

Н. В. Борисова<sup>2</sup>, В. Г. Конаков<sup>1,2</sup> (✉), Н. Н. Новик<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет», г. Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> ООО «Научно-технический центр «Стекло и керамика», г. Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.762.5:621.35

## ПАРАМЕТРЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С МЕМБРАНОЙ, ИЗГОТОВЛЕННОЙ ИЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ПРЕКУРСОРА

В высокотемпературном топливном элементе использована мембрана состава 92 мол. %  $ZrO_2-Y_2O_3$ , изготовленная из наноразмерного порошка-прекурсора, что позволило снизить рабочую температуру топливного элемента до 973 К при сохранении высокого уровня электрохимических характеристик: сопротивления мембраны, потенциала разомкнутой цепи, силы тока топливного элемента.

**Ключевые слова:** диоксид циркония, топливный элемент, нанокерамика, прекурсор, электрохимические характеристики.

### ВВЕДЕНИЕ

Топливные элементы, т. е. устройства, в которых энергия химической реакции между топливом-восстановителем, в качестве которого обычно выступает водород, и окислителем (кислородом) непосредственно превращается в электрическую энергию, вызывают большой интерес исследователей [1–3]. Причина его — ряд неоспоримых достоинств, к которым, в частности, следует отнести экологичность и высокий КПД топливных элементов. Реализованы опытные образцы промышленных установок для получения электроэнергии [4]. Однако массовое использование таких установок при текущем уровне развития технологий невозможно, так как требуются новые инженерные решения для улучшения характеристик этих устройств и удешевления их изготовления. Большая часть работ в области топливных элементов [5–7] посвящена исследованию электродных процессов и поиску новых катализаторов в качестве замены дорогостоящих платиновых.

В настоящее время несколько угас интерес к исследованию электролитов для топливных элементов, особенно это характерно для нашей страны. Однако нельзя утверждать того, что данная область является полностью изученной и в ее рамках невозможно добиться серьезного прорыва за счет разработки новых электролитов и улучшения свойств уже существующих.

Наиболее распространенным электролитом, применяемым в высокотемпературных твердооксидных топливных элементах, является модифицированный диоксид циркония. Введение модификатора необходимо для получения флюоритоподобного твердого раствора, обладающего высокой ионной (кислородной) проводимостью. В качестве модификаторов применяют оксиды редкоземельных и щелочно-земельных металлов [8], классическим вариантом является оксид иттрия  $Y_2O_3$ . Вместе с тем диоксид циркония, модифицированный оксидом иттрия, обладает рядом недостатков, в первую очередь это высокая температура активации проводимости, что обуславливает работу топливных элементов при температурах 1273–1473 К.

В последнее время особый интерес вызывают топливные элементы, работающие в температурном интервале 873–1073 К, что невозможно для циркониевоиттриевой керамики, синтезированной методом традиционно твердофазного синтеза. Один из способов улучшения физико-химических характеристик твердых электролитов — использование высокодисперсной циркониевой керамики. Синтез такой керамики проводится на основе наноразмерных порошков-прекурсоров, для получения которых предложено большое количество методов [9–11]. Однако значительная часть методов требует применения дорогостоящего оборудования. Одним из наиболее простых, но в то же время перспективных методов получения наноразмерных прекурсоров, позволяющих синтезировать наноразмерную керамику, является золь-гель синтез в варианте обратного соосаждения из растворов, не требующий сложного



В. Г. Конаков  
E-mail: glasscer@yandex.ru

приборного обеспечения и больших энергозатрат. Однако электрохимические характеристики наноразмерной керамики, полученной из прекурсоров, синтезированных золь-гель, по-прежнему, изучены недостаточно.

Настоящую работу проводили с целью изучения электрохимических свойств топливного элемента, мембрана в котором сделана из наноразмерного прекурсора. Особое внимание при этом уделялось определению структуры прекурсора, что может позволить в дальнейшем проследить зависимость характеристик топливных элементов от строения твердого электролита.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Порошки-прекурсоры, отвечающие составу керамики 92 мол. %  $ZrO_2$  — 8 мол. %  $Y_2O_3$  синтезировали методом золь-гель синтеза в варианте обратного соосаждения. Для синтеза использовали следующие реактивы:  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  квалификации ч. д. а.,  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  и водный раствор аммиака квалификации х. ч. Смешанный 0,1 М раствор солей со скоростью 2 мл/мин добавляли в 1 М раствор  $NH_4OH$  при непрерывном перемешивании реакционной смеси многолопастной механической мешалкой. Синтез проводили в ледяной бане при 275–277 К и при постоянном значении рН реакционной среды 9–10 ед. Полученный гель отделяли от маточного раствора и промывали до нейтральной реакции промывных вод. Затем гель высушивали под давлением. Небольшое количество геля растирали между двумя химически инертными поверхностями, которые зажимали грузом массой 1 кг и помещали в сушильный шкаф с температурой 383 К. Продолжительность сушки 10 мин. Полученные порошки прокаливали при 873 К в течение 2 ч и мололи в планетарной мельнице Pulverisette 6 с частотой вращения 420 об/мин и 20 реверсами по 5 мин каждый. Размер агломератов в полученных порошках оценивали методом лазерной седиментографии на приборе Horiba LA950.

Для определения температур и типа фазовых превращений (эндо, экзо) прекурсоры исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии на калориметре «Netzsch STA 449 F1 Jupiter», скорость нагревания 10 К/мин.

Определение фазового состава и оценку размеров кристаллитов проводили с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре SHIMADZU XRD-600 с использованием  $Cu K_{\alpha}$  излучения ( $\alpha = 0,154$  нм) при комнатной температуре. Для идентификации веществ и сингоний использовали картотеку порошкограмм, приложенных к программе [13]. Средний размер кристаллитов оценивали по профилю наиболее интенсивного рефлекса с использованием формулы Шерера

$$d_{xrd} = K \frac{57,3\alpha}{\Delta \cos\theta}, \quad (1)$$

где  $d_{xrd}$  — размер области когерентного рассеяния (средний размер кристаллита);  $\theta$  — угол дифракционного рассеяния Брэгга;  $K$  — постоянная Шерера, зависящая от формы кристаллита ( $K$  рекомендуется и принята равной 1);  $\alpha$  — длина волны падающего излучения ( $\alpha = 0,15406$  нм);  $\Delta$  — ширина рефлекса на его полувысоте, град [14].

Для измерения электропроводности прекурсор прессовали в таблетки диаметром 30 и толщиной 3 мм. Спекание образцов проводили в печи с хромит-лантановыми нагревателями при 1723 К в течение 4 ч с последующим постепенным остыванием. Затем методом пикнометрии измеряли плотность образцов. В качестве пикнометрической жидкости применяли изопропиловый спирт.

Измерение сопротивления образцов  $R$  проводили с использованием моста емкостей В2-36. Измерения вели в интервале 453–723 К примерно через каждые 50 К как при нагревании, так и при охлаждении образца. Удельное сопротивление  $\rho$  рассчитывали по формуле

$$\rho = \frac{RS}{l},$$

где  $S$  — площадь контакта образца керамики с электродами,  $S = 1$  см<sup>2</sup>;  $l$  — толщина таблетированного образца керамики.

Путем преобразования уравнения Аррениуса [15]  $\sigma = \sigma_0 \exp(-\frac{E_A}{RT})$  с учетом того, что  $\sigma = \frac{1}{\rho}$ , где  $E_A$  — энергия активации процесса проводимости;  $T$  — абсолютная температура;  $\sigma_0 = \sigma$ , при  $T \rightarrow \infty$  было получено выражение для расчета энергии активации проводимости:

$$E_A = \frac{2,303R(\lg\rho_1 - \lg\rho_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}, \quad (2)$$

где  $\rho_1$  и  $\rho_2$  — удельное сопротивление проводника при  $T_1$  и  $T_2$  соответственно.

Для определения электрохимических характеристик получали образцы керамики в форме «колпачков», на которые с двух сторон припекали пористую платину, выполнявшую роль электродов. Измерения проводили в интервале 873–1073 К. В качестве топлива для топливного элемента использовали водород, в качестве окислителя — воздух при атмосферном давлении. Водород подавался из заранее заполненной емкости за счет разницы давлений. Перед подачей водорода в системе создавалось разрежение с помощью мембранного вакуумного насоса. При исследовании зависимости силы тока от температуры мультиметр устанавливали в режиме измерения силы тока, систему нагревали до 1073 К, затем к аноду топливного элемента подавали водород. Через 5–10 мин устанавливалось стационарное значение силы тока, после чего печь постепенно охлаждалась и через каждые 10–20 К измерялись величины силы тока в топливном элементе.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

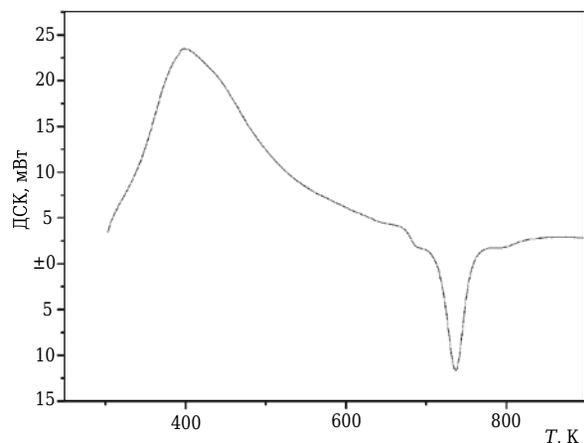
**Дисперсность порошков-прекурсоров.** Оценить размеры агломератов в порошках-прекурсорах было важно, так как одна из целей работы — определение зависимости электрохимических характеристик материала от дисперсности порошка-прекурсора, используемого при изготовлении керамики. Для определения размера частиц применяли два метода — лазерной седиментографии и оценки размеров кристаллитов с помощью формулы Шерера на основе данных рентгенофазового анализа. С помощью лазерной седиментографии удается получить информацию о размерах реально существующих в системе агломератов наночастиц. Показателем, непосредственно важным для определения характеристик топливных элементов, является распределение частиц по размерам, так как в данном случае учитывается непосредственный вклад частиц различного размера. Размер частиц определяли на двух стадиях обработки порошка:

- непосредственно после синтеза порошка-прекурсора для подтверждения образования наноразмерных частиц;

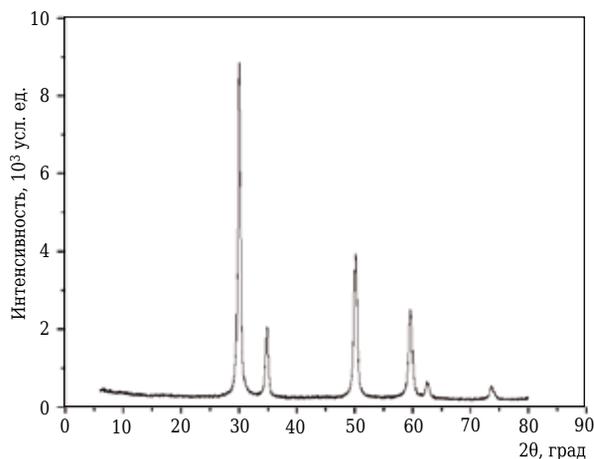
- после проведения всех процессов обработки порошка, таких как прокаливание при 873 К в течение 2 ч и помол. Далее такой прекурсор будет называться обработанным.

Выбор температуры прокаливания для получения обработанного прекурсора основывался на результатах исследования свежеприготовленного порошка методом ДСК (дифференциально-сканирующий калориметр). На рис. 1 обращает на себя внимание наличие экзотермического пика при 733 К, который предположительно отражает образование твердого раствора.

Действительно, данные рентгенофазового анализа (рис. 2), полученные для обработанного порошка, подтверждают образование флюоритоподобного твердого раствора, который, как уже упоминалось выше, характеризуется повышен-



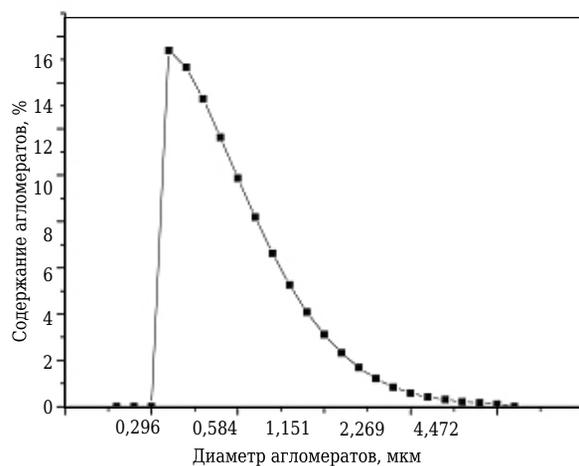
**Рис. 1.** Термограмма свежеприготовленного порошка-прекурсора



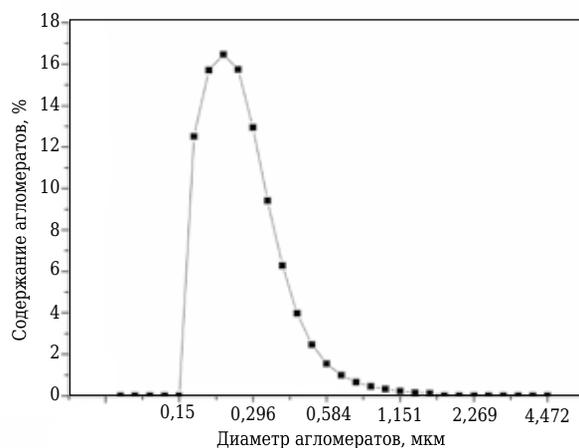
**Рис. 2.** Дифрактограмма обработанного прекурсора

ным значением высокотемпературной кислородной проводимости.

На рис. 3 и 4 показаны распределения агломератов по размерам в прекурсоре непосредственно после синтеза и в обработанном соответственно.



**Рис. 3.** Распределение агломератов по размеру в порошке-прекурсоре непосредственно после синтеза



**Рис. 4.** Распределение агломератов по размеру в обработанном прекурсоре

На основании распределений, полученных с помощью программного обеспечения, прилагаемого к прибору Horiba LA-950, был рассчитан средний размер агломератов в обоих случаях. Для свеже синтезированного порошка средний размер агломератов составил 480 нм, для обработанного 270 нм. С помощью формулы Шерера (1) был оценен размер кристаллитов в обработанном порошке, его величина составила 34,3 нм.

Таким образом, дисперсность обработанного прекурсора со структурой кубического твердого раствора оказалась выше, чем у свежеприготовленного. Следовательно, он может быть использован для изготовления твердого электролита.

Впоследствии обработанный порошок-прекурсор разделяли на две части. Из одной готовили мембраны в виде таблеток для измерения электропроводности керамики, из другой — образцы в виде «колпачков» для последующего нанесения на них платинового катализатора и проведения опытов с топливным элементом.

Влияние на электрические показатели керамики оказывает ее плотность. Плотность пресованной керамики была оценена методом пикнометрии. Величина плотности 4,77 г/см<sup>3</sup>, что составляет 85 % от теоретической плотности керамики этого состава.

**Определение электрохимических характеристик.** На рис. 5 представлена температурная зависимость удельного сопротивления образца. При температурах выше 503 К наблюдается линейная зависимость логарифма удельного сопротивления от обратной температуры.

Линейный участок зависимости подчиняется уравнению Аррениуса. На основании этого по соотношению (2) была рассчитана энергия активации проводимости керамики. Ее значение со-

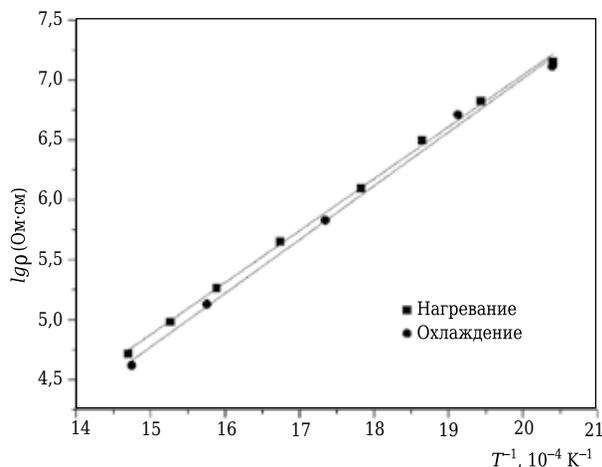


Рис. 5. Температурная зависимость удельного сопротивления образца  $\rho$

ставило 85 кДж/моль, что сопоставимо с имеющимися литературными данными [16].

Для топливного элемента с мембраной толщиной 3 мм и площадью контакта с электродами 10 см<sup>2</sup> был измерен потенциал разомкнутой цепи  $U$  (рис. 6). Это позволило сравнить поведение топливного элемента с идеальными термодинамическими моделями. Определяли также температурную зависимость силы тока  $I$  топливных элементов в области 873–1073 К (рис. 7). Температуры данного интервала ниже традиционного рабочего интервала топливных элементов, что представляет значительный интерес для исследователей, так как снижение позволит резко уменьшить операционные затраты при практическом применении. К тому же исследования при более высоких температурах сопряжены с рядом технологических сложностей.

Сила тока топливного элемента растет с повышением температуры. При 1073 К сила тока состав-

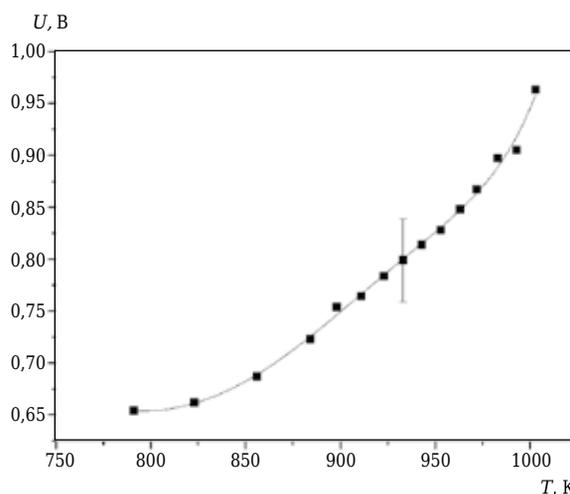


Рис. 6. Температурная зависимость потенциала разомкнутой цепи топливного элемента

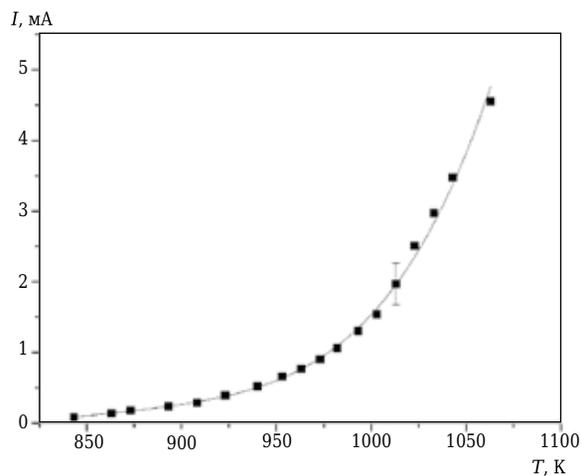
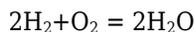


Рис. 7. Зависимость силы тока  $I$  топливного элемента от температуры  $T$

ляет 4,8 мА, ниже 843 К выделение электрической энергии практически не наблюдается. При 973 К потенциал разомкнутой цепи, т. е. электродвижущая сила топливного элемента  $E$ , составил 0,84 В.

Интересно сопоставить полученное в опыте значение  $E$  с максимально возможным для потенциалообразующей реакции



при следующих условиях: реакция протекает в топливном элементе обратимо при постоянных температуре, давлении и соотношении реагирующих веществ; число переноса ионов кислорода через циркониевоиттриевую мембрану равняется единице.

Тогда изменение стандартной энергии Гиббса реакции, как известно, равно электрической работе, которую может совершить элемент:

$$\Delta G^0 = nFE,$$

где  $n$  — число электронов, участвующих в потенциалообразующей реакции,  $n = 4$ ;  $F$  — число

Фарадея. С привлечением справочных данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ [17] была рассчитана величина  $E$  при 973 К, которая составила 1,01 В, т. е. полученное в опыте значение  $E$  составляет более 80 % от максимального значения, что является достаточно хорошим показателем.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом золь-гель синтеза в варианте обратного соосаждения получен наноразмерный порошок-прекурсор, отвечающий керамике состава 92 мол. %  $\text{ZrO}_2$  – 8 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Показано, что электрохимические характеристики топливного элемента, в котором использована мембрана, изготовленная из этого порошка, сопоставимы с имеющимися в литературе уже при 973 К. Необходима дальнейшая работа в этой области для создания промышленных установок высокотемпературных топливных элементов.

## Библиографический список

1. **Neef, H.-J.** International overview of hydrogen and fuel cell research / *H.-J. Neef* // *Energy*. — 2009. — Vol. 34. — P. 327–333.
2. **Gottesfeld, S.** Fuel cell techno-personal milestones 1984–2006 / *S. Gottesfeld* // *J. of Power Sources*. — 2007. — Vol. 171. — P. 37–45.
3. **Kirubakaran, A.** Review on fuel cell technologies and power electronic interface / *A. Kirubakaran, J. K. Shailendra, R. K. Nema* // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. — 2009. — Vol. 13. — P. 2430–2440.
4. **George, R.** Stats of tubular SOFC field unit demonstration / *R. George* // *J. of Power Sources*. — 2000. — Vol. 86, Issue 1/2. — P. 134–139.
5. **Wei, Zhou.** Progress in understanding and development of  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-x}$ -based cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells: A review / *Zhou Wei, Ran Ran, Shao Zongping* // *J. Power Sources*. — 2009. — Vol. 192. — P. 231–246.
6. **Daejong, You.** Park High performance membrane electrode assemblies by optimization of coating process and catalyst layer structure in direct methanol fuel cells / *You Daejong, Lee Yoonhoi, Cho Hyejung, Kim Joon-Hee* [et al.] // *Intern. J. Hydrogen Energy*. — 2011. — Vol. 36, Issue 8, April. — P. 5096–5103.
7. **Millington, B.** Novel method for preparing proton exchange membrane fuel cell electrodes by the ultrasonic-spray technique / *B. Millington, V. Whipple, B. G. Pollet* // *J. Power Sources*. — 2011. — Vol. 196, Issue 20, 15 October. — P. 8500–8508.
8. **Иванов-Шуц, А. К.** Ионика твердого тела : в 2 т. Т. 2. / *А. К. Иванов-Шуц, И. В. Мулин*. — СПб. : С.-Петербургский университет, 2010. — 1000 с.
9. **Masahiro, Yoshimura.** Hydrothermal synthesis of crystallized nano-particles of rare earth-doped zirconia and hafnia / *Yoshimura Masahiro, Sōmiya Shigeyuki* // *Materials Chemistry and Physics*. — 1999. — Vol. 61. — P. 1–8.
10. **Fuzhi, Shi.** Fabrication of well-dispersive yttrium stabilized cubic zirconia nanoparticles via vapor phase hydrolysis / *Shi Fuzhi, Yaogang Li, Zhi Hong* [et al.] // *Progress in Natural Sci.: Mat. Intern.* — 2012. — Vol. 22. — P. 15–20.
11. **Young-Hag, Koh.** Freezing of dilute ceramic/camphene slurry for ultra-high porosity ceramics with completely interconnected pore networks / *Koh Young-Hag, Song Ju-Ha, Lee Euh-Jung* // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2006. — Vol. 89. — P. 3089–3093.
12. **Ivanova, E. A.** The synthesis of nano-sized powders in the  $\text{ZrO}_2$ - $\text{HfO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  system / *E. A. Ivanova, V. G. Konakov, E. N. Solovyeva* // *Rev. Adv. Mater. Sci.* — 2003. — Vol. 4. — P. 41–47.
13. Картоотека порошкограмм PDF (powderdiffractionfile).
14. **Гинье, А.** Рентгенография кристаллов / *А. Гинье*. — М. : Физматгиз, 1961. — 604 с.
15. **Дамаскин, Б. Б.** Электрохимия / *Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина*. — М. : Химия, Колосс, 2006. — 672 с.
16. **Коровин, Н. В.** Топливные элементы и электрохимические установки / *Н. В. Коровин*. — М. : МЭИ, 2005. — 280 с.
17. **Barin, J.** Thermochemical properties of inorganic substances / *J. Barin, O. Knacke*. — Berlin, Heidelberg, N. Y., Düsseldorf : Springer-Verlag, 1973. — 921 p. ■

Получено 29.10.13

© Н. В. Борисова, В. Г. Конаков,  
Н. Н. Новик, 2014 г.