

УДК 544.653

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{O}_{4\pm\delta}$ ДЛЯ АНОДОВ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ¹⁾

© 2018 г. В. А. Колотыгин^{1,*}, В. А. Носкова^{1,2},
С. И. Бредихин¹, В. В. Хартон¹

¹Институт физики твердого тела РАН

132432, Черноголовка, Московская обл., ул. академика Осипяна, 2, Россия

²НИТУ “МИСЦ” Московский Институт стали и сплавов

119991, Москва, Ленинский просп., 4, Россия

*e-mail: kolotygin@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 02.08.2017 г.

Подписана в печать 12.01.2018 г.

Исследована система Fe-Ni-O для получения биметалл-содержащих композитных анодов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Растворимость никеля в структуре шпинели $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{O}_{4\pm\delta}$ при атмосферном давлении кислорода составляет $\sim 1/3$. Умеренное восстановление при 1023 К и $p(\text{O}_2) \approx 10^{-20}$ атм приводит к частичному разложению шпинелей с образованием электрон-проводящей фазы $(\text{Fe}, \text{Ni})_{1-y}\text{O}$ и субмикронных биметаллических Fe-Ni-частиц на поверхности оксидов, с потенциально высокой каталитической активностью. Электронная проводимость имеет термически-активированный характер и существенно возрастает при восстановлении. В анодных условиях ТОТЭ электропроводность достигает 30–100 См/см, в то время как коэффициенты термического расширения составляют $\sim 12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что обеспечивает совместимость с твердыми электролитами. Вместе с тем, значительные объемные изменения при редокс-циклировании, составляющие до $\sim 1\%$ в линейной шкале, делают необходимым введение дополнительных компонентов, таких как иттрий-стабилизированный диоксид циркония (YSZ). Поляризационное сопротивление модельного композитного анода из восстановленного $\text{Fe}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$ и YSZ, нанесенного на твердоэлектролитную мембрану YSZ, составило около 1.8 Ом см² при 923 К в атмосфере 4% $\text{H}_2\text{-Ar-H}_2\text{O}$.

Ключевые слова: анод ТОТЭ, шпинель, кермет, электронная проводимость, коэффициент Зеебека, термическое расширение, химическое расширение, поляризационное сопротивление.

DOI: 10.7868/S0424857018060099

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день в качестве анодов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) используются преимущественно металло-керамические композиты (керметы), в состав которых входит никель, обеспечивающий электронную проводимость и электрохимическую активность анода, и оксидная фаза, например, на основе диоксида циркония, позволяющая механически стабилизировать электродный слой и расширить зону электрохимической реакции за счет ионной проводимости [1–3].

Высокое содержание Ni (>(50–70) об. %) может приводить к деградации из-за агломерации металлических частиц, их окисления при высоких анодных токах и каталитической активности по отношению к реакции Будуара (осаждению углерода). Поэтому важен поиск новых анодных материалов с уменьшенным содержанием никеля. К таковым, в частности, относятся керметы, где в качестве электронного проводника использованы сплавы или смеси металлов типа Fe-Ni, Fe-Co, Ni-Cu и т.д. [4–10]. Например, для ТОТЭ с многослойным анодом, где в качестве токосъемного слоя использовался сплав Fe-Ni, была достигнута мощность 400–600 мВт/см² при 873–923 К. Было найдено, что в окислительных условиях происходит частичное взаимодействие между NiO и FeO_x с образованием

¹⁾ Публикуется по материалам IV Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Суздаль, 2017.

соединения со структурой шпинели $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{O}_4$ [5]. Отмечено, что биметалл-содержащие аноды и катализаторы на основе данной системы обеспечивают значительные преимущества при применении в углеводородных средах [5, 11–13].

Вместе с тем, информация по термодинамическим пределам существования фаз, кинетике фазовых переходов в системе Fe-Ni-O и соответствующим изменениям функциональных свойств материалов в среднетемпературном интервале (750–1050 К), критически важно для разработки ТОТЭ, является весьма ограниченной. Фазовые равновесия, особенности дефектообразования и механизмы переноса в данной системе были систематически изучены для температур выше 1270–1370 К (например, [14–16]). В то время как базовые механизмы электронного транспорта сохраняются в широкой области температур, поведение оксидных и композиционных материалов в условиях, близких к условиям функционирования ТОТЭ, отличается значительным возрастанием роли морфологии материалов, поверхностных процессов и устойчивости термодинамически метастабильных состояний [14–19].

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию шпинелей $\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4\pm\delta}$ ($0.4 \leq x \leq 1.5$) и композитов на их основе для применения в качестве прекурсоров биметалл-содержащих анодов и катализаторов. Основное внимание было уделено анализу фазовой стабильности, термического расширения, электропроводности, а также термомеханического поведения материалов при циклировании химического потенциала кислорода. Были проведены оценки электрохимической активности модельных композитных электродов, полученных путем частичного восстановления $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{O}_{4\pm\delta}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы состава $\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4\pm\delta}$ ($0.4 \leq x \leq 1.5$) были синтезированы глицин-нитратным методом, позволяющим обеспечить гомогенность и высокую дисперсность оксидных продуктов реакции. В качестве исходных реактивов использовали нитрат никеля и оксалат железа. Определение точного содержания воды в кристаллогидратах проводилось термогравиметрическим методом с использованием анализатора Setaram Setsys Evolution 16/18 (Франция). Навески нитрата никеля и глицина растворяли в воде, куда впоследствии был добавлен раствор соли железа в азотной кислоте. Навеска глицина рассчитывалась в полуторакратном избытке по отношению к суммарному содержанию нитратных групп в $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и HNO_3 , израсходованной для растворения оксалата железа. На последующих стадиях проводили выпаривание воды до самовозгорания, после чего полученную пенообразную смесь просушивали при температуре 473 К

и прокаливали при 1073 К для удаления воды, непрореагировавших нитратов и органических компонентов.

Для изготовления плотных керамических образцов применяли одноосное гидравлическое прессование порошков под давлением 50–100 МПа в диски диаметром 10–20 мм и толщиной 0.6–1.5 мм. Аналогичный способ формования использовали для изготовления мембран твердого электролита $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ (8YSZ) из коммерческого порошка HSY-8 (Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo, Япония). Спрессованные диски спекали на воздухе или в необходимой газовой атмосфере в температурном интервале 1473–1673 К. Для измерений электропроводности, коэффициента Зеебека, а также дилатометрии из полученных керамических дисков вырезали образцы в форме брусков при помощи прецизионного отрезного станка TechCut 4 (Allied, США).

Композиционные порошки $\text{Fe}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$ –8YSZ получали путем перемешивания порошка синтезированной оксидной фазы с порошком 8YSZ в необходимом соотношении и последующим перемолом смеси в планетарной шаровой мельнице Пульверизетте 5 (Fritsch, Германия) с шарами из оксида циркония.

Для изучения стабильности материалов в восстановительных условиях порошки отжигали в смеси 4% H_2 –Ar– H_2O . Парциальное давление кислорода в реакторе контролировали при помощи кислородного датчика на основе оксида циркония.

Фазовый состав исследуемых материалов был изучен методом рентгенофазового анализа (РФА). Рентгенограммы были получены при помощи дифрактометра D-500-Braun X02-1787 (Siemens, Германия) в CuK_α -излучении. Расчет параметров элементарной ячейки однофазных составов проводили в программной среде PowderCell. Электронная микроскопия порошков, керамики и электродных слоев до и после электрохимических измерений проводилась при помощи сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения Supra 50VP (LEO Carl Zeiss, Германия). Дилатометрические исследования проводили с использованием вертикального дилатометра L75/N1 (Linseis, Германия). Для оценки термического расширения измерения выполняли, в зависимости от материала, в потоке воздуха или аргона в режиме непрерывного нагрева до 1373 К и охлаждения со скоростью 3 К/мин. Изотермические измерения химического расширения проводили при 973 К в режиме переключения атмосферы в последовательности “воздух → Ar → 4% H_2 –Ar → Ar → воздух → Ar → 4% H_2 –Ar → Ar → воздух” с выдержками в течение 0.5–3.0 ч. Парциальное давление кислорода в выходящей из дилатометра газовой смеси определяли при помощи электрохимического датчика. Удельная электропроводность была измерена четырехзондовым методом на постоянном токе.

Измерения проводимости и коэффициента Зеебека проводили в потоке воздуха или аргона, а также в установке с электрохимическим контролем состава газовой среды [20].

При изготовлении пасты для нанесения электродных слоев в композитный порошок добавляли связующее Heraeus V-006A (Германия) в массовом соотношении 1:1 с последующим смешиванием в планетарном миксере ARE-250 (Thinky, Япония). Паста наносилась на обе стороны твердоэлектролитной мембраны при помощи печати; затем проводился отжиг при 1473 К на воздухе в течение 2 ч. Поверхностная плотность электродов после отжига составляла 5–10 мг/см².

Измерения поляризационного сопротивления проводили методом импедансной спектроскопии в ячейке с симметричными анодами с использованием потенциостата-гальваностата Autolab 302 NPGSTAT (Нидерланды) со встроенным модулем FRA-32M2 в частотном диапазоне 1 МГц – 2 МГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА (рис. 1), растворимость никеля в решетке $\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4\pm\delta}$ лежит в диапазоне 33–50 ат. %. Избыточное количество никеля ($x = 1.5$) приводит к образованию примеси на основе NiO (рис. 1г), в то время как отсутствие примесей на рентгенограмме $\text{Fe}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$ после синтеза на воздухе или кислороде достигается лишь при медленном охлаждении (рис. 1а). Данное поведение согласуется с фазовой диаграммой Fe_2O_3 –NiO при атмосферном давлении кислорода (рис. 2), в соответствии с которой твердые растворы $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{O}_{4\pm\delta}$ со структурой шпинели образуются на воздухе до ~33 ат. % и температурах ниже 1473 К. Микроскопический анализ керамики $\text{Fe}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$ (рис. 3а) показал наличие доменов (10–50 мкм), обогащенных никелем и разделенных с основной фазой четкой границей. Согласно фазовой диаграмме и результатам микрозондового рентгенофлуоресцентного анализа (табл. 1), продуктом частичного разложения шпинели является фаза бунзенита $(\text{Ni}, \text{Fe})_{1-y}\text{O}$, что объясняет повышенное содержание никеля в доменах. С точки зрения формирования электродных материалов, такие домены могут способствовать образованию высокодиспергированных

Таблица 1. Результаты микрозондового элементного анализа, полученные в зонах 1–3 на рис. 3а

Зона	Отношение Fe : Ni (ат.)
1	1 : 7.7
2	1 : 3.5
3	2.1 : 1

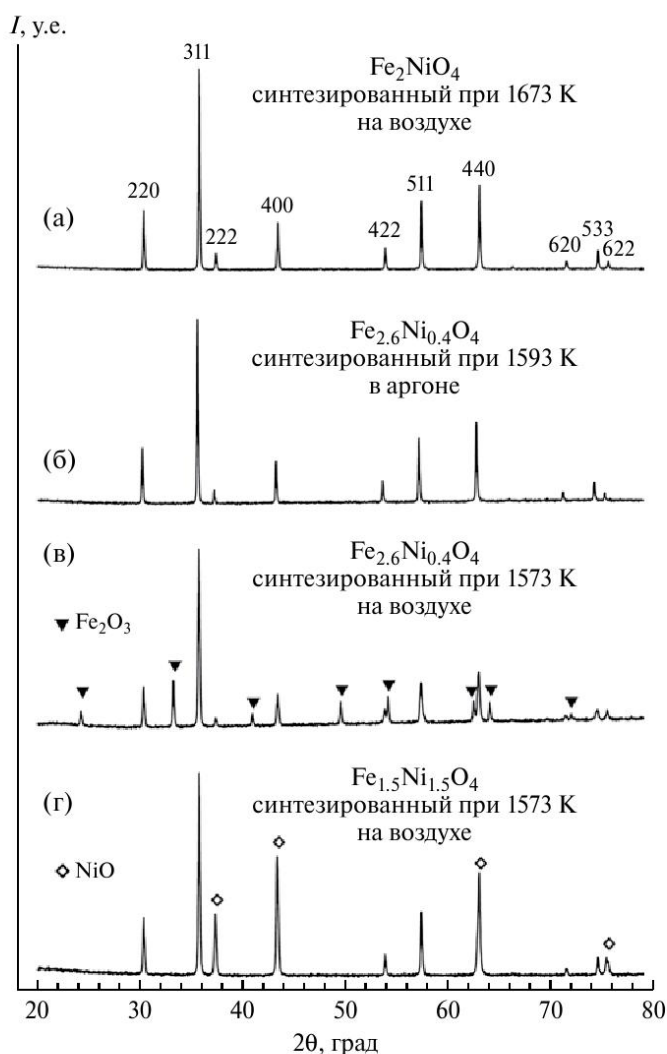


Рис. 1. Рентгенограммы порошков $\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4\pm\delta}$ при $x = 1$ (а), 0.4 (б, в), 1.5 (г) после синтеза на воздухе (а, в, г) и в аргоне (б).

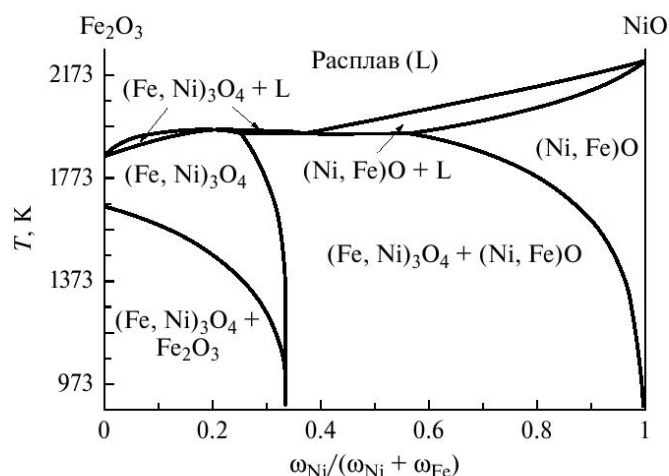


Рис. 2. Фазовая диаграмма Fe_2O_3 – NiO на воздухе, построенная по данным [28, 29].

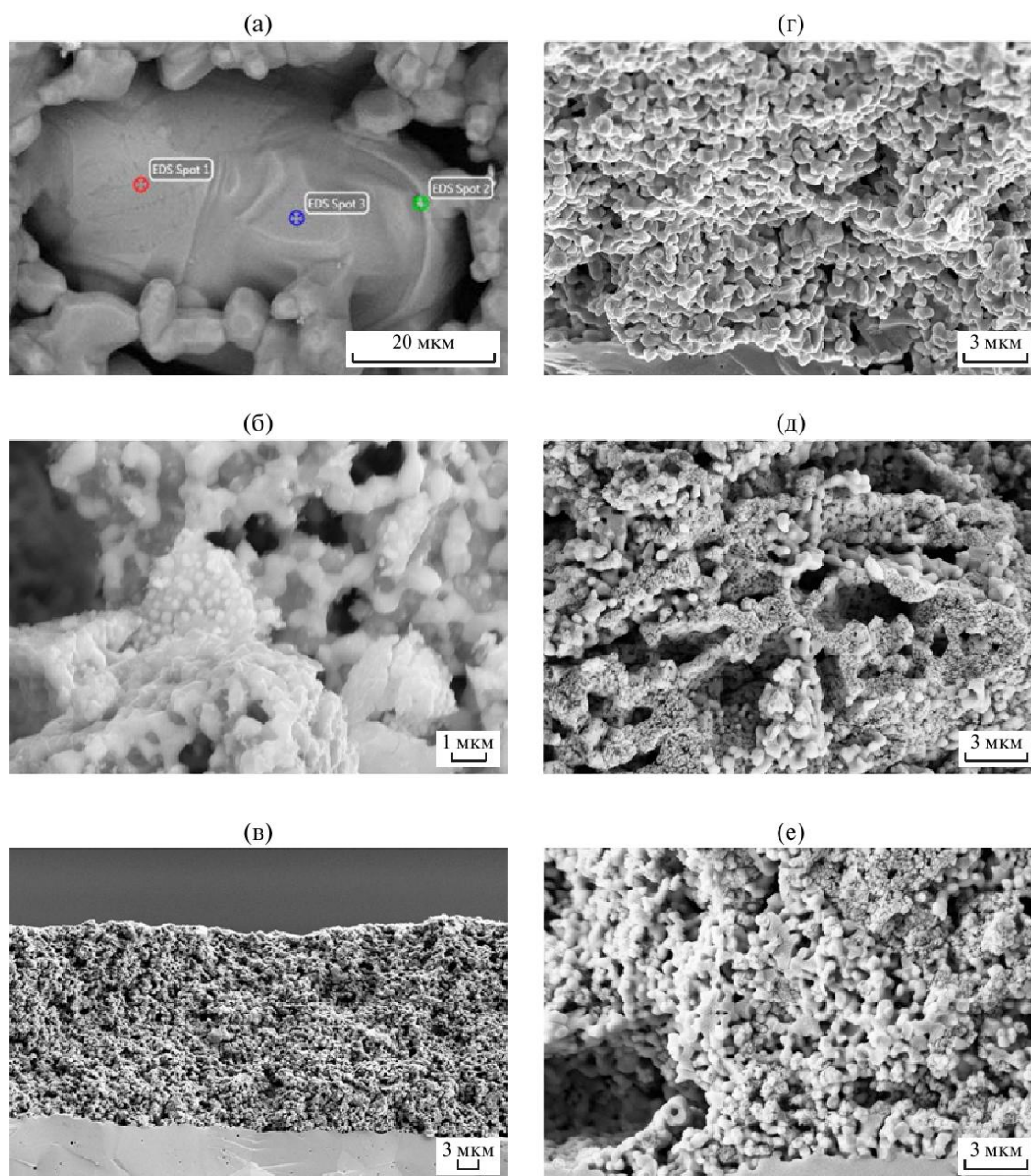


Рис. 3. Микрофотографии керамики $\text{Fe}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$ после отжига при 1673 К на воздухе (а); порошка $\text{Fe}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$ после отжига при 973 К в 4% $\text{H}_2 - \text{Ar} - \text{H}_2\text{O}$ (б); электродного слоя $\text{Fe}_2\text{NiO}_{4\pm\delta} - 8\text{YSZ}$ (80–20 об. %), нанесенного на мембрану 8YSZ и вожатенного при 1473 К на воздухе (в); электродного слоя $\text{Fe}_2\text{NiO}_{4\pm\delta} - 8\text{YSZ}$ (50–50 об. %), восстановленного при 873 К в течение 1 ч (г), при 923 К в течение 5 ч (д), при 973 К в течение 25 ч (е).

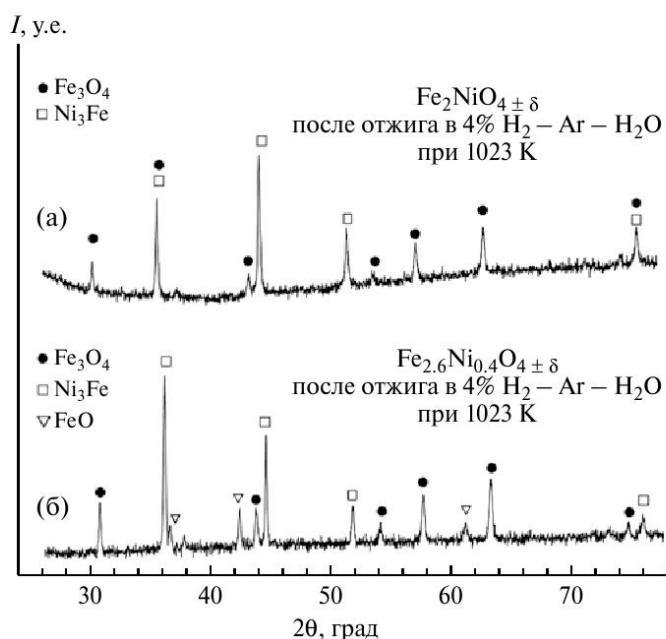
металлических частиц — каталитических центров в восстановительных условиях.

Однофазные порошки и керамику $\text{Fe}_{2.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{4\pm\delta}$ удалось получить лишь в инертных атмосферах (например, в аргоне при $p(\text{O}_2) \approx 10^{-5}$ атм), в то время как при синтезе на воздухе или последующем окислении наблюдается образование фазы гематита Fe_2O_3 (рис. 1б, 1в), обладающей низкой электропроводностью. Изучение транспортных и термомеханических свойств данного материала проводилось, следовательно, в атмосфере аргона.

Наблюдаемый предел растворимости никеля в $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{O}_{4\pm\delta}$ очень близок к доле тетраэдрических узлов в решетке шпинели, что, на первый взгляд, предполагает образование структуры прямой шпинели, в которой все октаэдрические узлы заполнены катионами Fe^{3+} , а ионы Ni^{2+} расположены в тетраэдрической подрешетке (1/3 от общего числа катионных позиций). Однако это предположение противоречит литературным данным, в которых отмечается высокая склонность никеля к заполнению октаэдрических узлов [21–23].

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки, энергия активации удельной электропроводности и средние коэффициенты термического расширения $\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4\pm\delta}$

Материал	Атмосфера при синтезе и измерениях	a , нм	Электропроводность		Термическое расширение	
			T , К	E_a , кДж/моль	T , К	$\text{КТР} \times 10^6$, K^{-1}
$\text{Fe}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$	воздух $p(\text{O}_2) = 0.21$ атм	0.8337(2)	650–900	110 ± 4	900–1370	11.9 ± 0.1
$\text{Fe}_{2.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{4\pm\delta}$	аргон $p(\text{O}_2) = 10^{-6} - 10^{-4}$ атм	0.8362(2)	800–1010	63 ± 9	900–1370	11.8 ± 0.1

**Рис. 4.** Рентгенограммы $\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4\pm\delta}$ при $x = 1$ (а), 0.4 (б) после отжига при 973 К в 4% $\text{H}_2 - \text{Ar} - \text{H}_2\text{O}$.

В частности, в работе [22] степень обращенности (γ), соответствующая доле допанта в октаэдрической подрешетке $[\text{Fe}_{2-\gamma}\text{Ni}_\gamma]_{\text{oct}}[\text{Fe}_\gamma\text{Ni}_{1-\gamma}]_{\text{tet}}\text{O}_4$, была определена как 0.70 ± 0.28 . Параметры элементарной решетки шпинели (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) уменьшаются при увеличении

Таблица 3. Фазовый состав $\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4\pm\delta}$ после 24-часового отжига в атмосфере 4% $\text{H}_2 - \text{Ar} - \text{H}_2\text{O}$ при 1023 К

Исходная фаза	Фазовый состав после отжига
$\text{Fe}_{2.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{4\pm\delta}$	76% Fe_3O_4 12% Ni_3Fe 12% FeO
$\text{Fe}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$	69% Fe_3O_4 31% Ni_3Fe

концентрации никеля (табл. 2). Предполагая незначительную катионную нестехиометрию, данная тенденция может быть обусловлена частичным замещением низкоспиновых катионов Fe^{2+} ($r_{\text{ion}} = 0.063$ нм) катионами Ni^{2+} ($r_{\text{ion}} = 0.055$ нм) преимущественно в тетраэдрической подрешетке, поскольку при аналогичном замещении в октаэдрических узлах наблюдалось бы противоположное изменение параметра решетки, в то время как разница между катионными радиусами Fe^{3+} и Ni^{3+} незначительна [24].

Восстановление материалов в анодных условиях приводит к образованию твердых растворов $(\text{Fe}, \text{Ni})_{1-y}\text{O}$ и металлической фазы Fe_3Ni (рис. 4). В частности, при 1023 К в увлажненной смеси 4% $\text{H}_2 - \text{Ar}$ при $p(\text{O}_2) \approx 3.5 \cdot 10^{-20}$ атм содержание биметаллической фракции составляет 10–30% (табл. 3). Увеличение содержания никеля снижает долю оксидов, в соответствии с большей склонностью никеля к восстановлению по сравнению с железом [16]. Электронный микроскопический анализ показал наличие металлических частиц диаметром 100–500 нм на поверхности оксидной фазы (рис. 3б).

На дилатометрических кривых $\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4\pm\delta}$ наблюдается плавное увеличение коэффициентов термического расширения (КТР) при нагревании до ~ 800 К, после чего зависимость становится практически линейной (рис. 5). Аналогичное поведение характерно для нелегированного $\text{Fe}_3\text{O}_{4\pm\delta}$ [25], где при 600–800 К происходит переход “ферромагнетик \rightarrow парамагнетик” [23]. Допирование никелем частично подавляет данный переход, и изменение КТР становится менее ярко выраженным. КТР материалов с $x = 1$ и $x = 0.4$ в высокотемпературной области составляют $\sim 12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ на воздухе и в аргоне соответственно (табл. 2). Данный уровень расширения приемлем для изготовления электродных слоев. Однако проблему представляет химическое расширение при восстановлении, связанное с изменениями состава оксидной фазы и/или фазовыми превращениями. В частности, при изотермическом редокс-циклировании композита $\text{Fe}_2\text{NiO}_{4\pm\delta} - \text{YSZ}$ (80–20 об. %) в последовательности, представленной

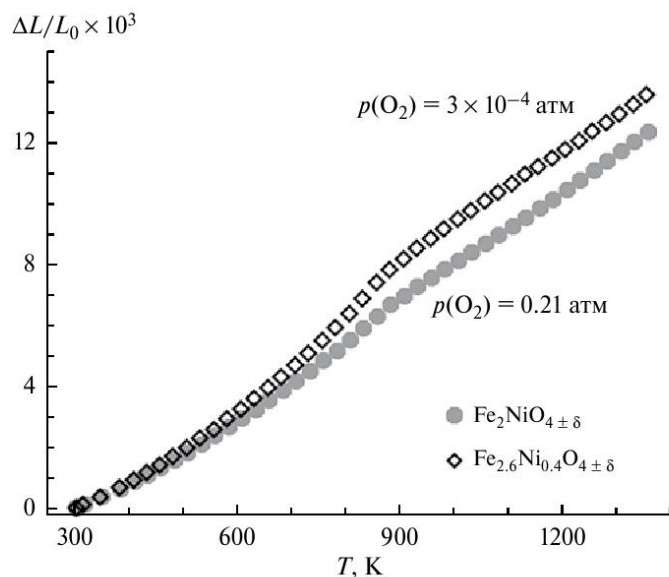


Рис. 5. Температурные зависимости относительного удлинения, полученные в режиме постоянного нагрева керамики $\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4\pm\delta}$ для $x = 1$ и 0.4 на воздухе и в аргоне, соответственно.

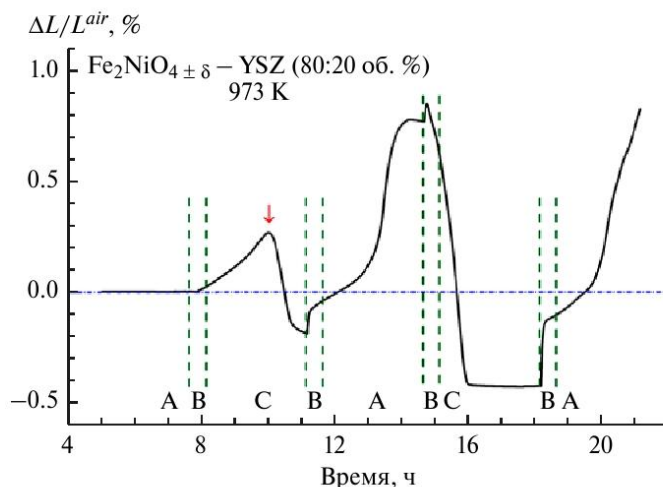


Рис. 6. Изотермическая зависимость относительного удлинения от времени для керамики $\text{Fe}_2\text{NiO}_{4\pm\delta} - 8\text{YSZ}$ (80–20 об. %), полученная в режиме циклирования химического потенциала кислорода. Зоны, отмеченные внизу рисунка, соответствуют газам: A – воздух, B – аргон, C – смесь 4% H_2 – Ar . Вертикальная стрелка соответствует максимальному удлинению при начальном восстановлении (см. текст).

на рис. 6, линейные изменения размера составляют до 1%. При первоначальном восстановлении материала (до точки, обозначенной вертикальной стрелкой на рис. 6) происходит расширение на $\sim 0.25\%$, связанное с ростом концентрации Fe^{2+} и выделением фазы $(\text{Fe}, \text{Ni})_{1-y}\text{O}$. Дальнейшее восстановление приводит к образованию металлической фазы с более высокой плотностью, что обуславливает $\sim 0.5\%$ сжатие. Амплитуда химического расширения увеличивается при последующем редокс-циклировании в результате микроструктурных изменений, связанных с фазовой сегрегацией, и ускорением кинетики переходов. Хотя наблюдаемые приращения объема значительно ниже по сравнению с аналогичными параметрами при восстановлении NiO [26, 27], для обеспечения термомеханической стабильности анодов требуется увеличение содержания YSZ с целью дальнейшего снижения химического расширения.

Электропроводность шпинелей $\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4\pm\delta}$ имеет термически активированный характер (рис. 7). Увеличение содержания никеля снижает проводимость и увеличивает соответствующую энергию активации (табл. 2). Данное поведение предполагает доминирующий вклад редокс-пары $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, в то время как катионы Ni^{2+} в значительной степени исключены из процессов электронного переноса. Снижение парциального давления кислорода до 10^{-4} атм приводит к умеренному росту проводимости (рис. 8а). В сочетании с отрицательным значением коэффициента Зеебека (рис. 8б), это однозначно свидетельствует

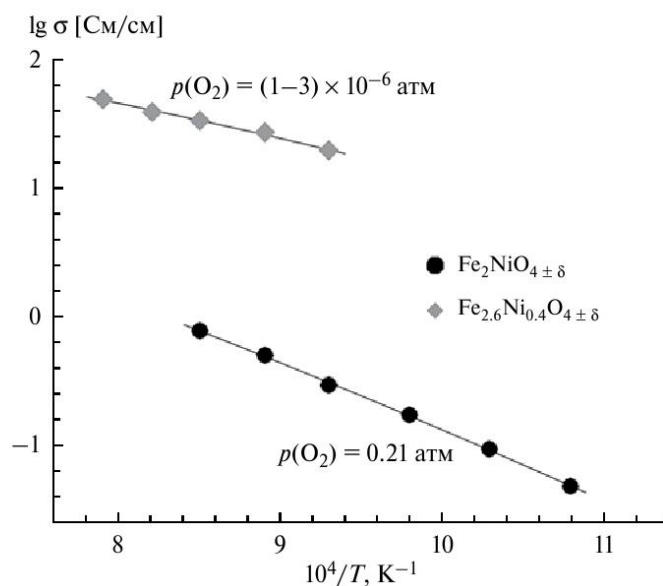


Рис. 7. Температурные зависимости удельной электропроводности керамики $\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4\pm\delta}$ с $x = 1$ и 0.4 на воздухе и в аргоне соответственно.

о преобладающей роли электронных носителей заряда n -типа. Восстановление в промежуточном диапазоне давлений кислорода (10^{-12} – 10^{-6} атм при 1173 К для $\text{Fe}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$) практически не влияет на электрические свойства, что предположительно связано с достижением стехиометрического

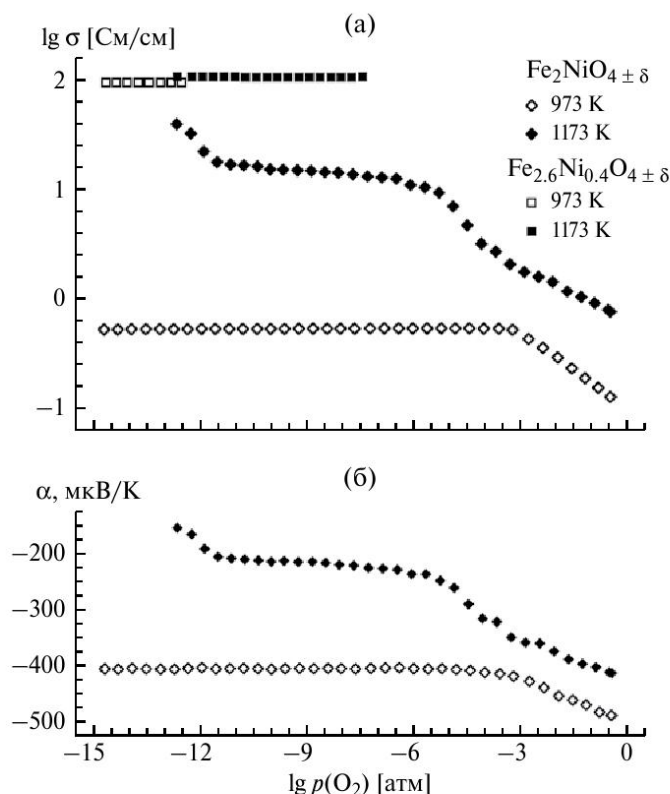


Рис. 8. Изотермические зависимости удельной проводимости (а) и коэффициента Зеебека (б) $\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4\pm\delta}$ от парциального давления кислорода.

кислородного содержания ($\delta \rightarrow 0$). Данное предположение соответствует сверхстехиометрическому содержанию кислорода в окислительных условиях, которое может быть реализовано путем образования катионных вакансий [14, 15, 25]. Необходимо отметить, что ширина плато на зависимостях проводимости и термо-э.д.с. от парциального давления кислорода (рис. 8) может быть увеличена из-за кинетических факторов, таких как заторможенность фазового перехода $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{O}_4 \leftrightarrow (\text{Fe}, \text{Ni})_{1-y}\text{O}$ и низкая скорость достижения равновесия при промежуточных $p(\text{O}_2)$,

когда концентрации молекулярного кислорода и восстановительных компонентов в газовой фазе крайне низки. Дальнейшее восстановление приводит к скачкообразному росту электропроводности, более явно выраженному при повышенных температурах. Исходя из данных рентгенофазового и микроскопического анализа (рис. 3 и 4), это обусловлено образованием высокопроводящих оксидной $(\text{Fe}, \text{Ni})_{1-y}\text{O}$ и, затем, металлической фаз. В анодных условиях при 1173 К удельная электропроводность достигает 30–100 См/см.

Вследствие сильных объемных изменений при редокс-циклировании (рис. 6) и высокой спекаемости, нанесение электродных слоев на основе $\text{Fe}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$ без дополнительных добавок приводит к отслаиванию анода от твердоэлектролитной мембраны. Соответственно, для исследования электрохимического поведения были изготовлены модельные композитные электроды на основе $\text{Fe}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$ –8YSZ с содержанием электронного проводника от 20 до 70 об. %. Микроструктура анодного слоя с 20 об. % 8YSZ непосредственно после нанесения и вжигания проиллюстрирована на рис. 3в. Анод толщиной около 20 мкм характеризуется достаточно высокой пористостью, гомогенностью и хорошей адгезией к твердому электролиту.

Примеры импедансных спектров композитных анодов с различным содержанием 8YSZ представлены на рис. 9. Оптимальное содержание фазы $\text{Fe}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$ в прекурсор составляет 40–60 об. %. Для анода, полученного при восстановлении композита $\text{Fe}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$ –8YSZ (50–50 об. %), поляризационное сопротивление составляет 1.8 Ом см^2 при 923 К в увлажненной газовой смеси 4% H_2 – Ar. Хотя данная величина выше, чем требуется для практического применения, в атмосферах чистого водорода либо частично окисленных углеводородных топлив может ожидатьсся значительно более высокая электрохимическая активность. В частности, на годографах импеданса (рис. 9) наблюдается существенный низкочастотный вклад, который может быть обусловлен затруднениями массопереноса и замедленной адсорбцией. Кроме того, для достижения улучшенных электрохимических характеристик требуется

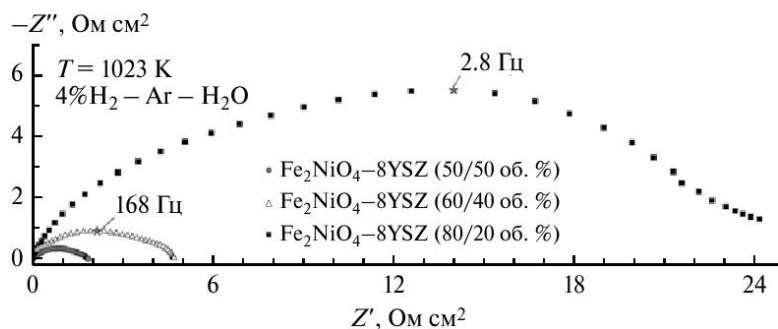


Рис. 9. Годографы импеданса, полученные для симметричных композитных анодов из восстановленного $\text{Fe}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$ и 8YSZ, содержащих 20, 40 и 50 об. % стабилизированного диоксида циркония, при 923 К в атмосфере 4% H_2 – Ar – H_2O .

оптимизация микроструктуры, толщины и условий восстановления анодов. Электронно-микроскопический анализ выявил, что восстановление анода при температурах выше 900 К приводит к микроструктурной деградации в результате дополнительного спекания компонентов и возникновения полостей, негативно влияющих на площадь контакта и интегральные электрохимические свойства электродных слоев (рис. 3г – 3е).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты синтеза и исследований свойств шпинелей системы $\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4\pm\delta}$ ($0.4 \leq x \leq 1.5$) в качестве прекурсоров биметалл-содержащих композитных анодов ТОТЭ. Найдено, что растворимость никеля в структуре магнетита при атмосферном давлении кислорода составляет $\sim 1/3$ по отношению к суммарному количеству катионов, в то время как уменьшение содержания никеля снижает стабильность фазы в окислительных условиях. Восстановление при 1023 К в атмосфере увлажненной газовой смеси 4% H_2 – Ar приводит к сегрегации $(\text{Fe}, \text{Ni})_{1-y}\text{O}$ и субмикронных биметаллических частиц на поверхности оксидной матрицы. Электронная проводимость шпинелей осуществляется за счет миграции носителей заряда n -типа и увеличивается при уменьшении содержания никеля. В анодных условиях, благодаря частичному разложению шпинели с образованием высокопроводящих фаз, уровень электропроводности достигает 30–100 См/см. КТР керамических материалов составляет $\sim 12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что обеспечивает термомеханическую совместимость с твердыми электролитами на основе диоксида циркония. Уровень объемных изменений при редокс-циклировании существенно ниже по сравнению с восстановлением NiO , однако не позволяет использовать восстановленные шпинели для формирования анода без введения дополнительных оксидных компонентов. Введение значительных количеств ион-проводящих компонентов требуется также для подавления спекания и увеличения электрохимической активности анодных слоев.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 17-79-30071). Экспериментальные методики и измерительные стенды, использованные при выполнении исследований, были разработаны при поддержке Министерства образования и науки РФ (договор 14.B25.31.0018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Minh N.Q. Ceramic Fuel Cells, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1993, vol. 76, p. 563.
2. Jiang S.P., and Chan S.H. A review of anode materials development in solid oxide fuel cells, *J. Mater. Sci.*, 2004, vol. 39, p. 4405.
3. Tsipis E.V., and Kharton V.V. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. II. Electrochemical behavior vs. materials science aspects. *J. Solid State Electrochem.*, 2008, vol. 12, p. 1367.
4. Tsipis E.V., and Kharton V.V. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. III. Recent trends and selected methodological aspects. *J. Solid State Electrochem.*, 2011, vol. 15, p. 1007.
5. Park H.C., and Virkar A.V. Bimetallic (Ni–Fe) anode-supported solid oxide fuel cells with gadolinia-doped ceria electrolyte, *J. Power Sources*, 2009, vol. 186, p. 133.
6. Lee S.I., Vohs J.M., and Gorte R.J. A study of SOFC anodes based on Cu–Ni and Cu–Co bimetallies in CeO_2YSZ . *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, p. 1319.
7. Gross M.D., Vohs J.M. and Gorte R.J. Recent progress in SOFC anodes for direct utilization of hydrocarbons. *J. Mater. Chem.*, 2007, vol. 17, p. 3071.
8. Lu Z.G., Zhu J.H., Bi Z.H., and Lu X.C. A Co–Fe alloy as alternative anode for solid oxide fuel cell. *J. Power Sources*, 2008, vol. 180, p. 172.
9. Konar R., Mukhopadhyay J., Sharma A.D., and Basu R.N. Synthesis of Cu–YSZ and Ni–Cu–YSZ cermet by a novel electroless technique for use as solid oxide fuel cell anode: Application potentiality towards fuel flexibility in biogas atmosphere. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, p. 1151.
10. Kim S., Kim C., Lee J.H., Shin J.B., Lim T.-H., and Kim G. Tailoring Ni-based catalyst by alloying with transition metals ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$, and Fe) for direct hydrocarbon utilization of energy conversion devices. *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 225, p. 399.
11. Ringuedé A., Labrincha J.A., and Frade J.R. A combustion synthesis method to obtain alternative cermet materials for SOFC anodes. *Solid State Ionics*, 2001, vol. 141, p. 549.
12. Kan H., and Lee H. Enhanced stability of Ni–Fe/GDC solid oxide fuel cell anodes for dry methane fuel. *Catal. Commun.*, 2010, vol. 12, p. 36.
13. Wang J.-G., Liu C.-J., Zhang Y.-P., Yu K.-L., Zhu X.-L., and He F. Partial oxidation of methane to syngas over glow discharge plasma treated Ni–Fe/ Al_2O_3 catalyst. *Catal. Today*, 2004, vol. 89, p. 183.
14. Dieckmann R. Defects and cation diffusion in magnetite (IV): nonstoichiometry and point defect structure of magnetite ($\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$). *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1982, vol. 86, p. 112.
15. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов. М.: Мир, 1975. 400 с. [Kofstad P. *Nonstoichiometry, diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides* (in Russian), Moscow: Mir. 400 p.]
16. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических оксидов. М.: Изд. Московского Ун-та, 1974. 364 с. [Tret'yakov Yu.D. *Chemistry of nonstoichiometric oxides*

- (in Russian). Moscow: Publishing House of Moscow University. 364 p.]
17. Petric A., and Ling H. Electrical conductivity and thermal expansion of spinels at elevated temperatures. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2007, vol. 90, p. 1515.
 18. Summerfelt S.R., and Carter C.B. Kinetics of Ni-Fe₂O₄ precipitation in NiO. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1992, vol. 75, p. 2244.
 19. Solís C., Somacescu S., Palafox E., Balaguer M., and Serra J.M. Particular transport properties of NiFe₂O₄ thin films at high temperatures. *J. Phys. Chem. C*, 2014, vol. 118, p. 24266.
 20. Patrakeev M.V., Mitberg E.B., Lakhtin A.A., Leonidov I.A., Kozhevnikov V.L., Kharton V.V., Avdeev M., and Marques F.M.B. Oxygen nonstoichiometry, conductivity, and Seebeck coefficient of La_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{1-x}Ga_xO_{2.65+δ}. Perovskites, *J. Solid State Chem.*, 2002, vol. 167, p. 203.
 21. Вест А. *Химия Твердого Тела. Теория и приложения (ч. 2)*. М.: Мир, 1988. 558 с. [West A. *Solid State Chemistry and its applications (vol. 2)* (in Russian), Moscow: Mir, 1988. 558 p.]
 22. Lazarević Z.Ž., Sekulić D.L., Ivanovski V.N., and Romčević N.Ž. A structural and magnetic investigation of the inversion degree in spinel NiFe₂O₄, Zn-Fe₂O₄ and Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ ferrites prepared by soft mechanochemical synthesis, *Int. J. Chem. Molec. Nucl. Mater. Metal. Eng.*, 2015, vol. 9, p. 1066.
 23. Nozaki T., Hayashi K., Miyazaki Y., and Kajitani T. Cation distribution dependence on thermoelectric properties of doped spinel M_{0.6}Fe_{2.4}O₄. *Mater. Trans.*, 2012, vol. 53, p. 1164.
 24. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta. Crystal.*, 1976, vol. A32, p. 751.
 25. Yaremchenko A.A., Kovalevsky A.V., Naumovich E.N., Kharton V.V. and Frade J.R. High-temperature electrical properties of magnesiowustite Mg_{1-x}Fe_xO and spinel Fe_{3-x-y}Mg_xCr_yO₄ ceramics. *Solid State Ionics*, 2011, vol. 192, p. 252.
 26. Klemensø T., Chung C., Larsen P.H., and Mogenssen M. The mechanism behind redox instability of anodes in high-temperature SOFCs. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, p. 2186.
 27. Mori M., Yamamoto T., Itoh H., Inaba H., and Tagawa H. Thermal expansion of nickel-zirconia anodes in Solid Oxide Fuel Cells during fabrication and operation. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, vol. 145, p. 1374.
 28. Schneider F., and Schmalzried H. Thermodynamic investigation of the System Ni–Fe–O. *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 1990, vol. 166, p. 1.
 29. Rhamdhani M.A., Hayes P.C., and Jak E. Subsolvus phase equilibria of the Fe–Ni–O System. *Metal. Mater. Trans. B*, 2008, vol. 39B, p. 690.