

На правах рукописи

*Бурмистров Илья Николаевич*

**ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА  
В МАТЕРИАЛАХ СО СМЕШАННОЙ  
ЭЛЕКТРОННО-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ**

01.04.07. – физика конденсированного состояния

**Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук**

Черноголовка - 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институт физики  
твёрдого тела РАН

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук  
**Сергей Иванович Бредихин**

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,  
профессор  
**Якимов Евгений Борисович**

доктор физико-математических наук,  
профессор  
**Гишпиус Андрей Андреевич**

Ведущая организация:

Учреждение Российской академии наук  
Институт общей физики  
имени А.М. Прохорова РАН

---

Защита состоится 28 июня 2011 года в 10.00 на заседании диссертационного  
совета Д 002.100.01 при Учреждении Российской академии наук Институт  
физики твёрдого тела РАН по адресу: 142432, Московская обл., г.Черноголовка,  
ул. Академика Осипьяна, д.2

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФТТ РАН.

---

Автореферат разослан " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2011 года.

Ученый секретарь диссертационного совета  
доктор физико-математических наук

Зверев В.Н.

© Бурмистров И.Н., 2011  
© ИФТТ РАН, 2011  
© ИПХФ РАН, 2011

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Материалы со смешанным типом проводимости привлекают внимание исследователей не только в связи с широкими возможностями практического их применения в различных электрохимических устройствах (газовые сенсоры, разделительные мембраны, топливные элементы (ТЭ) и т.д.), но и как объекты исследования, обладающие уникальными транспортными свойствами. Материалы со смешанным типом проводимости можно разделить на две группы: композиционные материалы, т.е. смеси нескольких фаз, обладающих различным типом проводимости (например, композиционный Ni-YSZ анод твёрдооксидного топливного элемента (ТОТЭ)), и однофазные соединения, в которых транспорт заряда одновременно осуществляется несколькими типами носителей (электронами и ионами). В силу быстрого развития индустрии электрохимических устройств, основной интерес исследователей, занимающихся материалами со смешанным типом проводимости, был сосредоточен на создании новых материалов и их практическом применении. При этом одна из принципиальных особенностей материалов со смешанным типом проводимости – наличие двух типов носителей заряда (электронов и ионов) и взаимодействие между ними – оставалась слабо изученной.

Наличие нескольких сильно взаимодействующих подсистем носителей заряда позволяет ожидать в таких материалах возникновения принципиально новых физических явлений. Действительно, внешние воздействия, приводящие к перераспределению мобильных ионов, должны сопровождаться изменениями в распределении электронов и в их энергетическом спектре. С другой стороны, протекание электронного тока и поляризация решетки должны приводить к перераспределению мобильных ионов. Особый интерес представляют контакты «смешанный проводник – ионный проводник» и «смешанный проводник – электронный проводник». Именно в области гетероперехода взаимодействие ионной и электронной подсистем носителей заряда должно в первую очередь приводить к возникновению новых явлений.

В соответствии со сказанным выше, данная диссертационная работа посвящена исследованию особенностей переноса заряда в материалах со смешанным типом проводимости и изучению новых явлений, возникающих при применении таких материалов в качестве катодов ТОТЭ.

Целью работы было исследование особенностей переноса заряда в материалах со смешанным (ионно-электронным) типом проводимости. При этом существовала необходимость в разработке нового метода, позволяющего исследовать особенности распределения потенциала при протекании тока в ТОТЭ.

Научная новизна работы.

Впервые наблюдалось новое явление токовой неустойчивости на катодах ТОТЭ. Были исследованы основные характеристики наблюдаемого явления. Предложена модель, описывающая явление токовой неустойчивости как развитие доменов пониженной концентрации кислорода в объёме катода ТОТЭ.

Предложенная модель хорошо согласуется с наблюдаемыми особенностями явления.

Предложена и апробирована новая методика встроенного потенциального электрода, позволяющая исследовать распределение потенциала в ТОТЭ непосредственно во время работы элемента. С помощью методики встроенного потенциального электрода исследованы зависимости от тока нагрузки перенапряжения на катоде ТОТЭ с различными катодами ( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$  и  $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ).

Впервые исследована анизотропия ионной проводимости соединений семейства Ва-Ві-О.

Впервые проведены исследования структуры, теплофизических и транспортных свойств сложного перовскитоподобного оксида  $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  (SYCM). Исследование электрохимических характеристик модельных ТОТЭ с катодом на основе SYCM показали перспективность  $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  в качестве нового катодного материала для среднетемпературных ТОТЭ.

Практическая значимость работы.

Предложенная методика встроенного потенциального электрода позволяет исследовать распределение потенциала в ТОТЭ непосредственно во время работы элемента, что даёт возможность изучать каждый из функциональных слоёв ТОТЭ независимо от остальных и существенно облегчает решение актуальной для технического применения ТОТЭ задачи – снижения полного внутреннего сопротивления топливного элемента.

Переход к нестационарному режиму протекания тока на катоде ТОТЭ приводит к появлению и развитию системы доменов пониженной стехиометрии кислорода. Такая система доменов создаёт изменяющееся во времени поле механических напряжений в объёме катода, ускоряющее деградацию электрохимических характеристик ТОТЭ. Исследование явления токовой неустойчивости позволяет сделать практические рекомендации по уменьшению отрицательного влияния нестационарного режима протекания тока на стабильность во времени характеристик ТОТЭ.

Соединение  $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  запатентовано в качестве перспективного катодного материала для среднетемпературных ТОТЭ.

На защиту выносятся:

– результаты исследования нового явления токовой неустойчивости на катодах ТОТЭ: пороговый характер перехода в нестационарный режим протекания тока и зависимость величины порога от давления кислорода в катодной камере ТОТЭ; наличие несущей частоты осцилляций потенциала и зависимость несущей частоты от геометрических параметров системы; появление в импедансном спектре аномальной низкочастотной индуктивной петли, собственная частота которой соответствует несущей частоте осцилляций потенциала; появление с увеличением тока нагрузки в спектре сигнала не только гармоник, но и субгармоник несущей частоты осцилляций потенциала;

- новая экспериментальная методика исследования распределения потенциала в ТОТЭ непосредственно во время работы элемента – метод встроенного потенциального электрода;
- результаты исследования перенапряжения на катоде ТОТЭ с помощью методики встроенного потенциального электрода;
- результаты исследования структурных и теплофизических свойств керамик семейств Ва-Ві-О и Sr-Y-Co-Mn-O;
- данные исследования анизотропии проводимости керамик семейства Ва-Ві-О;
- способы изготовления и исследования модельных ТОТЭ;
- способы изготовления и исследования модельных ТОТЭ со встроенным потенциальным электродом;
- результаты исследования электрохимических характеристик топливных элементов;

Личный вклад автора. Большинство экспериментов и исследований, составляющих основу работы, выполнены лично автором в Лаборатории спектроскопии дефектных структур Учреждения Российской академии наук Института физики твердого тела РАН, г. Черноголовка или при его непосредственном участии. Автор участвовал в обсуждении поставленных задач, экспериментальных методик, результатов, а также в написании научных публикаций и докладов на конференциях.

Апробация работы и публикации. Основные результаты работы докладывались на международных и всероссийских конференциях 15<sup>th</sup> International Conference on Solid State Ionics (Баден-Баден, Германия, 2005), 16<sup>th</sup> International Conference on Solid State Ionics (Шанхай, Китай, 2007), 17<sup>th</sup> International conference on Solid State Ionics (Торонто, Канада, 2009), IV Российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики» (Санкт-Петербург, Россия, 2007), V Российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики» (Санкт-Петербург, Россия, 2009), 11<sup>th</sup> EuroConference on the Science and Technology of Ionics (Бат-сюр-Мер, Франция, 2007), 8<sup>th</sup> European Solid Oxide Fuel Cell Forum (Люцерн, Швейцария, 2008), 9-ое Собрание с международным участием «Фундаментальные проблемы ионники твердого тела» (Черноголовка, Россия, 2008), 11<sup>th</sup> International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (Вена, Австрия, 2009), 3<sup>rd</sup> International Conference on Physics of Solid State Ionics (Кумamoto, Япония, 2009), «Твердооксидные топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, Россия, 2010), Asian SOFC Symposium (Киото, Япония, 2010). Основное содержание работы изложено в 5 статьях, одном патенте и 15 тезисах докладов на конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, раздела, посвященного описанию методик и образцов, 3 глав экспериментальных результатов, основных результатов и списка литературы ( \_\_\_\_\_ наименований). Работа изложена на \_\_\_\_\_ страницах печатного текста и содержит \_\_\_\_\_ рисунков и \_\_\_\_\_ таблиц.

# ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

## 1. ВВЕДЕНИЕ.

Кратко обоснована актуальность проблемы и цель работы, а также практическая значимость проведенных исследований.

## 2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.

В первой части главы изложена история создания и основные принципы работы топливных элементов. Также рассмотрены различные подходы к классификации ТОТЭ: по диапазону рабочих температур, геометрии, основному несущему элементу. Изложены основные преимущества и недостатки различных подходов к реализации ТОТЭ.

Вторая часть главы посвящена описанию широкого класса смешанных ионно-электронных проводников на базе оксида висмута. Описано влияние на структуру и транспортные характеристик данных соединений частичного замещения висмута изо- и гетеровалентными катионами. Также рассмотрен случай поликатионного замещения ( $\text{BiMeVOx}$ ).

В третьей части главы описаны структурные особенности перовскитоподобных сложных оксидов. Рассмотрены основные классы перовскитоподобных соединений, применяемых в электрохимических устройствах.

## 3. МЕТОДИКИ И ОБРАЗЦЫ.

### 3.1. Исходные соединения и методики измерения

Образцы семейства Ва-Вi-О были получены путем медленного охлаждения расплава смеси порошков ( $\text{BaO}$ ) – ( $\text{BiO}_{1.5}$ ). Были выращены образцы со следующими составами:  $x = \text{Ba/Bi} = 1:5; 1:6; 1:7$  и  $1:8$ .

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  (LSM) синтезировали золь-гель методом, а  $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$  – золь-гель методом с использованием полиакриламидного геля.

Описаны основные используемые в работе методики исследования, такие как: исследование температурной зависимости проводимости, рентгеновские исследования, электронная и оптическая микроскопии, дилатометрия, термогравиметрия, калориметрия, а также методика исследования электрохимических характеристик ТОТЭ, включая измерительную ячейку с газотемпературным стендом и автоматизированную систему проведения гальванических и импедансных измерений.

### 3.2. Приготовление модельных образцов ТОТЭ планарной геометрии

Электрохимические исследования проводились на модельных образцах ТОТЭ планарной геометрии электролит-поддерживающей конструкции. В качестве электролитной мембраны использовался диск  $\text{ZrO}_2 + 8\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$  (YSZ) диаметром  $d=20$  мм и толщиной  $h=500$  мкм, на который методом трафаретной печати (Print Screen) наносили анод ( $\text{NiO}/10\text{Sc}1\text{CeSZ}=40:60\%$  об.) с последующим отжигом при  $1400^\circ\text{C}$  (4 часа). Затем на противоположную сторону мембраны наносили последовательно защитный подслои  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$

(GDC, Fuel Cell Materials, США) и катод ( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-z}$  (LSM) или  $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$  (SYCM)). Температуры отжига защитного подслоя и катода составляли  $1300^\circ\text{C}$  (2 часа) и  $1100^\circ\text{C}$  (4 часа), соответственно.

### 3.3. Приготовление образцов ТОТЭ со встроенным потенциальным электродом

В отличие от модельных ТОТЭ планарной геометрии, приготовление которых описано выше, в прикатодной области несущей YSZ-мембраны образца со встроенным потенциальным электродом создавался дополнительный функциональный слой, обеспечивающий в плоскости слоя хорошую проводимость по электронам, но при этом не препятствующий переносу ионного тока через мембрану ТОТЭ. В качестве материала встроенного потенциального электрода была выбрана платиновая паста (TR-7070, Япония).

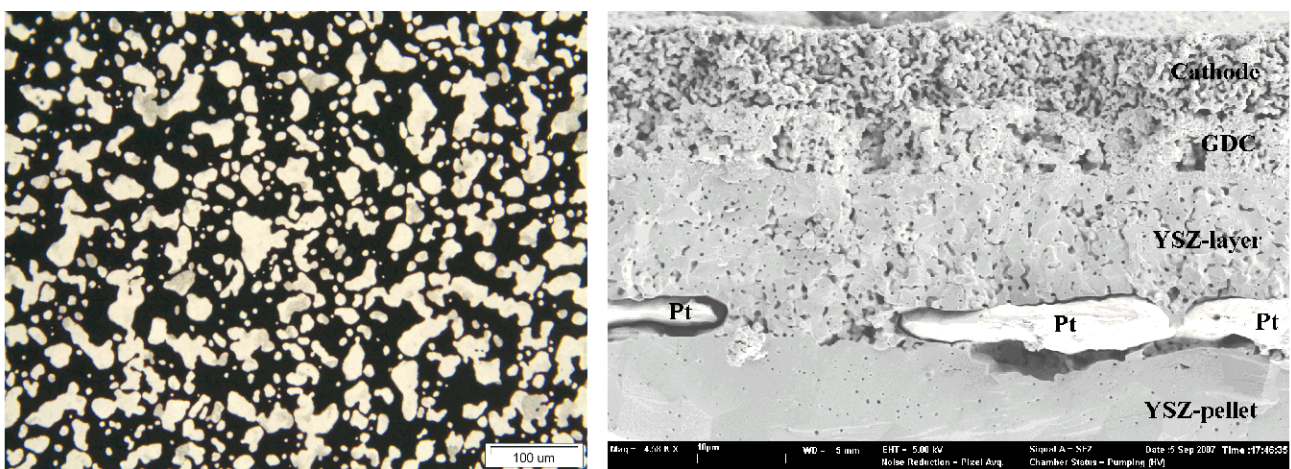


Рис. 1. Изображение платинового электрода, полученное с помощью оптической микроскопии в проходящем свете (слева), и SEM-фотография катодной стороны поперечного сечения ТОТЭ со встроенным потенциальным электродом (справа)

На одну из поверхностей YSZ диска методом Print Screen наносилась анодная паста ( $\text{NiO}/10\text{Sc}1\text{CeSZ}=40:60\%$ об) и отжигалась при  $1400^\circ\text{C}$  в течение 4 часов. На противоположную аноду свободную поверхность YSZ диска методом Print Screen наносилась платиновая паста (TR-7070, Япония) с последующим отжигом при  $1400^\circ\text{C}$  в течение 1 часа. На рисунке 1 (слева) приводится фотография спеченного платинового слоя, полученная на оптическом микроскопе в проходящем свете. Из рисунка видно, что платина (тёмные области) покрывает  $> 60\%$  поверхности и образует перколяционную сеть, обеспечивающую электронную проводимость в плоскости встроенного электрода. В то же время, доля площади, не покрытой платиной, довольно велика (светлые области). Такие области должны обеспечивать транспорт ионного тока в поперечном направлении. С целью предотвращения электронного контакта между потенциальным электродом и катодом ТОТЭ, платиновый электрод закрывался дополнительным слоем из материала

электролита (YSZ, DKKK, Япония) с последующим отжигом при температуре 1400°C в течение 4 часов. Далее последовательно наносились защитный подслои (GDC, Fuel Cell Materials, США) с отжигом при 1300°C в течение 2 часов и собственно катод (LSM или SYCM) с отжигом при 1100°C в течение 4 часов. На рисунке 1 (справа) приводится SEM-фотография поперечного сечения катодной стороны ТОТЭ со встроенным потенциальным электродом. Из рисунка видно, что платиновый потенциальный электрод изолирован по отношению к катоду ТОТЭ, в то же время все границы (катод – защитный GDC слой – дополнительный YSZ слой – YSZ мембрана) хорошо спечены, что необходимо для анионного транспорта в рабочем режиме ТОТЭ.

### 3.4. Испытание электрохимических характеристик ТОТЭ со стандартным LSM катодом

Для проверки качества изготовленных модельных ТОТЭ проводились исследования электрохимических характеристик ТОТЭ с катодом на основе стандартного катодного материала LSM. Поскольку при изготовлении ТОТЭ нами была использована электролит-поддерживающая конструкция, с целью понизить вклад электролита в общие потери на элементе температура измерений электрохимических свойств ТОТЭ была выбрана равной 900°C.

На рис. 2 приводится вольтамперная характеристика, полученная на ТОТЭ с LSM катодом при температуре 900°C. Высокое значение потенциала открытой цепи (~1.15 В) свидетельствует о газоплотности электролитной мембраны и высоком качестве экспериментальной сборки в целом. Вольтамперную зависимость можно условно разделить на два участка. При токах нагрузки  $I_{load} > 200 \text{ mA/cm}^2$  ВАХ более линейна и позволяет из наклона получить оценочное значение внутреннего сопротивления ТОТЭ ( $R_{total} = 1.2 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ ). Максимальное значение снимаемой мощности достигается при токе нагрузки  $I_{load} = 420 \text{ mA/cm}^2$  и составляет более 200 мВт/см<sup>2</sup>. Такие значения полезной мощности являются характерными для ТОТЭ электролит-поддерживающей конструкции.

Были исследованы импедансные спектры изготовленных ТОТЭ. На рис. 3 приводятся годографы импеданса, измеренного при различных токах нагрузки. Высокочастотная отсечка импедансного спектра характеризует омические потери в анионной мембране и позволяет получить оценочное значение сопротивления мембраны. Данная величина составляет ~0.7 Ом·см<sup>2</sup>, более точное значение можно получить из результатов обчёта импедансных спектров, что и было проделано.

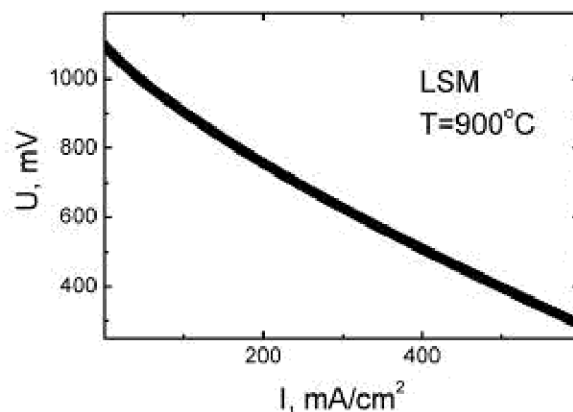


Рис. 2. Характерная вольтамперная зависимость, полученная при 900°C на модельном ТОТЭ со стандартным LSM катодом.



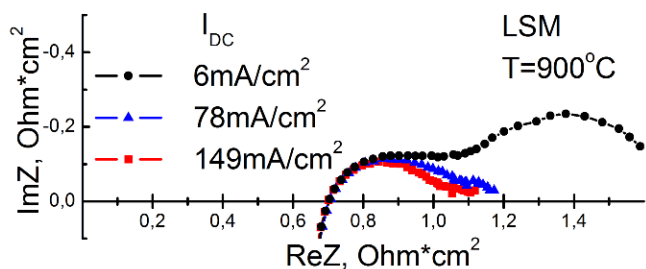


Рис. 3. Импедансные спектры ТОТЭ с LSM катодом, измеренные при различных токах смещения: круги – 6 мА/см<sup>2</sup>, треугольники – 78 мА/см<sup>2</sup> и квадраты – 149 мА/см<sup>2</sup>

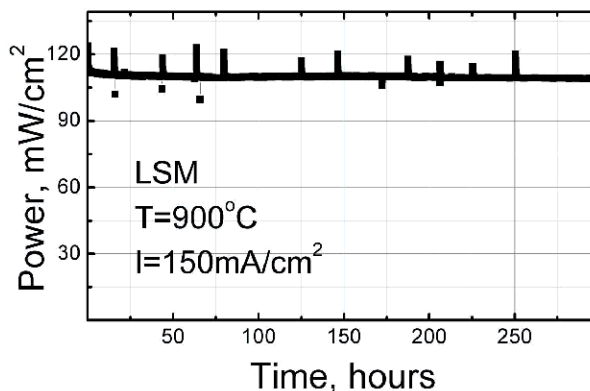


Рис. 4. Зависимость мощности, снимаемой с ТОТЭ с LSM катодом, от времени измерений во время ресурсных испытаний

Для проверки временной стабильности электрохимических характеристик изготовленных модельных ТОТЭ проводились ресурсные испытания, для чего исследуемый образец оставляли под постоянной токовой нагрузкой равной  $I_{load} = 150 \text{ мА/см}^2$  в течение 300 часов. На рис. 4 показана зависимость снимаемой с ТОТЭ полезной мощности от времени. Из рисунка видно, что после начального участка установления равновесия (около суток) снимаемая полезная мощность устанавливается на значении  $W = 110 \text{ мВт/см}^2$  и далее не изменяется во времени вплоть до конца эксперимента.

Для исследования причин возможной деградации модельных ТОТЭ с LSM катодом примерно раз в сутки проводились измерения вольтамперных характеристик и импедансных спектров образца. Из совокупности полученных данных можно сделать вывод о стабильности во времени как каждого из функциональных слоёв изготовленного ТОТЭ, так и ТОТЭ в целом.

#### 4. МЕТОДИКА ВСТРОЕННОГО ПОТЕНЦИАЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА.

Современные ТОТЭ представляют собой сложные многослойные структуры, в которых каждый из слоев даёт вклад в полное внутреннее сопротивление элемента. Поэтому задачи изучения свойств и повышения эффективности топливных элементов требуют создания методик, позволяющих исследовать распределение потенциала в ТОТЭ непосредственно в процессе работы элемента. В настоящее время существуют три основных методики исследования распределения потенциала внутри работающего ТОТЭ:

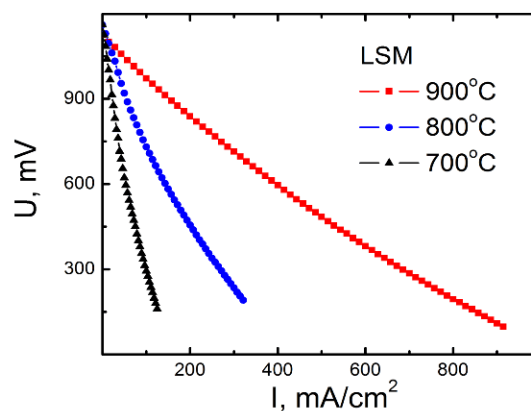


Рис. 5. Вольтамперные характеристики ТОТЭ со встроенным потенциальным электродом и LSM катодом

импедансная спектроскопия, «классические» измерения с электродом сравнения и комбинированная методика – импедансные исследования с электродом сравнения. Каждая из этих методик имеет свои достоинства и недостатки.

Так, из импедансного спектра легко определить сопротивление ионной мембраны. В то же время, большое количество электродных процессов и сильное пересечение в импедансном спектре откликов от каждого из них существенно осложняет разделение вкладов анода и катода в общее сопротивление ТОТЭ.

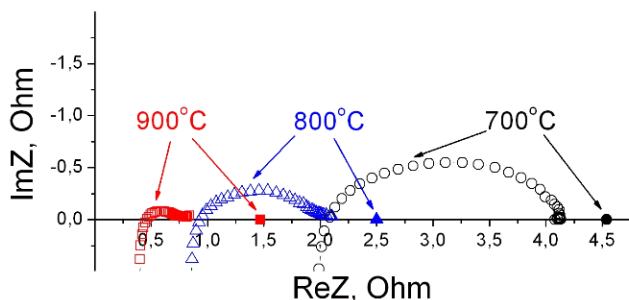


Рис. 6. Импедансные спектры ТОТЭ со встроенным потенциальным электродом (пустые символы), а также полное сопротивление ТОТЭ (закрашенные символы)

Во время работы над диссертацией был разработан новый метод встроенного потенциального электрода, позволяющий проводить прямые измерения перенапряжения на катоде ТОТЭ. Помимо стандартных для ТОТЭ слоёв (анода, защитного подслоя и катода), нанесённых на электролитическую мембрану, в ТОТЭ со встроенным потенциальным электродом присутствует дополнительный слой, «встроенный» в прикатодную область мембраны YSZ. Такой слой представляет собой хорошо проводящую по электронам плоскость, в то же время не препятствующую переносу ионного тока через мембрану ТОТЭ.

Для проверки работоспособности предложенной методики измерений были изготовлены модельные ТОТЭ со встроенным потенциальным электродом с катодом на основе стандартного катодного материала LSM ( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-z}$ ).

На рисунке 5 приводятся вольтамперные характеристики ТОТЭ со встроенным потенциальным электродом, полученные при температурах 700°C (треугольники), 800°C (круги) и 900°C (квадраты). Вольтамперные зависимости имеют вид, аналогичный ВАХ, полученным для ТОТЭ без встроенного потенциального электрода (рис. 3). Стоит отметить, что максимальная снимаемая с ячейки со встроенным потенциальным электродом мощность

В свою очередь, данные о распределении потенциалов в ТОТЭ, получаемые с помощью электрода сравнения, существенно зависят от взаимного расположения как рабочих электродов, так и электрода сравнения [1], а неточности в их расположении приводят к существенному искажению картины распределения потенциала в мембране ТОТЭ и, как следствие, вносят неконтролируемую ошибку в экспериментальные данные.

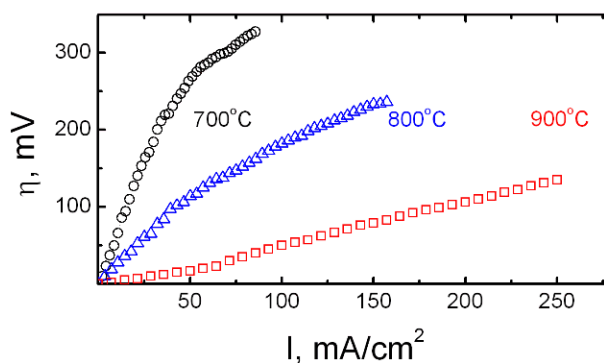


Рис. 7. Зависимости перенапряжения на катоде ТОТЭ от тока нагрузки

достигает более  $200 \text{ мВт/см}^2$  при  $900^\circ\text{C}$ , что хорошо согласуется со значениями, получаемыми на ТОТЭ без встроенного потенциального электрода. Следовательно, наличие дополнительного встроенного электрода оказывает слабое влияние на электрохимические характеристики ячейки.

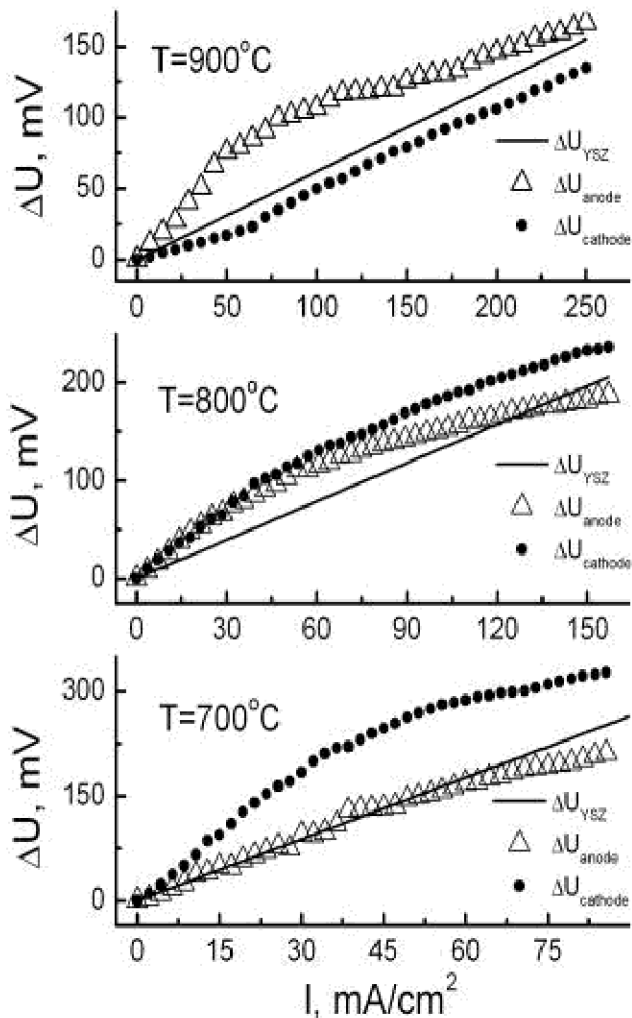


Рис. 8. Вклад в полное падение напряжения на элементе от анода (треугольники), электролита (линия) и катода (круги) при  $700^\circ\text{C}$  (низ),  $800^\circ\text{C}$  (середина) и  $900^\circ\text{C}$  (верх)

ячеек, показаны на рисунке 6 закрашенными символами. Видно, что импедансные спектры, несмотря на довольно широкий по частотам диапазон исследования ( $0.5 \text{ Гц}$ - $1 \text{ МГц}$ ), не дают полной информации о распределении сопротивлений в исследуемом образце.

Выделить вклад каждого из электродов в полное сопротивление ТОТЭ можно с помощью разработанной нами методики встроенного потенциального электрода. На рисунке 7 приводится результат измерения перенапряжения ( $\mu(I_{\text{cell}})$ ) на катоде ТОТЭ для температур  $700^\circ\text{C}$  (круги),  $800^\circ\text{C}$  (треугольники) и  $900^\circ\text{C}$  (квадраты). Как видно из рисунка, с понижением температуры

При понижении рабочей температуры наклон линейного участка характеристики резко возрастает (рис. 5), что свидетельствует о росте внутреннего сопротивления ТОТЭ.

Были исследованы импедансные спектры изготовленных образцов ТОТЭ со встроенным потенциальным электродом. На рисунке 6 показаны импедансные спектры (пустые символы), полученные при температурах  $700^\circ\text{C}$  (круги),  $800^\circ\text{C}$  (треугольники) и  $900^\circ\text{C}$  (квадраты). С целью уменьшить влияние нелинейности внутреннего сопротивления ТОТЭ при низких токах нагрузки, измерения импедансных спектров проводились при постоянном токовом смещении  $I_{\text{const}} = 100 \text{ mA/cm}^2$ . Полученные импедансные спектры имеют форму, характерную для электролит-поддерживающих ТОТЭ.

Дифференцируя вольтамперную характеристику, можно получить зависимость полного внутреннего сопротивления исследуемого элемента  $R_{\text{total}}$  как функцию тока нагрузки. Значения, соответствующие  $I_{\text{const}} = 100 \text{ mA/cm}^2$  – току, при котором проводились исследования импеданса

перенапряжение на катоде ТОТЭ растёт и становится более нелинейным, что объясняется низкой величиной ионной проводимости LSM, которая достигает лишь  $\sigma=4 \cdot 10^{-8}$  S/cm при 900°C и быстро снижается с понижением температуры [2].

Измерения вольтамперных характеристик ТОТЭ дают информацию о потерях на исследуемом образце как целом, из импедансных измерений мы можем получить значение сопротивления анионной мембраны, а измерения со встроенным потенциальным электродом дают прямую информацию о перенапряжении на катоде ТОТЭ. Предполагая омический характер сопротивления YSZ мембраны, несложно разделить полное падение напряжения на исследуемом ТОТЭ на вклады от катода ( $\Delta U_{\text{cathode}}$ ), анода ( $\Delta U_{\text{anode}}$ ) и электролита ( $\Delta U_{\text{YSZ}}$ ). Для этого воспользуемся следующими формулами:  $\Delta U_{\text{cathode}} = \eta(I_{\text{cell}})$ ,  $\Delta U_{\text{YSZ}} = I_{\text{cell}} \cdot R_{\text{YSZ}}$  и  $\Delta U_{\text{anode}} = U(0) - U_{\text{cell}}(I_{\text{cell}}) - \Delta U_{\text{YSZ}} - \Delta U_{\text{cathode}}$ , где  $I_{\text{cell}}$  – ток нагрузки,  $R_{\text{YSZ}}$  – сопротивление YSZ мембраны а  $U_{\text{cell}}(I_{\text{cell}})$  – напряжение на элементе как функция тока нагрузки. Результат таких вычислений приводится на рисунке 8. Как видно из рисунка, с понижением рабочей температуры вклад катода в полное падение напряжения на элементе растёт. При 700°C вклад катода в полное падение напряжения на элементе становится доминирующим, т.е. при пониженных температурах в случае LSM катода именно кислородный электрод определяет эффективность ТОТЭ. Такие данные хорошо согласуются с экспериментом и объясняются низкой кислородной проводимостью LSM.

Таким образом, можно сделать вывод, что методика встроенного потенциального электрода позволяет производить прямые исследования распределения потенциала в ТОТЭ непосредственно во время работы элемента. Совокупность данных, полученных при измерении вольтамперных характеристик, импедансных спектров и кривых перенапряжения на катоде ТОТЭ, позволяет определить вклад анода, катода и электролита в полное внутреннее сопротивление ТОТЭ.

## 5. МАТЕРИАЛЫ СО СМЕШАННЫМ ИОННО-ЭЛЕКТРОННЫМ ТИПОМ ПРОВОДИМОСТИ

### 5.1. Фазовые переходы и ионная проводимость в керамиках семейства Ва-Vi-O

Большие значения ионной (кислородной) проводимости в соединениях семейства Ва-Vi-O были обнаружены Takahashi в 1975 г. [3, 4], который исследовал ряд керамик  $(\text{BaO})_z - (\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-z}$  при различных значениях z. Однако, проведенные недавно детальные исследования фазовой диаграммы  $(\text{BaO}) - (\text{Bi}_2\text{O}_3)$  показали, что в этой области составов она является чрезвычайно сложной [5] и содержит ряд кристаллических фаз. Эти фазы не были известны авторам работы [4] и при проведении своих исследований ими не было проведено детальной структурной аттестации синтезируемых керамик. Поэтому их выводы о величине и характере проводимости изученных кристаллов не являются надежными.

Для структурной аттестации полученных образцов были проведены рентгеноструктурные исследования. Полученные дифрактограммы хорошо описываются в рамках ромбоэдрической структуры (пр. группа  $R\bar{3}m$ ) и содержат отражения типа (001). Следует отметить, что со структурной точки зрения, несмотря на наличие на дифрактограммах порядков отражений, данные образцы не являются полностью монокристаллическими из-за присутствия нанодоменной структуры, приводящей к некоторой разориентации между слоями. Эти домены также могут иметь небольшие отклонения по составу  $x=V_i/V_a$ . Однако, в соответствии с симметрией пространственной группы, тензор проводимости этих кристаллов содержит всего две компоненты: вдоль и перпендикулярно оси  $c$  и, следовательно, проводимость в плоскости (001) имеет изотропный характер. Особенностью атомарной структуры этих фаз является наличие девяти слоевых плоскостей, состоящих из двойных висмут-кислородных слоев и одинарных барий-висмут-кислородных слоев. Наличие таких структурных плоскостей позволяет предположить существование анизотропии транспортных свойств, что и было установлено в настоящих исследованиях.

Согласно литературным данным [4], в кристаллах  $BaV_iO_{1.5x+1}$  при температурах 550-600°C на зависимостях  $\sigma(T)$  наблюдаются аномалии, природа которых детально не исследовалась. Кроме того, не было ясно, в какой степени данные соединения являются термически стабильными в широком температурном интервале. Для выяснения этих вопросов были проведены детальные термогравиметрические и калориметрические исследования.

При первом гравиметрическом нагреве изменение веса образца во всем температурном интервале измерений составило  $\sim 0.14\%$ . Следует заметить, что потеря веса, связанная с уменьшением концентрации кислорода на одну формульную единицу, составляет  $\sim 1.2\%$ . Поэтому найденное изменение массы образца, скорее всего, связано с отжигом адсорбированных на поверхности образца слоев. Действительно, при повторном нагреве изменений массы образца в пределах экспериментальной ошибки не наблюдалось.

На калориметрических кривых для всех исследованных составов наблюдается сильный эндотермический пик, свидетельствующий о фазовом переходе первого рода. Положение пика слабо менялось при варьировании соотношения  $x=V_i/V_a$ , однако его форма для некоторых образцов имела сложный характер, свидетельствующий о многофазности. При циклировании по температуре фазовый переход имел обратимый характер. Величина гистерезиса при фазовом переходе составила  $\sim 30$  К. Величина теплового эффекта составила 11-13.5 КДж/моль, а соответствующее изменение энтропии  $\Delta S \approx 13-16$  Дж/моль·К. Значение  $\Delta S$  является типичным для фазовых переходов, связанных с разупорядочением.

Значение удельной проводимости исследуемых образцов получали из анализа импедансных спектров. На рисунке 9 в координатах Аррениуса для состава  $x=6$  представлена температурная зависимость проводимости  $\sigma$ . Для выяснения существования возможной анизотропии измерения были проведены для двух ориентаций: перпендикулярно и параллельно оси  $c$ . При низких температурах обе зависимости имеют линейный характер с различными энергиями активации 0.79 эВ ( $\perp c$ ) и 0.88 эВ ( $\parallel c$ ). Величина проводимости вдоль слоев примерно на порядок выше, чем в перпендикулярном направлении. При фазовом переходе проводимость для обеих ориентаций меняется скачкообразно, достигая в высокотемпературной фазе значений  $\sim 0.01-0.10 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ , характерных для суперионных проводников. Высокотемпературный

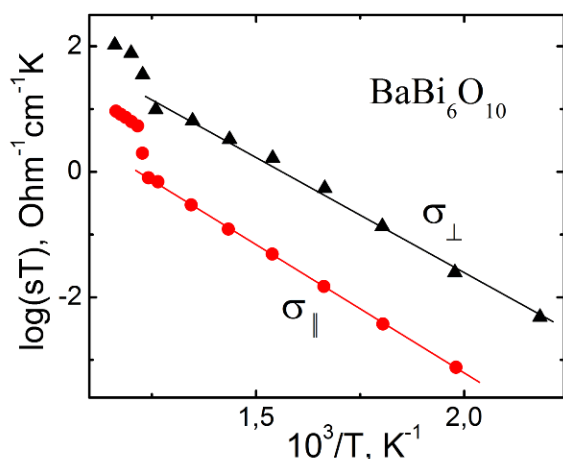


Рис. 9. Температурная зависимость проводимости образца  $\text{BaBi}_6\text{O}_{10}$  для двух ориентаций: круги – вдоль оси третьего порядка, треугольники – перпендикулярно ей.

анизотропный характер, согласующийся со структурными особенностями атомарной решетки в этих соединениях. При фазовом переходе проводимость для обеих ориентаций меняется скачком, а сам фазовый переход сопровождается значительным тепловым эффектом, типичным для фазовых переходов типа «порядок-беспорядок». Эти данные позволяют предположить, что в результате перехода имеет место структурное разупорядочение в кислородной подрешетке, приводящее к повышению подвижности ионов кислорода. Величина проводимости в данных соединениях оказывается весьма высокой в области умеренных температур 400-600°C по сравнению с известным ионным проводником YSZ, однако из-за наличия фазового перехода эти материалы малоперспективны для использования в качестве разделительных мембран в электрохимических ячейках. С другой стороны, наличие высокой ионной проводимости может оказаться весьма интересным для использования этих материалов в качестве одного из компонент композиционного электрода для низкотемпературных ТОТЭ.

интервал измерений был мал, для того чтобы надежно определить значения энергий активации, хотя разница значений проводимости после перехода для ориентаций вдоль и поперек оси  $c$  остается примерно такой же, как и до перехода, и составляет примерно порядок. При охлаждении наблюдался обратный переход, проводимость после которого возвращается к своим начальным значениям.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы. Проводимость соединений  $\text{BaBi}_x\text{O}_{1+1.5x}$  в области составов, обогащенных висмутом, имеет ярко выраженный

## 5.2. Новый катодный материал семейства Sr-Y-Co-Mn

В настоящее время сложные оксиды с перовскитоподобной структурой широко используются в качестве материала для катодов твердооксидных топливных элементов. В главе 3 рассказывалось о приготовлении и испытании модельного ТОТЭ с катодом на основе широко используемого материала  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  (LSM). Этот материал обладает высокой каталитической активностью, высокой электронной проводимостью и коэффициентом термического расширения (КТР) близким к КТР анионного проводника YSZ, используемого в качестве твердого электролита в ТОТЭ. В то же время, существенным недостатком LSM является низкая величина анионной проводимости даже в области высоких температур ( $T > 900^\circ\text{C}$ ). Чтобы повысить эффективность работы катода в ТОТЭ необходимо произвести переход на новые катодные материалы с близкими или лучшими, чем у LSM, физико-химическими свойствами, и имеющими более высокую, чем у LSM, величину анионной проводимости. Одним из перспективных катодных материалов является новый иттрий-содержащий перовскит  $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$  (SYCM). Предварительные структурные исследования показали уже при комнатной температуре высокое содержание (~7%) кислородных вакансий, что свидетельствует о высокой величине анионной проводимости.

### *Структура и теплофизические свойства SYCM.*

Рентгенограмма образца  $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$  полностью индексируется в соответствии с кубической решеткой перовскита ( $a = 3.8205(3) \text{ \AA}$ ). Следы других фаз на рентгенограмме отсутствуют. Температурная зависимость проводимости имеет активационный характер с энергией активации  $E_a = 0.135 \text{ эВ}$ . Необходимо отметить, что величина электропроводности  $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3.8}$  при  $900^\circ\text{C}$  составляет  $110 \text{ S/cm}$  (плотность керамического образца – 68% от теоретической). Это является достаточно высокой величиной для использования материала в качестве катода ТОТЭ. Важным параметром, позволяющим судить о перспективности исследуемого материала в качестве катода ТОТЭ, является величина его КЛТР. Зависимость относительного удлинения  $\Delta L/L_0$  от температуры имеет существенно нелинейный характер и может быть разделена на 2 участка. Для низкотемпературного участка ( $200\text{-}600^\circ\text{C}$ ) КТР составил  $13.33 \text{ ppm K}^{-1}$ , а для высокотемпературного ( $600\text{-}800^\circ\text{C}$ ) – увеличивается до  $19.6 \text{ ppm K}^{-1}$ .

### *Исследование электрохимических характеристик ТОТЭ с SYCM катодом.*

Для исследования электрохимических характеристик нового катодного материала изготавливались образцы модельных электролит-поддерживающих ТОТЭ планарной геометрии с катодом на основе SYCM (глава 3).

На рисунке 10 представлена характерная вольтамперная характеристика, измеренная на ТОТЭ с SYCM катодом при температуре  $900^\circ\text{C}$ . Как и в случае ТОТЭ с LSM катодом, вольтамперную характеристику можно разделить условно на два участка: малые токи нагрузки ( $I_{\text{load}} < 200 \text{ mA/cm}^2$ ) и большие ( $I_{\text{load}} > 200 \text{ mA/cm}^2$ ). При токах нагрузки  $I_{\text{load}} > 200 \text{ mA/cm}^2$  вольтамперная характеристика имеет линейный вид. Из наклона линейного участка ВАХ легко

получить полное внутреннее сопротивление ТОТЭ с SYCM катодом при высоких токах нагрузки  $R_{total}=0.71 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ , что существенно меньше аналогичного значения, полученного на ТОТЭ с катодом на основе стандартного материала LSM ( $R_{total}=1.2 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ ). Максимальное значение снимаемой с элемента мощности при этом составляет более  $300 \text{ мВт}/\text{см}^2$ , что в 1.5 раза больше, чем получаемая в аналогичных условиях мощность с ТОТЭ с обычным LSM катодом (глава 3).

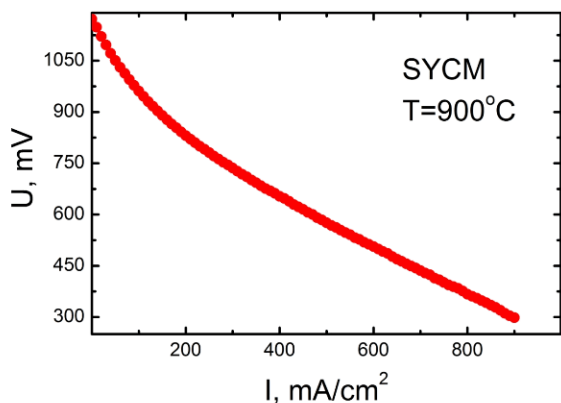


Рис. 10. Характерная вольтамперная зависимость, полученная при  $900^\circ\text{C}$  на модельном ТОТЭ с SYCM катодом

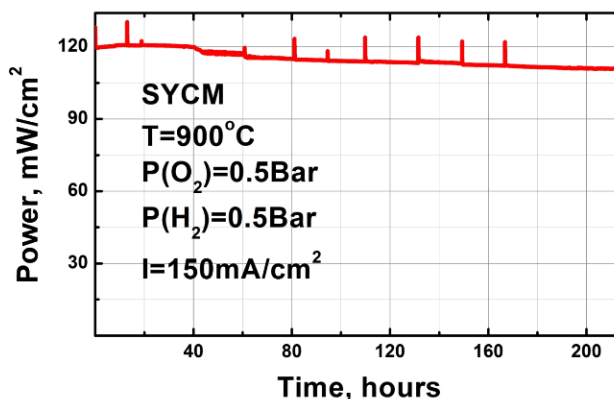


Рис. 11. Зависимость от времени полезной мощности, снимаемой с ТОТЭ с SYCM катодом во время ресурсных испытаний

Для проверки временной стабильности электрохимических характеристик модельных ТОТЭ с SYCM катодом проводились ресурсные испытания. Исследуемый образец оставляли под постоянной токовой нагрузкой  $I_{load}=150 \text{ мА}/\text{см}^2$  на срок до 200 часов. На рисунке 11 приводится зависимость снимаемой с элемента мощности от времени, прошедшего от начала ресурсных испытаний. Из рисунка видно, что в течение первых 40 часов снимаемая с элемента мощность не претерпевает серьезных изменений. При более длительных временах испытаний наблюдается некоторое ухудшение характеристик ТОТЭ. Через 200 часов ресурсных испытаний деградация составила 7.5%.

Для проверки причин возможной деградации примерно раз в сутки постоянная нагрузка отключалась, и проводились измерения вольтамперных характеристик и импедансных спектров. На рисунке 12 (слева) показан ряд последовательно измеренных вольтамперных характеристик. Из рисунка видно, что общий вид вольтамперной зависимости не меняется, в то же время, наклон линейного участка ВАХ увеличивается, что свидетельствует об увеличении полного внутреннего сопротивления ТОТЭ. Вычисленные значения полного внутреннего сопротивления ТОТЭ для вольтамперных зависимостей, измеренных в различные моменты ресурсных испытаний, приводятся в таблице 1. Стоит отметить, что на больших временах ресурсных испытаний вольтамперная зависимость становится менее гладкой, что, возможно, свидетельствует о деградации внутренних интерфейсов ТОТЭ и, как следствие, уменьшении эффективной площади элемента.



Значение максимальной полезной мощности  $W_{\max}$ , снимаемой с ТОТЭ с SYCM катодом, так же уменьшается во время ресурсных испытаний (таблица 1). Максимальная полезная мощность уменьшается почти в 1.5 раза с 306 мВт/см<sup>2</sup> до 215 мВт/см<sup>2</sup>, что, тем не менее, больше, чем мощность, снимаемая в аналогичных условиях с ТОТЭ с LSM катодом (глава 3).

На рисунке 12 (справа) показаны импедансные спектры, измеренные до (сверху) и после (снизу) ресурсных испытаний. Из импедансных спектров видно, что высокочастотная отсечка импедансного спектра смещается вправо и увеличивается в 1.5 раза, что свидетельствует о существенном увеличении сопротивления анионной мембраны. Таким образом, наиболее вероятной причиной ухудшения характеристик ТОТЭ является деградация внутренних интерфейсов ТОТЭ, а именно, интерфейса «защитный подслои – катод», поскольку стабильность остальных внутренних границ исследуемого ТОТЭ была проверена во время ресурсных испытаний ТОТЭ с LSM катодом (глава 3).

Стоит отметить наличие в импедансе образца ТОТЭ с катодом на основе SYCM аномальной низкочастотной петли. Как будет показано в главе 6,

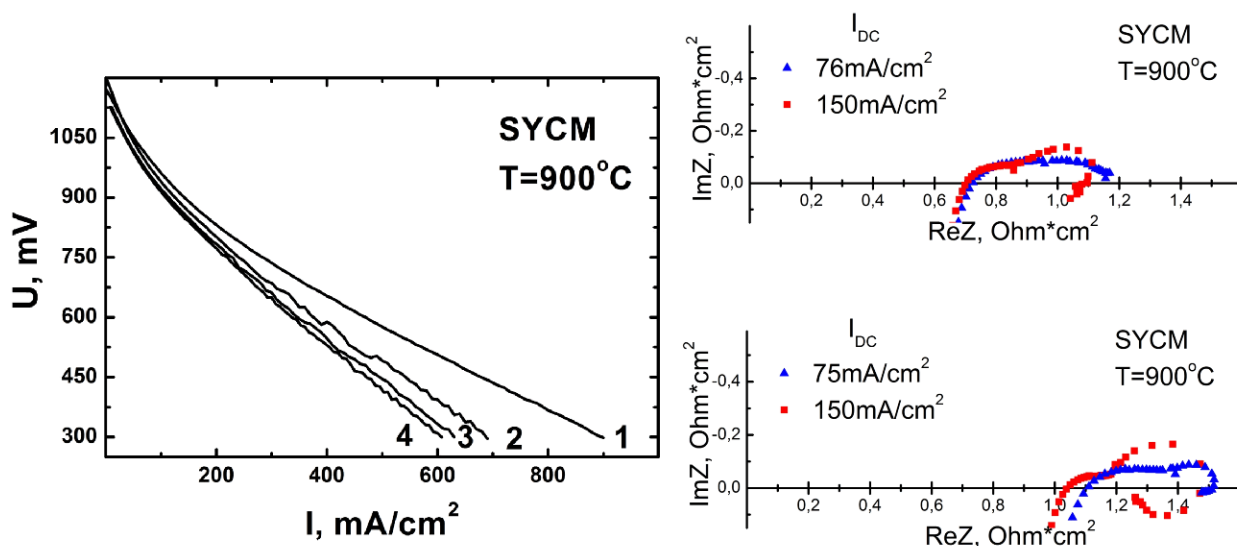


Рис. 12. Слева: вольтамперные характеристики ТОТЭ с SYCM катодом, измеренные в процессе ресурсных испытаний: 1 – перед ресурсными испытаниями, 2 – 65 часов, 3 – 130 часов, 4 – 210 часов после начала ресурсных испытаний, соответственно. Справа: импедансные спектры ТОТЭ с SYCM катодом, измеренные перед ресурсными испытаниями – верхний график и сразу после – нижний график

появление аномальной низкочастотной петли однозначно связывается с нестационарным режимом протекания реакции смены вида носителя заряда на катоде, а увеличение её амплитуды на импедансных спектрах после ресурсных испытаний говорит об уменьшении значения критического тока возникновения токовой неустойчивости, что опять же свидетельствует о деградации интерфейса «защитный подслои – катод».

Таблица 1. Полное внутреннее сопротивление  $R_{Total}$  на линейном участке ВАХ и максимальная полезная мощность  $W_{max}$  в зависимости от длительности ресурсных испытаний

	0 часов	65 часов	130 часов	210 часов
$R_{Total}$ , Ом·см <sup>2</sup>	0.71	0.95	1.06	1.11
$W_{max}$ , мВт/см <sup>2</sup>	306	246	223	215

Исследование модельных ТОТЭ с SYCM катодом с использованием методики встроенного потенциального электрода.

Для того, чтобы определить вклад SYCM-катода в полное внутреннее сопротивление ТОТЭ, проводились исследования образцов ТОТЭ с использованием разработанной нами методики встроенного потенциального электрода. Результат прямых измерений перенапряжения ( $\eta(I_{cell})$ ) на катоде ТОТЭ с SYCM и LSM катодами приводится на рисунке 13 (слева). Можно видеть, что для токов нагрузки, превышающих 75 мА/см<sup>2</sup>, перенапряжение на LSM катоде больше, чем перенапряжение на SYCM катоде. С увеличением тока нагрузки разница растёт, и уже при  $I_{cell}=250$  мА/см<sup>2</sup> падение потенциала на LSM катоде в 1.5 раза превышает падение потенциала на SYCM катоде. Основываясь

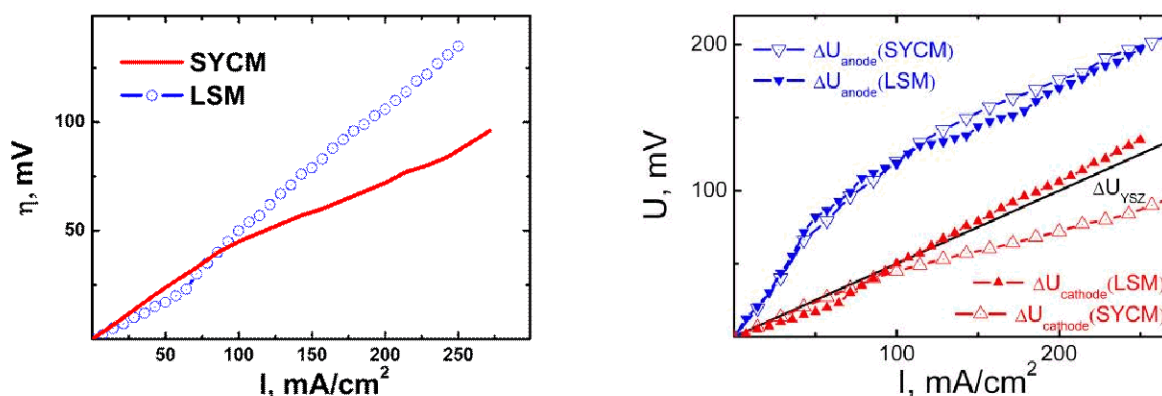


Рис. 13. Перенапряжение на катоде как функция тока нагрузки для ТОТЭ с SYCM (линия) и LSM (круги) катодами (слева), а также разделение на вклады в полное падения напряжения на элементе от катода (треугольники), анода (перевернутые треугольники) и электролита (прямая) для ТОТЭ с SYCM (пустые символы) и LSM (закрашенные символы) катодами (справа).

на результатах измерений вольтамперных характеристик и импедансных спектров, можно построить разложение общего падения потенциала на ТОТЭ на вклады от анода, катода и электролита (рис. 13, справа). Как можно видеть из рисунка, вычисленные зависимости падения напряжения на аноде ТОТЭ от тока нагрузки практически совпадают для обоих типов ячеек. Из рисунка 13 также видно, что замена катодного материала приводит к существенному изменению только зависимости перенапряжения на катоде ТОТЭ. Следовательно, улучшение характеристик ТОТЭ с SYCM катодом, по сравнению с характеристиками ТОТЭ с LSM катодом, связано только с заменой стандартного катодного материала LSM на новый перспективный SYCM.

Таким образом, проведены детальные исследования термофизических и электрохимических свойств нового иттрий-содержащего перовскита  $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$ . Показано, что новый SYCM оксид является перспективным катодным материалом для среднетемпературных ТОТЭ. Установлено, что  $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$  обладает высокой электропроводностью, достигающей значений  $\sim 110 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  при температуре  $900^\circ\text{C}$ . Модельные ТОТЭ с катодом на основе  $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$  продемонстрировали высокие мощностные характеристики ( $\sim 300 \text{ мВт/см}^2$  при  $900^\circ\text{C}$ ), даже для электролит-поддерживающих образцов с YSZ мембраной толщиной 500 мкм. Краткосрочные ресурсные испытания выявили некоторое ухудшение характеристик ТОТЭ, связанное, вероятно, с уменьшением геометрической площади контакта одного из интерфейсов ТОТЭ. Измерения со встроенным потенциальным электродом показали, что улучшение характеристик ТОТЭ как целого связано исключительно с заменой катодного материала.

## 6. ТОКОВАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ НА КАТОДАХ ТОТЭ

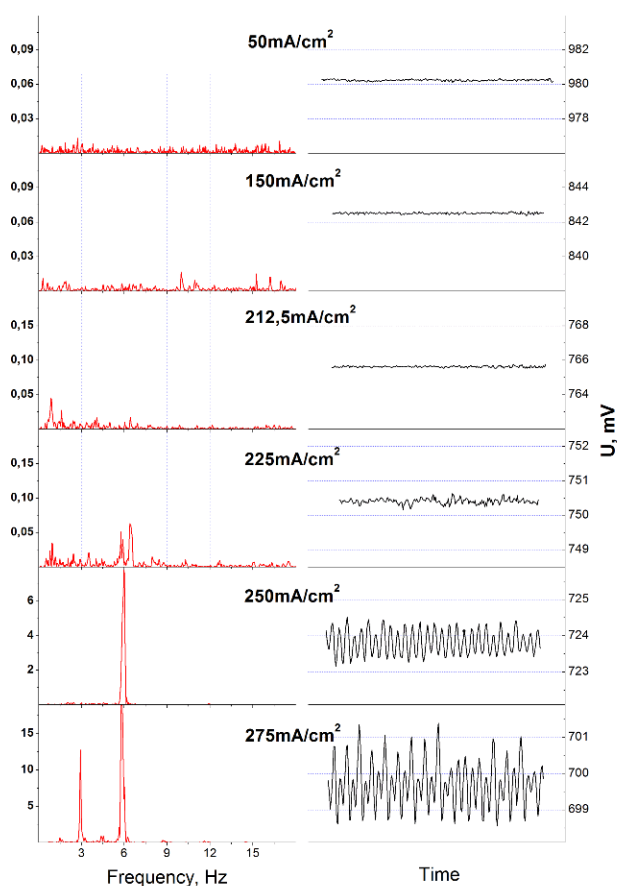


Рис. 14 Зависимость напряжения на топливном элементе с SYCM катодом от времени (справа) и соответствующие Фурье спектры измеренного сигнала (слева), полученные при различных значениях тока нагрузки.

Данная глава посвящена исследованию нового явления токовой неустойчивости на катодах ТОТЭ.

Материалы со смешанным ионно-электронным типом проводимости характеризуются наличием двух принципиально разных систем носителей заряда. Стоит отметить, что ионная и электронная подсистемы оказывают друг на друга сильное влияние, обусловленное требованием установления локального электрохимического равновесия. Поэтому перенос заряда в материалах, обладающих смешанным ионно-электронным типом проводимости, приводит к появлению специфических для таких систем явлений.

Действительно, во время исследований электрохимических характеристик ТОТЭ с катодами на основе нового катодного материала SYCM было замечено, что при больших значениях токовой нагрузки напряжение на исследуемом элементе показывает сильные отклонения от своего среднего значения.

Для более детального изучения природы наблюдаемого явления проводились исследования потенциала ТОТЭ в гальваностатическом режиме. На рис. 14, справа, показана зависимость потенциала, снимаемого с ТОТЭ, от времени при различных значениях токовой нагрузки, а слева – соответствующий получаемому сигналу Фурье-спектр. Из рисунка видно, что при малых токах нагрузки  $I_{load} \leq 212.5 \text{ mA/cm}^2$  отклонение потенциала от среднего значения невелико, а спектр отвечает белому шуму. При дальнейшем увеличении тока нагрузки отклонение потенциала начинает резко расти, а в спектре сигнала появляются выделенные частоты. Таким образом, обнаружено пороговое возникновение периодических колебаний напряжения на ТОТЭ. Порог довольно резкий и для данных условий равен  $I_t \sim 220 \text{ mA/cm}^2$ . Было показано, что при увеличении давления кислорода в катодной камере ТОТЭ порог возникновения осцилляций потенциала также увеличивается. Несущая частота осцилляций определяется геометрическими параметрами системы. Увеличение толщины катода приводит к быстрому росту периода колебаний. Характер зависимости несущей частоты от толщины катода требует более детальных исследований. Стоит также отметить, что при дальнейшем увеличении тока нагрузки в спектре сигнала появляются не только гармоники, но и субгармоники несущей частоты.

Кроме гальваностатических исследований, в работе проводились импедансные измерения. На рисунке 15 приводятся импедансные спектры, измеренные при токовой нагрузке ниже (треугольники) и выше (круги) порога возникновения осцилляций потенциала.

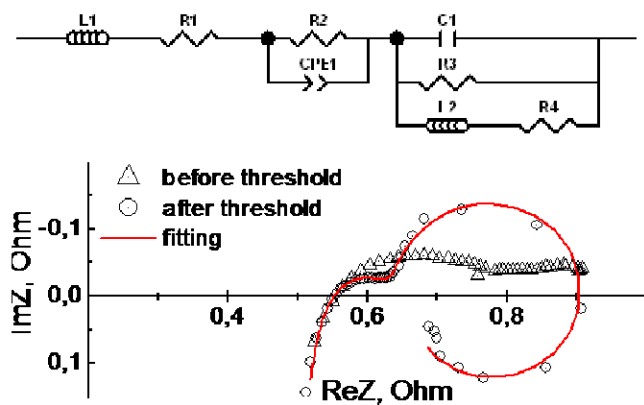


Рис. 15. Эквивалентная электрическая схема (сверху) и импедансные спектры ниже и выше порога возникновения осцилляций потенциала с результатами фитинга

Как видно из рисунка, переход в нестационарный режим протекания тока сопровождается появлением в импедансном спектре аномальной низкочастотной петли. Для описания импедансного спектра была выбрана эквивалентная электрическая схема, показанная на рисунке 15 сверху, где низкочастотной петле отвечает LC-контур с потерями (C1, L2, R3, R4). Результат фитинга также приводится на рисунке 15. Стоит отметить, что собственная частота LC-контура соответствует несущей частоте осцилляций потенциала.

Для объяснения механизма явления токовой неустойчивости была предложена модель, качественно объясняющая наблюдаемые особенности явления. Согласно этой модели нестационарный режим протекания тока реализуется посредством зарождения и развития доменов пониженной стехиометрии кислорода в объеме катодного материала. Постадийное развитие процесса схематически показано на рисунке 16. При малых значениях тока

нагрузки катод однороден и реализуется стационарный режим протекания тока (стадия 0). С ростом тока через ячейку увеличивается напряженность электрического поля, и после некоторого её порогового значения  $|E(x)|=E_t$  в приэлектродной области катода появляется область с пониженной стехиометрией кислорода (стадия 1). Ионная и электронная проводимости такой области выше, чем у остального катода, поэтому напряженность электрического поля в остальных точках катода незначительно понижается, а плотность тока в области с пониженной стехиометрией повышается. Домен развивается в направлении, определяемом максимумом напряжённости электрического поля, т.е. в направлении токового коллектора. Рост домена останавливается, когда он достигает токового коллектора. Напряжение в остальном катоде возрастает, и в приэлектродной области зарождается новый домен, а предыдущий диффузно зарастает.

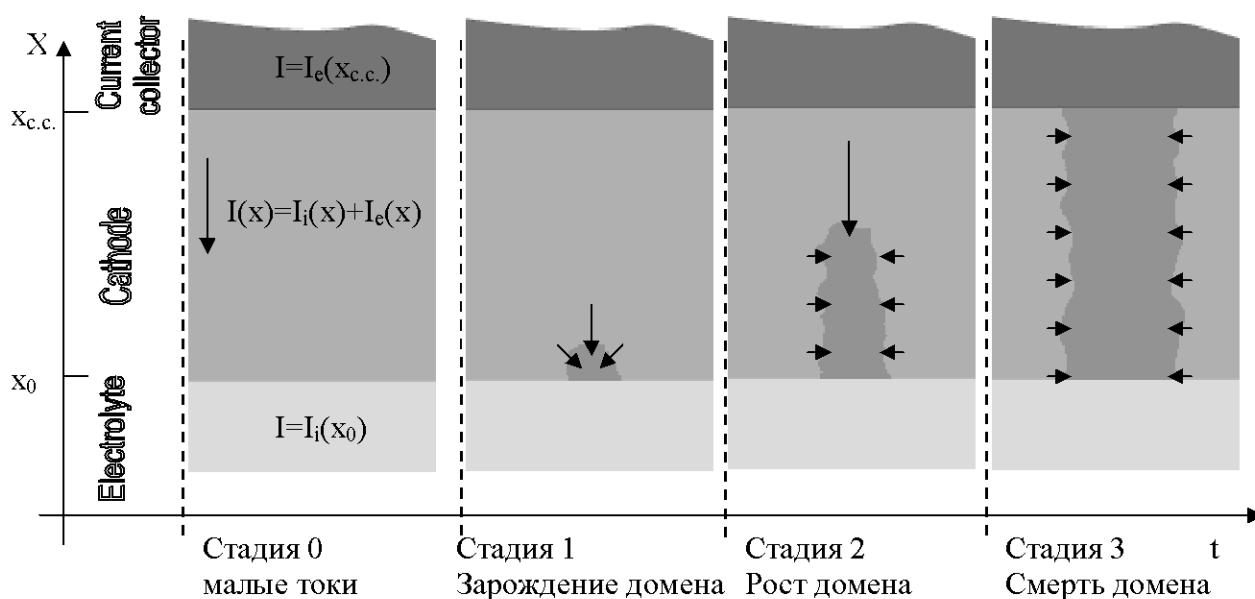


Рис 16. Схематическое изображение катода ТОТЭ и развития токовой неустойчивости на нём. Стадия 0 – малые токи нагрузки, катод полностью однороден. Стадия 1 – зарождение домена с пониженной стехиометрией по кислороду. Стадия 2 – рост домена. Стадия 3 – домен достигает токового коллектора

Таким образом, в диссертационной работе впервые наблюдалось явление токовой неустойчивости. Исследованы основные особенности наблюдаемого явления и предложена модель протекания тока в нестационарном режиме. Важно отметить, что основные результаты наблюдения явления токовой неустойчивости хорошо согласуются с предложенной нами моделью.

## 7. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ.

1. Отработана методика создания модельных образцов ТОТЭ планарной геометрии электролит-поддерживающей конструкции. Образцы ТОТЭ с катодом на основе LSM ( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ) показали стабильные во времени характеристики. Максимальная снимаемая мощность составила более  $200\text{mW}/\text{cm}^2$ .
2. Предложена и апробирована новая методика исследования распределения потенциала в ТОТЭ во время работы элемента. Показано, что встроенный потенциальный электрод не вносит существенных изменений в характеристики ТОТЭ. Метод встроенного потенциального электрода позволяет проводить прямые измерения перенапряжения на катоде ТОТЭ.
3. Исследованы теплофизические и транспортные свойства соединений семейства Ва-Ві-О. Впервые измерена анизотропия проводимости данных соединений.
4. Синтезирован и исследован новый иттрий-содержащий перовскит  $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$ . Показано, что новый SYCM оксид является перспективным катодным материалом для среднетемпературных ТОТЭ. Установлено, что  $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$  обладает высокой электропроводностью, достигающей значений  $\sim 110\ \text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$  при температуре  $900^\circ\text{C}$ . ТОТЭ с катодом на основе  $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-y}$  продемонстрировали высокие мощностные характеристики ( $\sim 300\ \text{mВт}/\text{cm}^2$  при  $900^\circ\text{C}$ ). Краткосрочные ресурсные испытания (до 200 часов) выявили некоторое ухудшение характеристик ТОТЭ, связанное, вероятно, с уменьшением геометрической площади контакта одного из интерфейсов ТОТЭ. Измерения со встроенным потенциальным электродом показали, что перенапряжение на SYCM катоде значительно меньше, чем на LSM катоде, а улучшение характеристик ТОТЭ как целого связано исключительно с заменой катодного материала.
5. На образцах ТОТЭ с катодами на основе нового катодного материала SYCM впервые наблюдалось явление токовой неустойчивости. Показано, что возникновение осцилляций потенциала имеет пороговый характер, чувствительный к парциальному давлению кислорода в катодной камере. Потенциал осциллирует на чётко выраженной частоте, зависящей от толщины катода. В импедансном спектре образца нестационарный режим протекания тока сопровождается появлением аномальной низкочастотной индуктивной петли, которую можно описать LC-контуром с потерями. Собственная частота такого LC-контура соответствует частоте осцилляций потенциала при гальваностатических измерениях. Увеличение тока нагрузки приводит к появлению не только гармоник основной частоты осцилляций  $f_k=f_0 \cdot 2^k$ , но также колебаний на частотах с общей формулой  $f_n=f_0/2^n$ . Важно отметить, что основные результаты наблюдения явления токовой неустойчивости хорошо согласуются с предложенной нами моделью.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ.

1. V.V. Sinitsyn, I.N. Burmistrov, G.E. Abrosimova, L.A. Klinkova, S.I. Bredikhin, Phase Transitions and Ionic Conductivity of  $BaBi_xO_{1.5x+1}$  ( $x \geq 5$ ) Oxides, *Ionics*, 2006, v. 12, № 1, 69.
2. Бурмистров И.Н., Дрожжин О.А., Истомина С.Я., Антипов Е.В., Сеницын В.В., Бредихин С.И., Новый сложный оксид  $Sr_{0.75}Y_{0.25}Co_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-y}$  и катодный материал ТОТЭ на его основе, *Альтернативная энергетика и экология*, 2008, v. 10, 107.
3. Pya Burmistrov, Sergey Bredikhin, Cathode overpotential investigation by means of "Built-in" potential electrode, *Ionics*, 2009, v.15, № 4, 465.
4. I. Burmistrov, O. A. Drozhzhin, S. Ya. Istomin, V. V. Sinitsyn, E. V. Antipov, S. I. Bredikhin,  $Sr_{0.75}Y_{0.25}Co_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-y}$  Perovskite Cathode for Solid Oxide Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2009, v.156, № 10, B1212.
5. I. Burmistrov and S. Bredikhin, Potential Distribution in SOFCs with LSM and SYCM Cathodes Investigated Using a "Built-in" Potential Electrode, *ECS Transactions*, 2009, v. 25 (2), 2793.
6. Дрожжин О.А., Бурмистров И.Н., Истомина С.Я., Сеницын В.В., Бредихин С.И. Антипов Е.В., «Катодные материалы для ТОТЭ на основе кобальтсодержащих перовскитоподобных оксидов переходных металлов» RU(11) 2 331 143(13) С1 Опубликовано 10.08.2008

## ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- [1] S.B. Adler, et.al// *Solid State Ionics*, - 2000. v. 134. - pp. 35–42
- [2] Y. Ji, J.A. Kilner, M.F. Carolan// *Solid State Ionics*, - 2005. v. 176. pp. 937-943.
- [3] T. Takahashi, H. Iwahara, T. Nagai// *J. Appl. Electrochem.* - 1972. v. 2. p. 97.
- [4] T. Takahashi, T. Esaka, H. Iwahara// *Journal Of Solid State Chemistry*, 1976. v. 16. p. 317-323.
- [5] Л.А. Клинова, В.И. Николайчик, Л.В. Зорина, Н.В. Барковский, В.К. Федотов, С.А. Зверьков// *Журнал Неорганической Химии*, 1996. v. 41. № 5. pp. 709-720.