

ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МНОГОСЛОЙНЫХ КАТОДОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ТОТЭ

Е.Г. Калинина^{1,2*}, Н.М. Богданович³, Д.И. Бронин^{2,3}, Е.Ю. Пикалова^{2,3},
А.А. Панкратов³

¹Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург, Россия

³Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: kalinina@iep.uran.ru

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются перспективными источниками энергии, которые эффективно преобразуют химическую энергию топлива в электрическую энергию, работают бесшумно и без вредных выбросов в окружающую среду. Основным направлением коммерциализации таких устройств является снижение рабочих температур, что, в свою очередь, ставит задачи поиска новых, активных при пониженной температуре, материалов и конструкционных решений, позволяющих снизить толщину электролита во избежание высоких омических потерь. В технологии изготовления ТОТЭ с тонкопленочным электролитом различают конструкции с несущим анодом, катодом, пористым электролитом и с металлическими подложками. Существуют различные методы нанесения тонких пленок [1]. Для реализации методов осаждения из газовой фазы, коллоидных методов, в частности электрофореза, в которых для формирования электролита используются наноразмерные порошки, необходимы специальные методы подготовки несущей пористой подложки и/или использование подложек с градиентной пористостью [2,3]. Среди технологий нанесения тонких пленок электролита электрофоретическое осаждение (ЭФО) является наиболее простым, не требующим дорогостоящего оборудования, гибким в плане выбора формы подложки и малозатратным по времени (для нанесения пленки в 1 мкм необходимое время в среднем составляет 1 мин) [4]. Применение катодных подложек по сравнению с анодными подложками предпочтительнее ввиду их высокой проводимости, что является одним из главных качеств, необходимых для успешного проведения ЭФО. Основная задача исследования - это поиск катодных материалов, показывающих низкую спекаемость наряду с хорошими электрохимическими свойствами. Материалы со смешанной кислород ионной и электронной проводимостью широко используются в качестве катодных материалов ТОТЭ из-за их более высокой электрохимической активности по сравнению с чисто электронными проводниками [5]. Катодные материалы со слоистой структурой $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (LNO) хорошо совместимы с широким рядом перспективных электролитных материалов ввиду низкого коэффициента термического расширения ($\text{КТР} \approx 13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [6]. Такие качества в сочетании с высокой температурой спекания приводят к целесообразности их использования в качестве функционального слоя электрода подложки. В

качестве коллекторного слоя необходимо использовать катодный материал с высокой электронной проводимостью, а именно $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ (LNFO), который близок по термомеханическим свойствам к материалу функционального слоя LNO. Технология формирования тонкой пленки электролита методом ЭФО включает, помимо подготовки подложек, приготовление стабильных суспензий. В наших ранее опубликованных работах показано, что приготовление таких суспензий упрощается в случае использования слабоагрегированных нанопорошков электролитов, полученных методом испарения лазером твердофазной мишени [7]. В нашей недавней работе [8] нами были проанализированы в деталях условия получения самостабилизированных суспензий нанопорошка $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (CSSBO) и формирование тонкопленочного электролита (2 мкм) на плотном LNO катоде. Естественным направлением развития этой работы является формирование электролитной пленки на пористой многослойной катодной подложке. Для этого необходимо выбрать катодные материалы и создать условия для формирования электрода подложки, которые могли бы удовлетворять следующим требованиям: высокой электропроводностью по всей поверхности подложки; однородностью электрических свойств вдоль поверхности, отсутствие непроводящих включений; минимальные неровности поверхности (шероховатость поверхности не более 0.20 мкм); стабильность структуры подложки при спекании электролита; близостью по термомеханическим свойствам электрода подложки и слоя электролита; и размером пор на поверхности подложки, который не должен превышать 1 мкм. В настоящей работе исследовано влияние удельной поверхности исходных порошков LNFO, синтезированных модифицированным методом Печини, введение порообразующего агента и влияние различной температуры спекания катодной подложки на ее пористость, газопроницаемость и электропроводность. Проведено сравнение результатов исследований с катодными подложками $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) [2].

Катодные материалы LNFO и LNO были синтезированы методом Печини и керамическим методом, соответственно. Порошок LNFO имел гексагональную структуру с параметрами решетки $a = b = 0.5505(3)$ нм, $c = 1.3272(7)$ нм. Удельная поверхность порошка LNFO составляла $6.8 \text{ м}^2/\text{г}$. По данным РФА анализа порошок LNO имел орторомбическую структуру с параметрами решетки $a=0.5448(1)$ нм, $b=0.5477(1)$ нм, $c=1.2667(8)$ нм. Удельная поверхность порошка LNO составляла 1.7 и $2.6 \text{ м}^2/\text{г}$. Из порошка LNFO был изготовлен коллекторный слой толщиной 1 мм, функциональный слой LNO был сформирован в два этапа: первый слой LNO ($1.7 \text{ м}^2/\text{г}$) толщиной 3-5 мкм наносили при помощи кисти на верхнюю часть подложки LNFO и спекали при температуре 1100°C в течение 2 ч. Второй слой LNO ($2.6 \text{ м}^2/\text{г}$) такой же толщины был спечен при температуре 1350°C , 1 час. При изготовлении катода использовали связующее поливинилбутираль (ПВБ). Нанопорошок электролитного материала CSSBO был получен методом лазерного испарения керамической мишени. Частицы нанопорошка имели сферическую форму со

средним диаметром 15 нм и удельной поверхностью 53 м²/г. По данным РФА анализа нанопорошок CSSBO имел кубическую структуру с параметром решетки $a = 0.5440$ (3) нм и ОКР=14(1) нм. Суспензии с концентрацией нанопорошка 10 г/л готовили в смеси изопропанол/ацетилацетон (50/50 об. %) с добавлением полимерного связующего БМК-5 (сополимер бутилметакрилата и метакриловой кислоты) в количестве 3.0 г/л для предотвращения растрескивания пленки во время сушки. Суспензию обрабатывали ультразвуком в течение 125 мин (УЗВ-13/150-ТН).

В результате проведенного исследования были сформированы многослойные катодные подложки на основе толстого коллекторного слоя LNFO с оптимизированной пористостью и электрическими свойствами и с тонким функциональным слоем LNO и определена возможность формирования газоплотного тонкопленочного электролита CSSBO на поверхности таких подложек методом циклического ЭФО.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 17-73-20011.

Список литературы

1. Хокинз М., Васантасри В., Сидки П. Металлические и керамические покрытия: Получение, свойства и применение. М.: Мир, 2000.
2. Beresnev S.M., Bobrenok O.F., Kuzin B.L., Bogdanovich N.M., Kurteeva A.A., Osinkin D.A., Vdovin G.K., Bronin D.I. // Russ. J. Electrochem. 2012. V. 48. P. 969–975.
3. Zarabian M., Yar A.Y., Vafaeenezhad S., Faghihi Sani M.A., Simchi A. // Journal of the European Ceramic Society. 2013. V. 33. P. 1815–1823.
4. Besra L., Liu M. // Progr. Mater. Sci. 2007. V. 52. P. 1–61.
5. Gao Zh., Mogni L.V., Miller E.C., Railsback J.G., Barnett S.A. // Energy Environ. Sci. 2016. V. 9. P. 1602–1644.
6. Kolchugin A.A., Pikalova E.Yu., Bogdanovich N.M., Bronin D.I., Pikalov S.M., Plaksin S.V., Ananyev M.V., Eremin V.A. // Solid State Ionics. 2016. V. 288. P. 48–53.
7. Kalinina E.G., Efimov A.A., Safronov A.P. // Thin Solid Films. 2016. V. 612. P. 66–71.
8. Kalinina E.G., Pikalova E.Yu., Menshikova A.V., Nikolaenko I.V. // Solid State Ionics. 2016. V. 288. P. 110–114.