную герметизацию ячейки производили при помощи керамического клея. После чего ячейку сушили при температуре 130°С в течение 30 мин. Приготовленную таким образом ячейку помещали в безградиентную область печи, после чего проводили восстановление анода при температуре 550°С в течение 120 мин в токе чистого водорода (с внутренней стороны). В качестве окислителя использовали воздух (F = 250 мл/мин). В качестве топлива (F = 100 мл/мин) использовали чистый водород (увлажненный пропусканием через воду при 25°С). Размер ячейки: внутренний/наружный диаметр = 1/2 мм; общая длина = = 50 мм; длина катода = 15 мм; активная площадь = $= 0.94 \, \mathrm{cm}^2$. Потоки газов контролировали при помощи смесителя газов УФПГС-4 (СоЛО, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 4 представлены дифрактограммы синтезированных на воздухе образцов состава SrCo_{1 – x}Ta_xO_{3 – δ} (0 \leq x \leq 0.15). Согласно дифракционным данным, синтез приводит к образованию монофазных продуктов, имеющих кубическую структуру перовскита $Pm\overline{3}m$. Дополнительных рефлексов, связанных с образованием примесных фаз, на дифрактограммах не наблюдается. Для недопированного кобальтита стронция $SrCoO_{3-\delta}$ при охлаждении на воздухе происходит образование гексагональной фазы R32, что согласуется с литературными данными [3, 15]. Таким образом, замещение катионов кобальта уже 5% тантала приводит к стабилизации высокотемпературной кубической фазы перовскита. На вставке рис. 4 показана зависимость параметра ячейки (а) кубического перовскита от количества



Рис. 4. Дифрактограммы медленно охлажденных $\operatorname{SrCo}_{1-x}\operatorname{Ta}_x\operatorname{O}_{3-\delta}(0 \le x \le 0.15)$ образцов. Вставка: зависимость параметров элементарной ячейки SCT-оксидов от содержания допанта.

содержания допанта. Параметры элементарной ячейки монотонно возрастают с увеличением содержания катионов Ta^{5+} в структуре SC, что, согласно правилу Вегарда, свидетельствует об изоморфном замещении кобальта на тантал. Линейное увеличение параметров связано с замещением катиона Co³⁺ с ионным радиусом 0.061 нм на катионы Ta^{5+} с большим ионным радиусом 0.064 нм. Данный эффект согласуется с результатами работы авторов [15].



Рис. 5. Дифрактограмма смеси SCT10- и CGO-оксидов до (*1*) и после (*2*) выдержки на воздухе при 800°С в течение 240 ч.

При разработке твердооксидных топливных элементов важным фактором является отсутствие взаимодействия между электролитом и электродными материалами. На рис. 5 приведена дифрактограмма смеси, состоящей из SCT10- и CGO-оксидов до и после длительной температурной обработки.

Согласно данным, представленным на рис. 5, взаимодействие между компонентами смеси (катодный материал/материал электролита) при прокаливании на воздухе при 800°С в течение 240 ч не наблюдается: дополнительных примесных фаз не обнаружено. Сужение пиков (дифрактограмма № 2) связано со спеканием исходного наноразмерного порошка СGO. Таким образом, SCT10-катодный материал обладает химической совместимостью с СGO-электролитом.

На рис. 6 показан срез микротрубчатой мембраны, полученной методом фазовой инверсии, хорошо виден газоплотный слой толщиной 100–200 мкм, расположенной между пористыми слоями.

В ТОТЭ снижение поляризационных эффектов и удельного сопротивления электродных материалов достигается за счет увеличения скорости кислородного обмена с газовой фазой кислородной и электронной проводимости. Нами было проведено тестирование кислородного обмена катодного материала с газовой фазой путем исследования кислородной проницаемости газоплотных микротрубчатых мембран на основе SCT10-оксида. На рис. 7 показана температурная зависимость кислородных потоков через керамические SCT10-мембраны от температуры при фиксированном парциальном давлении кислорода с питающей стороны мембраны ($pO_2 = 0.2$ атм).



TM-1000_4100

D3.7 ×80 1 мм

Рис. 6. Микрофотография микротрубчатой мембраны на основе SCT10-оксида, полученной методом фазовой инверсии.



Рис. 7. Температурная зависимость кислородных потоков для микротрубчатых мембран состава SCT10.

В отличие от мембран на основе недопированного SC-оксида, для которого ниже температуры 900°С наблюдается полное прекращение кислородного транспорта вследствие структурного перехода в гексагональную фазу [3], мембраны на основе SCT10 имеют высокие значения кислородных потоков вплоть до 600°С. Необходимо отметить, что состав SCT10 обладает наиболее высокими кислородными потоками среди известных составов, полученных допированием SC [17], что позволяет использовать SCT10 в качестве катодного материала для микротрубчатого СТ ТОТЭ.

На рис. 8 приведены первые результаты измерения вольт-амперной характеристики МТ топливной ячейки. Измерения проводили в температурном диапазоне 550-650°С. Как видно из рис. 8, пиковая мощность составляет 8, 30 и 45 мВт/см² при 550, 600 и 650°C соответственно. Несмотря на то, что значение напряжения разомкнутой цепи (OCV) близко к теоретическому (что свидетельствует о газоплотности электролитного слоя), мощность ячейки недостаточна для практического применения. Для увеличения мощности ячейки требуется снижение ее сопротивления (сопротивление ее компонентов – электродных и электролитного слоя, а также контактных сопротивлений между ними, что планируется достигнуть подбором температурного режима отжига в ближайшем будущем). Кроме того, для достижения требуемой мощности необходимо изготовление батареи из единичных элементов. Изготовление батарей является ключом к созданию электрохимических генераторов микротрубчатого типа с высокой объемной мощностью, которое в настоящее время находится на стадии разработки, о чем будет сообщено отдельно.



Рис. 8. Вольтамперная характеристика микротрубчатой топливной ячейки с катодным слоем состава SCT10.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что частичное замещение кобальта танталом в структуре SrCoO₃₋₆ приводит к подавлению образования гексагональной фазы и стабилизации высокотемпературной кубической фазы перовскита. С помощью ex situ высокотемпературной дифракции показано, что перовскит состава SrCo_{0.9}Ta_{0.1}O_{3 - б} обладает химической совместимостью с электролитом состава $\operatorname{Ce}_{0.8}\operatorname{Gd}_{0.2}\operatorname{O}_{2-\delta}$. Перовскит SrCo_{0.9}Ta_{0.1}O_{3 – δ} (SCT10) обладает высокими скоростями кислородного обмена с газовой фазой, о чем свидетельствуют данные по кислородной проницаемости микротрубчатых мембран, изготовленных методом фазовой инверсии из данного материала. Полученные данные позволяют рассматривать SCT10 в качестве перспективного катодного материала для среднетемпературного твердооксидного топливного элемента. В работе приведена вольт-амперная характеристика микротрубчатого среднетемпературного ТОТЭ, намечены пути увеличения ее мощности.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность И.Е. Барковскому за помощь в обработке экспериментальных данных по кислородной проницаемости микротрубчатых мембран состава $SrCo_{0.9}Ta_{0.1}O_{3-\delta}$ (SCT10).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках в рамках Программы СО РАН "Интеграция и развитие", проект № 27.1 (0301-2018-0011) и при поддержке ООО "ИнЭнерджи".

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Авторы О.А. Брагина и А.П. Немудрый придумали и разработали эксперимент, авторы А.С. Багишев, Н.В. Нифталиева и Б.В. Волошин синтезировали микротрубчатые ТОТЭ и провели их характеризацию. М.П. Попов провел измерения вольт-амперной характеристики. Авторы О.А. Брагина и А.П. Немудрый участвовали в обработке данных. Авторы О.А. Брагина, А.П. Немудрый и М.П. Попов участвовали в написании текста статьи. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Steele, B.C. and Heinzel, A., Materials for fuel-cell technologies, *Nature*, 2001, vol. 414, p. 345.
- Kilner, J.A. and Burriel, M., Materials for intermediatetemperature solid-oxide fuel cells, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2014, vol. 44, p. 365.
- De la Calle, C., Aguadero, A., Alonso, J.A., and Fernandez-Diaz, M.T., Correlation between reconstructive phase transitions and transport properties from SrCoO_{2.5} brownmillerite: A neutron diffraction study, *Solid State Sci.*, 2008, vol. 10, p. 1924.
- Belenkaya, I.V., Bragina, O.A., and Nemudry, A.P., Chapter 13 – Mixed Ionic-Electronic Conducting Perovskites as Nanostructured Ferroelastics, in Advanced Nanomaterials for Catalysis and Energy Synthesis, Characterization and Applications, Sadykov, V.A., Eds, Amsterdam: Elsevier Ltd, 2018, p. 515.
- Belenkaya, I.V., Matvienko, A.A., and Nemudry, A.P., Phase transitions and microstructure of ferroelastic MIEC oxide SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5} doped with highly charged Nb/Ta(V) cations, *J. Mater. Chem. A.*, 2015, vol. 3, p. 23240.
- Demont, A., Sayers, R., Tsiamtsouri, M.A., Romani, S., Chater, P.A., Niu, H., Martí-Gastaldo, C., Xu, Z., Deng, Z., Bréard, Y., Thomas, M.F., Claridge, J.B., and Rosseinsky, M.J., Single sublattice endotaxial

phase separation driven by charge frustration in a complex oxide, J. Am. Chem. Soc., 2013, vol. 135, p. 10114.

- Artimonova, E.V., Savinskaya, O.A., and Nemudry, A.P., Effect of B-site tungsten doping on structure and oxygen permeation properties of SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3 - δ} perovskite membranes, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2015, vol. 35, p. 2343.
- 8. Wang, F., Nakamura, T., Yashiro, K., Mizusaki, J., and Amezawa, K., Effect of Nb doping on the chemical stability of BSCF-based solid solutions, *Solid State Ionics*, 2014, vol. 262, p. 719.
- Savinskaya, O.A. and Nemudry, A.P., Oxygen permeability and structural features of SrFe_{1-x}W_xO_{3-δ} membranes, *J. Membr. Sci.*, 2014, vol. 459, p. 45.
- 10. Popov, M.P., Starkov, I.A., Bychkov, S.F., and Nemudry, A.P., Improvement of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ functional properties by partial substitution of cobalt with tungsten, *J. Membr. Sci.*, 2014, vol. 469, p. 88.
- Savinskaya, O.A., Nemudry, A.P., Nadeev, A.N., and Tsybulya, S.V., Synthesis and study of the thermal stability of SrFe_{1-x}M_xO_{3-z} (M = Mo, W) perovskites, *Solid State Ionics*, 2008, vol. 179, p. 1076.
- 12. Bokov, A.A., Influence of disorder in crystal structure on ferroelectric phase transitions, *J. Exp. Theor. Phys.*, 1997, vol. 84, p. 994.
- 13. Tan, X., Liu, Y., and Li, K., Preparation of LSCF Ceramic Hollow-Fiber Membranes for Oxygen Production by a Phase-Inversion/Sintering Technique, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, vol. 44, p. 61.
- Schiestel, T., Kilgus, M., Peter, S., Caspary, K.J., Wang, H., and Caro, J., Hollow fibre perovskite membranes for oxygen separation, *J. Membr. Sci.*, 2005, vol. 258, p. 1.
- Zhang, K., Ran, R., Ge, L., Shao, Z., Jin, W., and Xu, N., Systematic investigation on new SrCo_{1 - y}Nb_yO_{3 - δ} ceramic membranes with high oxygen semi-permeability, *J. Membr. Sci.*, 2008, vol. 323, p. 436.
- Popov, M.P., Bychkov, S.F., and Nemudry, A.P., Direct AC heating of oxygen transport membranes, *Solid State Ionics*, 2017, vol. 312, p. 73.
- 17. Zeng, P., Shao, Z., Liu, S., and Xu, Z.P., Influence of M cations on structural, thermal and electrical properties of new oxygen selective membranes based on $SrCo_{0.95}M_{0.05}O_{3-\delta}$ perovskite, *Sep. Purif. Tech.*, 2009, vol. 67, p. 304.