

КОНСОЛИДИРОВАННЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ТРЕХМЕРНЫЕ ОБЪЕКТЫ

УДК 621.791

И.Ю. Прохоров, Г.Я. Акимов

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
г. Донецк, ул. Розы Люксембург, 72, Украина, 83114

ВЛИЯНИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ЧАСТИЧНО СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Ключевые слова: нанопорошки, наноструктурные материалы, ионная проводимость, среднетемпературные твердооксидные топливные ячейки

Методом анализа переходных процессов при постоянном токе исследована ионная проводимость в биполярных среднетемпературных ячейках с керамическим твердым электролитом $3Y\text{-}\text{ЧСДЦ}$ и различными газовыми электродами. В ячейке с наноккомпозитными электродами $Ag/3Y\text{-}\text{ЧСДЦ}$ обнаружено повышение удельной проводимости до 5 раз по сравнению с такой же ячейкой со стандартными крупнозернистыми электродами на основе $LaCrO_3$ в обычном режиме работы SOFC и на 2 порядка при катодной поляризации в среднем диапазоне температур. Показано, что этот эффект целиком обусловлен ростом плотности носителей заряда сверх равновесной концентрации кислородных вакансий. Генерация избыточных носителей объясняется более интенсивными реакциями ионного обмена благодаря увеличению плотности тройных точек в наноструктурных электродах.

Введение

Традиционные представления об ионной проводимости в твердых телах основаны на неявном предположении о том, что плотность носителей заряда детерминирована функцией состояния и единственным параметром, ответственным за термическую активацию переноса заряда, служит скорость носителей. Иными словами, данный ионный проводник в любых данных термодинамических условиях в пределах его термохимической стабильности имеет определенную постоянную “собственную” плотность носителей заряда, включающую в себя как решеточные, так и примесные ионы. Тем самым предполагается, что отклик системы на такие внешние воздействия, как электрическое поле, изменение температуры и т. п., практически полностью выражается скоростью движения носителей.

© И.Ю. ПРОХОРОВ,
Г.Я. АКИМОВ, 2009

Принятый подход открывает возможность изучения механизмов быстрой диффузии ионов путем сравнения экспериментальных энергий активации с теоретически предсказанной высотой потенциальных барьеров, а также позволяет управлять ионной проводимостью путем оптимизации химического состава твердых электролитов.

Традиционный подход предполагает, что электроды, служащие источниками и стоками ионов в контакте с внешней средой, не имеют отношения к механизмам ионной проводимости в электролите, по крайней мере до тех пор, пока их мощность достаточна для поддержания пропускаемого электролитом тока. По этой причине электродные материалы обычно выбираются исходя из термохимической стабильности и предпочтение отдается крупнозернистым материалам ввиду их низкой спекаемости и малой скорости окисления, а также более высокой термостойкости и долговечности.

Однако недавние исследования твердотельных сильноточных ячеек на основе частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСДЦ) с нанокompозитными электродами, призванными обеспечить беспрепятственное прохождение больших ионных токов при электролизе за счет электрокаталитического действия при высокой удельной поверхности, показали повышение эффективности не только электродов, но и всей ячейки в целом, особенно при катодной поляризации [1]. Это открытие инициировало в последние два-три года ряд работ по твердооксидным топливным ячейкам (SOFC) с нанокompозитными каркасными электродами [2, 3], где было экспериментально показано, что достаточно высокая удельная мощность ячеек может быть достигнута уже при температурах 500–600 °С [3]. Каркасные электроды изготавливались либо пропиткой основы композита наночастицами [2], либо формированием волоконной наноструктуры [3]. Анализ механизмов реакций на нанoeлектродах и обзор способов их получения и применения даны в работе [4].

Таким образом, наноструктурные электроды открывают реальный путь к созданию среднетемпературных топливных ячеек (IT-SOFC), способных генерировать электроэнергию на месте потреб-

ления из любого топлива, не нуждающихся в дорогих катализаторах и при этом достаточно долговечных, причем на базе доступных и хорошо изученных керамических электролитов из ЧСДЦ.

В настоящей работе предложена новая конструкция среднетемпературных ячеек с нанокompозитными электродами, полученными осаждением из раствора на нанопорошки ЧСДЦ и холодным изостатическим прессованием (ХИП). Обнаруженные эффекты исследованы методом анализа переходных процессов при постоянном токе.

Материалы и методики

Нанопорошки ЧСДЦ состава $ZrO_2 + 3 \text{ мол.}\% Y_2O_3$ были приготовлены из коммерческого осаждаемого гидроксидного порошка производства Вольногорского государственного горно-металлургического комбината (ВГТМК) согласно ранее описанной технологии, включающей дегрануляцию, мокрый помол и обжиг при 940 °С [4]. Размер частиц полученных порошков составлял около 20 нм (рис. 1). Из этих порошков были изготовлены как керамические мембраны, так и нанокompозитные электроды.

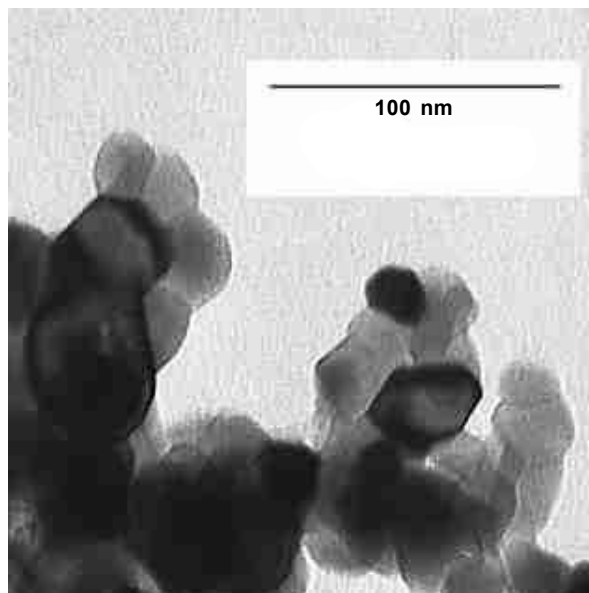


Рис. 1. Типичная структура нанопорошка ЧСДЦ

Плотные термостойкие керамические мембраны (гидростатическая плотность $5,8 \text{ г/см}^3$, толщина $0,8 \text{ мм}$, диаметр 8 мм) были получены ХИП при $0,6 \text{ ГПа}$ и спеканием при $1550 \text{ }^\circ\text{C}$ согласно работам [5, 6]. Стандартные газопроницаемые высокотемпературные электроды наносили на обе стороны мембран изостатическим напессовыванием крупнозернистого кристаллического хромита лантана при $0,6 \text{ ГПа}$. Для обеспечения механической прочности ячейки по периметру мембраны впрессовывали изолирующее охранное кольцо из оксида алюминия, так что оба порошка образовывали вокруг мембраны сплошную газопроницаемую оболочку. Следует отметить, что для осуществления такой процедуры керамический материал должен иметь достаточно высокую механическую устойчивость ко множественному индентированию [7].

Нанокompозитный электродный материал был получен осаждением Ag_2CO_3 из раствора нитрата на нанопорошок ЧСДЦ во взвешенном состоянии в сосредоточенном ультразвуковом поле с интенсивным перемешиванием. Расчетный состав наноматериала был близок к пределу перколяции серебра. Полученный порошок после тщательной промывки прокаливали при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ для восстановления карбоната до оксида и далее до металлического серебра, а затем использовали для формирования ячейки с наноэлектродами. При давлении ХИП $0,6 \text{ ГПа}$ плотность наноматериала составила $6,48 \text{ г/см}^3$, что соответствует открытой пористости 17% . Электроводы из тонкой ($\varnothing 0,1$) нихромовой проволоки впрессовывали в электроды во время ХИП. Общее сопротивление обоих наноэлектродов вместе с электроводами не превышало 3 Ом .

Электрические измерения производили по двухэлектродной схеме при постоянном токе через ячейку, помещенную в открытую трубчатую печь. Температура измерений в случае стандартной высокотемпературной ячейки достигала $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, а в случае ячейки с наноэлектродами была ограничена $530 \text{ }^\circ\text{C}$ ввиду размягчения металлического серебра. Приложенная разность потенциалов составляла $1,0 \text{ В}$, что соответствует рабочему напряжению SOFC, или $3,0 \text{ В}$ (катодная поляризация).

Переходные процессы регистрировали в течение $5\text{--}30$ мин после включения постоянного рабочего напряжения при заданной температуре. Температуры измерений выбирали близкими к рабочим температурам IT-SOFC ($700 \text{ }^\circ\text{C}$ для стандартной ячейки и $530 \text{ }^\circ\text{C}$ для ячейки с наноэлектродами) для повышения точности за счет максимально больших токов и минимальных температурных колебаний во время выдержки. Влияние температурных колебаний в пределах $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ устранялось путем введения поправок с использованием температурной зависимости проводимости.

Экспериментальные результаты

Экспериментальные кривые температурной зависимости проводимости приведены на рис. 2. Стандартная ячейка обнаружила типичную безгистерезисную зависимость с энергией активации около $1,06 \text{ эВ}$, что соответствует большинству литературных данных, в том числе и по абсолютным значениям [8, 9]. Ячейка с наноэлектродами при рабочем напряжении $1,0 \text{ В}$ продемонстрировала аналогичную кривую с энергией активации около $1,1 \text{ эВ}$, но лежащую почти на половину порядка выше. Эти значения, хотя и недостаточные для создания IT-SOFC ввиду ограничения рабочих температур, тем не менее существенно превышают проводимость как частично, так и полностью стабилизированного ZrO_2 и близки к проводимости тонких пленок и монокристаллов [9], а также к проводимости наиболее совершенных на данный момент электролитов в системе $\text{ZrO}_2\text{--Sc}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ [10].

Та же ячейка с наноэлектродами, как видно на рис. 2, при рабочем напряжении $3,0 \text{ В}$ обнаруживает кривую проводимости с аналогичной энергией активации, но лежащую на два порядка выше стандартной. Необходимо подчеркнуть, что в данном случае значения проводимости, достаточные для работы SOFC ($0,1 \text{ См/см}$), достигаются уже при температурах $500\text{--}550 \text{ }^\circ\text{C}$, в то время как в ячейке с обычными электродами они достижимы только при $900\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (см. рис. 2). Это позволяет рассматривать возможность разработки среднетемпературной топливной

ячейки как в данной конфигурации, так и с заменой серебра менее дорогим проводником.

Дальнейшее повышение рабочего напряжения оказалось невозможным ввиду достижения максимальной мощности источника питания. Плотность ионного тока через электродлит при этом превышала 2 A/cm^2 ; суммарное время работы составило около 1 ч, причем целостность и характеристики ячейки сохранились.

Следует отметить, что близкие энергии активации во всех трех случаях на рис. 2 сами по себе служат косвенным свидетельством близости скоростей движения носителей заряда и, следовательно, колоссальное усиление проводимости обусловлено главным образом увеличе-

нием числа носителей. Для получения более достоверной информации был выполнен анализ переходных процессов, возникающих после приложения разности потенциалов в стандартной и наноэлектродной ячейках.

Согласно теории изотермических переходных ионных токов [11], в ионном проводнике после приложения постоянной разности потенциалов начинается мобилизация подвижных ионов, которая достигает пика в момент, определяемый средней скоростью движения этих ионов. Таким образом, средняя скорость носителей заряда v может быть оценена как:

$$v = h / t \quad (1)$$

где h — средняя длина пробега (толщина мембраны), t — временная константа пика ионного тока. Для вычисления подвижности μ в электрическом поле напряженностью:

$$E = \Delta\phi / h \quad (2)$$

где $\Delta\phi$ — приложенная разность потенциалов, достаточно нормировать среднюю скорость (1) на E :

$$\mu = v / E \quad (3)$$

Общая площадь пика плотности тока $j(t)$ представляет собой не что иное, как перенесенный через единицу площади мембраны заряд Q . Следовательно, концентрация носителей n может быть найдена путем деления Q на элементарный заряд носителя тока q и толщину мембраны h :

$$n = \frac{Q}{qh} \quad (4)$$

В данном случае кислородной проводимости $q = 2e$.

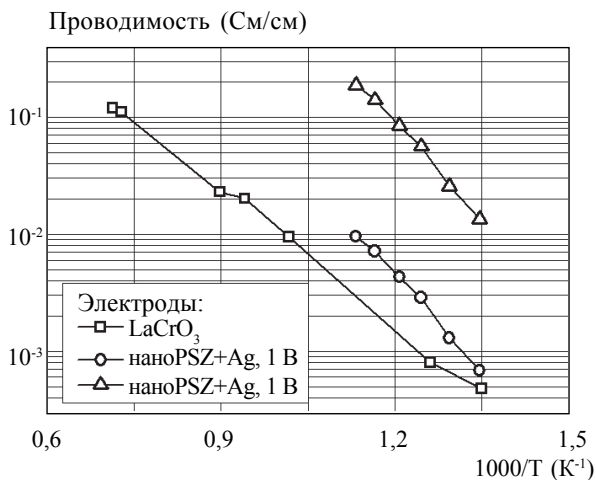


Рис. 2. Температурные зависимости ионной проводимости ячеек с электролитом 3Y-ЧСДЦ и различными электродами в аррениусовых координатах

Таблица. Параметры переноса в ячейках со стандартными и наноэлектродами

Параметр переноса заряда	Единицы	Стандартная ячейка (700 °С; 1,0 В)	Ячейка с наноэлектродами (530 °С; 3,0 В)
Скорость носителей	см/с	0,00122	0,00044
Подвижность носителей	см ² /(В·с)	0,00097	0,00001
Концентрация носителей	см ⁻³	$2,2 \times 10^{16}$	$1,4 \times 10^{21}$

Экспериментальные кривые переходного ионного тока для ячеек со стандартными и наноэлектродами представлены на рис. 3. Как видно из графиков, переходные явления в обеих ячейках описываются пиками с временными константами порядка нескольких минут, что вновь указывает на близкие и небольшие скорости носителей заряда. В то же время плотности ионных токов существенно различны.

Вычисленные по формулам (1)–(4) параметры переноса заряда приведены в таблице. Действительно, скорости носителей оказываются в пределах одного порядка, подвижности — двух порядков, а концентрации отличаются на пять порядков, что и объясняет колоссальный эффект нанокompозитных электродов (рис. 2).

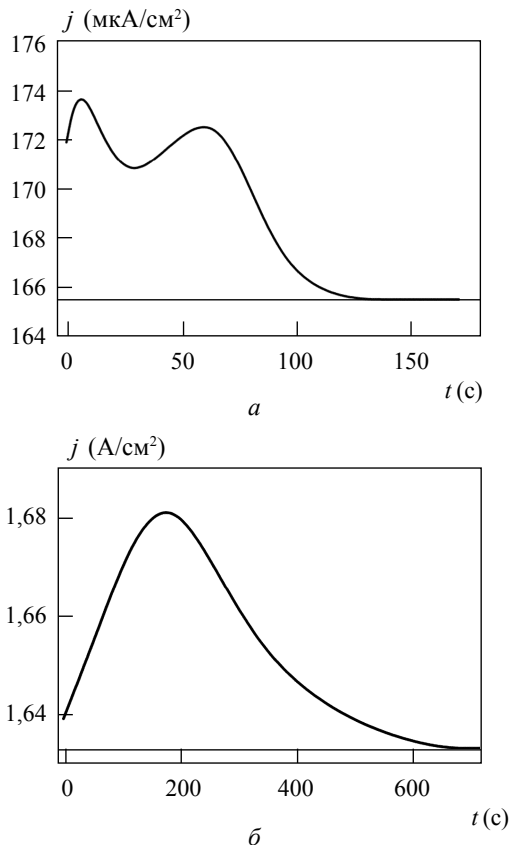


Рис. 3. Экспериментальные кривые переходного ионного тока для ячеек со стандартными электродами при 700 °С, 1,0 В (а) и нанокompозитными электродами при 530 °С, 3,0 В (б)

Обсуждение результатов

Для выявления причин обнаруженного резкого повышения концентрации носителей целесообразно сравнить полученные значения с концентрацией кислородных вакансий, ожидаемой в данном ионном проводнике при данных условиях.

Концентрация молекул ZrO_2 в данном материале составляет:

$$n_0 = \rho_0 / M \cong 3,0 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3} \quad (5)$$

где $\rho_0 \cong 6,1 \text{ г/см}^3$ — теоретическая плотность диоксида циркония в тетрагональной фазе, $M = 123 \text{ а.е.м.}$ — молекулярная масса. Поскольку содержание оксида иттрия в ЧСДЦ равно 3 мол.%, концентрацию примесно-вакансионных комплексов в предположении полного растворения можно оценить как:

$$n_k = 0,03 \cdot n_0 \cong 9,0 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} \quad (6)$$

Доля активированных комплексов или, иными словами, концентрация подвижных вакансий при данной температуре T может быть найдена в виде:

$$n^* = n_k \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \cong 3,0 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3} \quad (7)$$

где ΔG — свободная энергия Гиббса образования и движения вакансии. В выражении (7) для ячейки со стандартными электродами было принято экспериментальное значение $\Delta G = 1,06 \text{ эВ}$ из температурной зависимости рис. 1 и абсолютная температура $T = 973 \text{ К}$.

Сравнивая эту оценку с соответствующим значением в таблице, нетрудно заметить, что концентрация носителей заряда в стандартной ячейке на основе ЧСДЦ хорошо согласуется с предсказанной плотностью свободных вакансий при данной температуре. Этот вывод сам по себе тривиален, но в применении к ячейке с наноэлектродами он указывает на избыточность носителей, обеспечивающих anomalно высокую проводимость.

Можно предположить, что высокая удельная поверхность и плотность тройных точек контакта сред в нанокompозитных электродах способствуют генерации и аннигиляции большого числа неравновесных кислородных вакансий, создавая тем самым дополнительную индуцированную

ионную проводимость оксидного электролита за счет динамической нестехиометрии.

Выводы

Зарегистрирован эффект усиления ионной проводимости в ячейках с нанокompозитными электродами, обусловленный тем, что такие электроды становятся высокоэффективными генераторами носителей тока. Показано, что это, в свою очередь, приводит к резкому повышению проводимости ячейки при достаточно низкой температуре. Обнаруженный эффект после его более полного изучения позволит разрабатывать топливные ячейки с рабочими температурами порядка 500–550 °С.

Авторы благодарят кандидата физико-математических наук А.В. Катко (ИПМ НАНУ) за микрофотографии нанопорошка ЧСДЦ, полученные способом просвечивающей электронной микроскопии.

Методом аналізу перехідних процесів за постійного струму досліджено іонну провідність у біполярних середньотемпературних комірках із керамічним твердим електролітом 3Y–ЧСДЦ і різними газовими електродами. У комірки з нанокompозитними електродами Ag/3Y–ЧСДЦ виявлено підвищення питомої провідності до 5 разів порівняно з такою ж коміркою зі стандартними грубозернистими електродами на основі LaCrO₃ у звичайному режимі роботи SOFC та на 2 порядки за катодної поляризації в середньому діапазоні температур. Показано, що цей ефект цілком обумовлено зростанням щільності носіїв заряду понад рівноважну концентрацію кисневих вакансій. Генерація надлишкових носіїв пояснюється інтенсивнішими реакціями іонного обміну завдяки збільшенню щільності потрібних точок у наноструктурних електродах.

Ключові слова: нанопорошки, наноструктурні матеріали, іонна провідність, середньотемпературні твердооксидні паливні комірки

Ionic conduction in 3Y–PSZ based bipolar intermediate-temperature cells with different gas electrodes was studied using dc transient analysis. The cell with nanocomposite Ag/PSZ electrodes revealed up to five times increase in conductivity in the usual SOFC working mode and about two order increase in the cathode polarization mode as compared to the similar cell with conventional coarse-grained LaCrO₃ based electrodes in the intermediate temperature range. It is shown that this effect can be entirely attributed to huge amount

of extra charge carriers over equilibrium oxygen vacancy concentration. Generation of extra charge carriers can be related with enhanced ion exchange reactions due to highly increased density of triple points in nanostructured electrodes.

Key words: nanopowders, nanostructured materials, ionic conduction, intermediate-temperature solid-oxide fuel cells (IT-SOFC)

1. Gorte R.J., Vohs J.M., McIntosh S. Recent developments on anodes for direct fuel utilization in SOFC // Solid State Ionics. — 2004. — Vol. 175, Iss. 1–4. — P. 1–6.
2. Nanostructured solid oxide fuel cell electrodes / Sholkapper T.Z., Kurokawa H., Jacobson C.P. et al. // Nano Lettr. — 2007. — V. 7, №. 7. — P. 2136–2141.
3. Novel nano-network cathodes for solid oxide fuel cells / Zhao F., Wang Z., Liu M. et al. // J. Power Sources. — 2008. — Vol. 185, Iss. 1. — P. 13–18.
4. Arrigan D.W. M. Nanoelectrodes, nanoelectrode arrays and their applications // Analyst. — 2004. — Vol. 129, Iss. 11. — P. 1157–1165.
5. Prokhorov I.Yu. Durable nanocrystalline PSZ for SOFC and sensors // Solid Oxide Fuel Cells (SOFC IX): Proc. 207th Meet. Electrochem. Soc., Quebec, Canada, 2005. Vol. 2. Materials / Ed. by S. C. Singhal and J. Mizusaki. — Electrochem. Soc. Proc. Series, Pennington, NJ, 2005. — P. 998–1002.
6. Прохоров И.Ю. Цирконийоксидные материалы из осажденных порошков // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 12. — С. 6–13.
7. Прохоров И.Ю., Акимов Г.Я. Стабильность конструкционных материалов на основе ZrO₂ // Огнеупоры и техническая керамика. — 1998. — № 6. — С. 2–11.
8. Ionic conductivity and its temperature dependence of atmospheric plasma-sprayed yttria stabilized zirconia electrolyte / Zhang C., Li C.-J., Zhang G. et al. // Mater. Sci. Eng. B. — 2007. — Vol. 137, Iss. 1–3. — P. 24–30.
9. Nanoscale effects on the ionic conductivity in highly textured YSZ thin films / Kosacki I., Rouleau C.M., Becher P.F. et al. // Solid State Ionics. — 2005. — Vol. 176, Iss. 13–14. — P. 1319–1326.
10. Influence of powders on ionic conductivity of polycrystalline zirconias / K. Yamahara, C. Jacobson, S.J. Visco, L.C. De Jonghe // Solid Oxide Fuel Cells (SOFC VIII): Proc. 203th Meet. Electrochem. Soc., Paris, France, 2003 / Ed. by S. C. Singhal and M. Dokiya. — Electrochem. Soc. Proc. Series 2003-7, Pennington, NJ, 2003. — P. 187–195.
11. Frenning G., Stromme M. Theoretical derivation of the isothermal transient ionic current in an ion conductor: Migration, diffusion, and space-charge effects // J. Appl. Phys. — 2001. — Vol. 90, Iss. 11. — P. 5570–5575.
12. Mattsson M.S., Niklasson G.A. Isothermal transient ionic current as a characterization technique for ion transport in Ta₂O₅ // J. Appl. Phys. — 1999. — Vol. 85, Iss. 12. — P. 8199–8204.