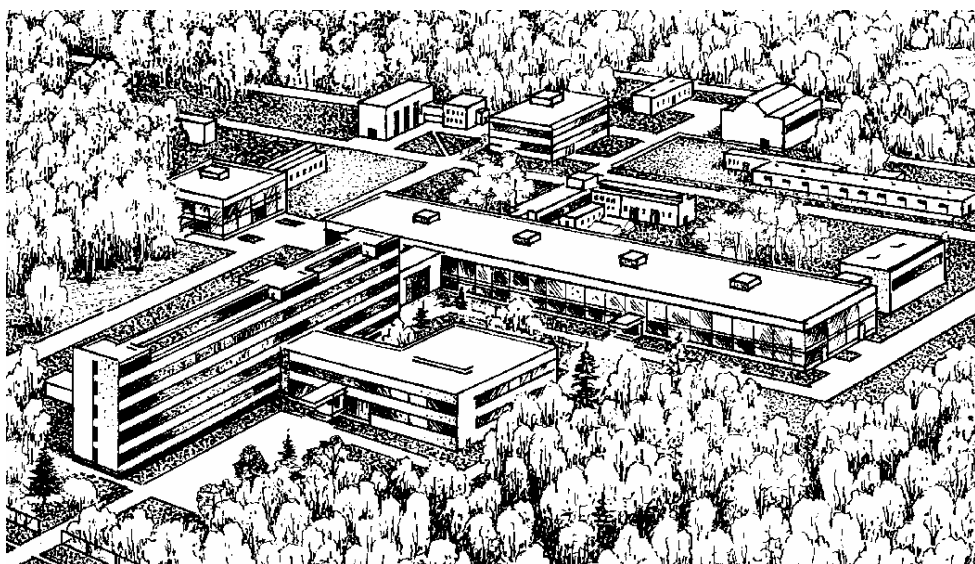


**Российская академия наук**  
**Научный совет РАН по физике конденсированных сред**  
**Российский фонд фундаментальных исследований**  
**Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-  
технической сфере**  
**Учреждение Российской академии наук Институт физики твердого тела  
РАН**

**ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ  
«ТВЕРДООКСИДНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И  
ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ»**

*16 июня – 18 июня 2010 года*



*Черноголовка 2010*

## **Программный и организационный комитет:**

### **Сопредседатели**

**В.В. Кведер** – чл.-корр. РАН, ИФТТ РАН, г. Черноголовка, Россия

**С.И. Бредихин** – д.ф.-м.н., ИФТТ РАН, г. Черноголовка, Россия

### **Члены Программного и организационного комитета**

**Е.В. Антипов** – д.х.н., химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия

**А.К. Демин** – к.х.н. ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

**А.Г. Забродский** – чл.-корр. РАН, ФТИ им. А.Ф.Иоффе

**Ю.П. Зайков** – д.х.н. ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

**В.В. Иванов** – чл.-корр. РАН, ИЭФ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

**В.Л. Кожевников** – чл.-корр. РАН, ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

**Ю.А. Котов** – чл.-корр. РАН, ИЭФ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

**Mihails Kusnezoff** – Fraunhofer IKTS, Dresden, Germany

**М.Р. Предтеченский** – чл.-корр. РАН, Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия

**В.А. Садыков** – д.х.н., Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

**В.В. Сеницын** – к.ф.м.н. ИФТТ РАН, Черноголовка, Россия

**Н.Ф. Уваров** – д.х.н., ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск, Россия

**Vladislav Kharton** – University of Aveiro, Portugal

**В.Ф. Чухарев** – к.т.н, РФЯЦ Всероссийский НИИ технической физики им. Е.И. Забабахина, г. Снежинск, Россия

**Е.А. Фролова** – секретарь ИФТТ РАН, Черноголовка, Россия

Всероссийская конференция с международным участием «Твердооксидные топливные элементы и энергоустановки на их основе» проводится Учреждением Российской академии наук Институтом физики твердого тела РАН при **финансовой поддержке:**

**1. Финансовая поддержка РФФИ, Проект № 10-02-06055**

**2. Финансовая поддержка Отделения физических наук РАН**

**3. Финансовая поддержка Программы целевых расходов Президиума РАН «Поддержка молодых ученых»**

**ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ  
ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ  
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ  
«ТВЕРДООКСИДНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И  
ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ»**

*16 июня – 18 июня 2010 года*

<b>Trends in SOFC development</b> A.Michaelis and M.Kusnezoff	<b>7</b>
<b>Длительные испытания макета блока батарей твёрдооксидных топливных элементов. Основные результаты</b> В.В.Кулаев, С.М.Доросев, Б.М.Бочков, В.Г.Елисеев, А.Д.Закутнев, В.Ф.Чухарев	<b>9</b>
<b>Характеристики топливного элемента с тонкопленочным электролитом, полученным методами импульсной электронно-пучковой обработки и магнетронного распыления</b> Н.С.Сочугов, А.А.Соловьев, А.В.Шипилова, В.П. Ротштейн	<b>10</b>
<b>Electrode behavior in intermediate-temperature SOFCs with lanthanum gallate- and silicate-based electrolytes</b> E.V.Tsipis, V.A. Kolotygin, V.V.Kharton	<b>12</b>
<b>Твердые электролиты на основе галлата лантана и возможности их практического использования в среднетемпературных топливных элементах</b> Н.Ф.Уваров, Ю.Г.Матейшина, В.А.Садыков, О.Л.Сморыго, Д.И.Савицкий, А.П. Немудрый, В.Н. Филимоненко	<b>14</b>
<b>Особенности переноса заряда в катодах ТОТЭ со смешанной ионно-электронной проводимостью</b> И.Н.Бурмистров, С.И.Бредихин	<b>16</b>
<b>Дизайн нанокompозитных/наноструктурированных катодных материалов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ)</b> В.А.Садыков, В.В.Усольцев, Н.В.Мезенцева, С.Н.Павлова, В.Д.Беляев, Г.М.Аликина, А.И.Лукашевич, В.С.Музыкантов, А.И.Боронин, Е.М.Садовская, Т.А.Кригер, А.В.Ищенко, А.Н.Саланов, О.Ф.Бобренок, М.Р.Предтеченский, Н.Ф.Уваров, Ю.С.Охлупин, О.Л.Сморыго, А.Л.Смирнова, Дж. Килнер	<b>18</b>
<b>Особенности переноса заряда и протекания окислительно-восстановительных реакций в Ni/YSZ анодах ТОТЭ</b> И.С.Бредихин, Ю.С.Федотов, С.И.Бредихин, В.В.Кведер	<b>20</b>
<b>Парциальное окисление метана в каталитических мембранных реакторах</b> В.Л.Кожевников, М.В.Патракеев, И.А.Леонидов, А.А.Марков, Я.Н.Блиновсков, А.Ю.Сунцов	<b>22</b>
<b>Перовскиты <math>\text{LnFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}</math> и нанокompозиты на их основе – предшественники перспективных катализаторов углекислотной конверсии метана</b> Капокова Л.Г., Павлова С.Н., Бунина Р.В., Аликина Г.М., Кригер Т.А., Ищенко А.В., Рогов В.А., Садыков В.А.	<b>23</b>

<b>Influence of protective layers on SOFC operation</b> V.Sauchuk, S.Megel, E.Girdauskaite, N.Trofimenko, M.Kusnezoff, A.Michaelis	<b>25</b>
<b>Защитные покрытия из марганец-кобальтовой шпинели для токопроводов ТОТЭ</b> А.В.Никонов, Н.В.Гаврилов, А.С.Каменецких, А.С.Липилин, А.С.Мамаев	<b>27</b>
<b>Модификация поверхности нержавеющей стали – новый метод защиты токовых коллекторов твердооксидных топливных элементов</b> Н.В. Ледуховская, Е.А. Фролова, Г.В.Струков, Д.В.Матвеев, С.И.Бредихин	<b>29</b>
<b>Контроль и регулирование процессов в высокотемпературном твердоэлектролитном топливном элементе с помощью встроенных электрохимических сенсоров</b> С.И.Сомов, Г.И.Фадеев, А.С.Калякин, Е.С.Сомова	<b>31</b>
<b>Исследование диффузии анионов кислорода в материалах со смешанной электронно-ионной проводимостью</b> Ю.С.Федотов, И.С.Бредихин, С.И.Бредихин	<b>32</b>
<b>Границы применимости блочных моделей для импеданса керамики ион-кислородных твердых электролитов</b> В.В.Иванов, С.Н.Шкерин, В.Р.Хрустов, А.С.Липилин, А.В.Никонов	<b>34</b>
<b>Влияние содержания фазы флюорита на кислородный и электронный перенос в композитах <math>\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3\text{-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}</math></b> Ю.С.Охлупин, Н.Ф.Уваров, В.А.Садыков	<b>36</b>
<b>Electrolyte supported cells with high power density</b> N.Trofimenko, M.Kusnezoff, A.Michaelis	<b>38</b>
<b>Опытный образец энергетической установки на твердооксидных топливных элементах для станций катодной защиты</b> С.М.Доросев, Б.М.Бочков, В.Г.Елисеев, А.Д.Закутнев, В.В.Кулаев, В.Ф.Чухарев, А.В.Устюгов	<b>40</b>
<b>Твердооксидные топливные элементы с пониженными рабочими температурами на основе электролита <math>\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)</math></b> Бобренок О.Ф., Предтеченский М.Р.	<b>41</b>
<b>Дизайн среднетемпературных твердооксидных топливных элементов на пористых подложках из деформационно упрочненного Ni-Al сплава</b> В.В.Усольцев, В.А.Садыков, В.А.Собянин, П.В.Калинин, А.Н.Саланов, М.Р.Предтеченский, О.Ф.Бобренок, Н.Ф.Уваров, О.Л.Сморыго, А.Ф.Ильющенко, В.Ю.Ульяницкий, С.Б.Злобин, А.М.Ражев	<b>42</b>
<b>Прямое окисление угля в твердооксидных топливных элементах – DCFC</b> Балашов Ю.И., Липилин А.С., Крутиков В.И.	<b>44</b>
<b>Применение новых технологий конверсии углеводородного топлива в авиационных энергетических установках на базе твердооксидных топливных элементов</b> Л.С.Яновский, А.В.Байков, М.В.Цодиков	<b>46</b>
<b>Твердооксидные тонкие пленки YSZ полученные методом лазерной абляции мишени</b> В.В.Осипов, К.Е.Лукияшин, А.С.Липилин, В.А.Шитов, И.Л.Дерягина	<b>47</b>

<b>Синтез керамик стабилизированного иттрием и скандием диоксида циркония: влияние предыстории нанопорошков</b> В.Р.Хрустов, А.С.Липилин, А.В.Спирин, О.М.Саматов, А.М.Мурзакаев, В.В.Платонов	<b>49</b>
<b>Синтез оксидных нанопорошков импульсно-периодическим CO<sub>2</sub> лазером</b> Осипов В.В., Платонов В.В., Лисенков В.В.	<b>50</b>
<b>Механосинтез, структура и проводимость наноструктурированной керамики Zr<sub>0.86</sub>Sc<sub>0.12</sub>Y<sub>0.02</sub>O<sub>1.93</sub></b> В.В.Зырянов, Н.Ф.Уваров, А.С.Улихин	<b>52</b>
<b>Старение твердых оксидных электролитов на основе диоксида циркония и диоксида церия</b> С.И Сомов, А.С. Калякин, Е.С. Сомова, Е.Ю. Пикалова	<b>54</b>
<b>Уплотнение нанопорошка для топливного элемента</b> Г.Ш.Болтачев, Н.Б.Волков, А.С.Липилин	<b>55</b>
<b>Деградация ТОТЭ, обусловленная старением твердого электролита</b> А.В.Спирин, А.В.Никонов, А.С.Липилин, С.Н.Паранин, В.Р.Хрустов	<b>57</b>
<b>Электрофизические свойства перспективных катодных материалов LnBaCo<sub>2-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>5+δ</sub> (Ln=Sm, Nd)</b> Журавлева Т.А.	<b>59</b>
<b>Sr<sub>0.5</sub>(Sm,Gd)<sub>0.5</sub>Co<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> – novel cathode materials for solid oxide fuel cells</b> O. Drozhzhin, S. Istomin, E. Antipov.	<b>61</b>
<b>Эффекты допирования и электрофизические свойства двойных перовскитоподобных кобальтитов</b> А.Ю.Сунцов, Т.Б.Чарикова, И.А.Леонидов, М.В.Патракеев, В.Л.Кожевников	<b>62</b>
<b>Синтез различными методами и свойства твердых растворов La<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>Ga<sub>1-y</sub>Me<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> (M=Ca, Sr, Ba, Me=Mg, Zn, Fe)</b> Ю.Г.Матейшина, Н.Ф.Уваров	<b>63</b>
<b>Transport and electrode properties of perovskite-type (La<sub>0.75-x</sub>Sr<sub>0.25+x</sub>)<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub></b> V.A.Kolotygin, E.V.Tsipis, A.L.Shaula, J.R.Frade, E.N.Naumovich, V.V.Kharton	<b>65</b>
<b>Электронное строение и электропроводящие свойства легированных галлатов лантана La(Sr)Ga(M,Mg)O<sub>3</sub> (M=Cr, Mn, Co)</b> Д.А.Королев, О.В.Глумов, Н.В.Чежина, И.В.Мурин	<b>66</b>
<b>Электропроводность и коэффициент линейного термического расширения Y<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>Cr<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (X=0,05-0,5) .</b> В.К. Гильдерман, Б. Д. Антонов	<b>67</b>
<b>Структурные исследования соединения La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Mn<sub>0.98</sub>Fe<sub>0.02</sub>O<sub>3+d</sub> (x = 0.05 – 0.50)</b> В.Д. Седых, В.С. Русаков, И.И. Зверькова.	<b>69</b>
<b>Влияние добавок нанопорошков NiO и CuO, полученных электрическим взрывом проволоки на характеристики электродов твердооксидных топливных элементов</b> А.В. Багазеев, Б.Л. Кузин, Н.М. Богданович, Ю.А. Котов	<b>70</b>

<b>Микроструктура, газопроницаемость и электропроводность несущих анодов на основе Ni для ТОТЭ.</b> А.А.Куртеева, Д.И.Бронин, Д.А.Осинкин, Б.Л.Кузин, Н.М.Богданович, Г.К.Вдовин, С.М.Береснев, В.Д.Журавлев, Т.А.Демьяненко	<b>72</b>
<b>Электрофизические свойства <math>Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta} + x Al_2O_3</math> (<math>x=0-0.2</math>)</b> Е.Ю.Пикалова, А.В.Прошина, В.В.Сальников, А.А.Панкратов, Л.А.Кузьмина	<b>74</b>
<b>Ceria electrolytes for IT-electrochemical devices</b> E.Yu. Pikalova, A.A. Murashkina, V.G. Bamburov	<b>75</b>
<b>Микроструктура, электрические и оптические свойства электролита <math>Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}</math> (<math>x = 0.10 - 0.40</math>)</b> В.В.Сальников, Е.Ю.Пикалова	<b>76</b>
<b>Структурные и электрические свойства системы <math>Ce_{0.8}(Sm_{1-x}Ca_x)O_{2-\delta}</math> (<math>x = 0,0 - 1,0</math>)</b> Пикалова Е.Ю., Мурашкина А.А.	<b>77</b>
<b>Исследование твердооксидных топливных элементов с тонкопленочным электролитом методом импедансной спектроскопии</b> А.А.Соловьев, Н.С.Сочугов, А.В.Шипилова, К.Б.Ефимова, А.Е.Тумашевская	<b>78</b>
<b>Особенности формирования тонких пленок электролита YSZ методом ЭФО на пористых катодах</b> Е.Г. Калинина, А.П. Сафронов, Ю.А. Котов	<b>80</b>
<b>Сравнительное исследование транспортных и механических характеристик твердого электролита <math>ZrO_2</math>, допированного скандием</b> Курицына И.Е., Бредихин С.И., Коровкин Е.В., Сеницын В.В.	<b>82</b>
<b>Роль ионов <math>Sc^{3+}</math> в формировании фазового состава керамики 89 мол.% <math>ZrO_2</math> -10 мол.%<math>Sc_2O_3</math>-1 мол.%<math>CeO_2</math></b> Г.Я.Акимов, Ю.А.Комыса, Г.А.Маринин	<b>84</b>
<b>Электропроводность керамики состава 90,5 mol.% <math>ZrO_2</math> + 9 mol. % <math>Sc_2O_3</math> + 0,5 mol. % <math>La_2O_3</math> в окрестности полиморфного фазового перехода</b> В.И. Барбашов, Е.В. Несова	<b>86</b>
<b>Структурная и термическая устойчивость кислородных проводников VIMEVOX</b> А. Н.Шатохина, М.В.Морозова, В.В.Хисаметдинова, Ю. В.Емельянова, Е.С.Буянова, В.М.Жуковский, С.А.Петрова	<b>88</b>
<b>Исследование состояние межзеренных границ ионопроводящей керамики 9YSZ с субмикронным масштабом структуры</b> В.Р.Хрустов, А.С.Липилин, В.В.Иванов, А.М.Мурзакаев, А.В.Таранов, Е.Н.Хазанов	<b>90</b>
<b>Перспектива использования фианитов для твердооксидных топливных элементов</b> Е.Е.Ломонова, М.А.Борик, А.С.Липилин, В.А.Шмаков, И.Е.Сигалов, А.В.Спирин, А.В.Никонов, С.Н.Паранин	<b>91</b>
<b>Использование герметиков для соединения узлов металл – керамика в ТОТЭ</b> А.В.Валенцев, А.С.Липилин, Б.М.Бочков, В.Г.Елисеев	<b>92</b>

<b>Получение, структура и свойства пористых металлических трубок для ТОТЭ аксиальной геометрии</b> Коржов В.П., Бредихин С.И., Карпов М.И., Жохов А.А.	<b>94</b>
<b>Защитные покрытия из марганец-кобальтовой шпинели с добавкой иттрия для токопровода ТОТЭ</b> А.С. Каменецких, Н.В. Гаврилов, А.С. Липилин, А.В. Никонов	<b>96</b>
<b>Установка для нанесения Mn-Co-O покрытий на металлический токопровод ТОТЭ магнетронным распылением</b> А.С. Каменецких, Н.В. Гаврилов	<b>98</b>
<b>Получение и свойства защитных покрытий на основе Mn-Co шпинели для токовых коллекторов ТОТЭ</b> Н.В.Ледуховская, Е.А.Фролова, Е.В.Коровкин, В.В.Синицын, С.И.Бредихин	<b>100</b>
<b>Дельта трубчатый ТОТЭ. Модифицированный планарный элемент</b> А.В.Спирин, В.И.Крутиков, А.В.Никонов, А.С.Липилин, С.Н.Паранин, В.Ф.Чухарев	<b>102</b>
<b>Исследования возможностей повышения эффективности ГТЭ-10/95 при совместной работе с ТОТЭ</b> Лоскутников А. А., Горюнов И. М., Бакиров Ф. Г., Липилин А. С.	<b>103</b>
<b>Кислородный насос на твердооксидном электролите</b> А.В.Спирин, А.С.Липилин, А.В.Никонов, С.Н.Паранин, В.Р.Хрустов, Н.В.Гаврилов, А.С.Мамаев, А.В.Валенцев	<b>105</b>
<b>Состояние разработок высокотемпературных топливных элементов на Украине</b> Баклан В.Ю., [Макордей Ф.В.], Щадных Н.М., Васильев О.Д.	<b>107</b>
<b>Каким быть экологически чистому городскому автомобилю? Перспективы использования ТОТЭ на автомобильном транспорте</b> С.И.Нефедкин, А.С.Липилин	<b>109</b>
<b>Опыт и перспективы применения твёрдоэлектролитных сенсоров ЭКОН</b> Е.И. Чернов, М.Е. Чернов, А.С. Липилин	<b>111</b>
<b>Получение Pt<sub>x</sub>Cu/C катализаторов и исследование их активности в реакции электровосстановления кислорода</b> Т.А.Ластовина, Ю.В.Кабилов, Н.В.Пруцакова	<b>113</b>
<b>Низкотемпературный реформинг этанола на никель-медном катализаторе</b> Н.В.Лалин, В.С.Бежок	<b>115</b>
<b>Синтез Pt-M/C электрокатализаторов и особенности их строения на разных уровнях структурной организации</b> В.Е. Гутерман, Леонтьев И.Н., С.В.Беленов, Е.Б.Пахомова, Е.П.Фокина, Т.А.Ластовина, А.В.Козинкин, О.В. Куликова	<b>116</b>
<b>The opportunity to generate solid-oxide mixed electron-proton conductors as an electrochemically active materials</b> Yu.M.Baikov, V.A.Klimov, V.N. Andreev	<b>117</b>
<b>Исследования высокотемпературных протонпроводящих оксидов Ba<sub>2</sub>SnY<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>6-δ</sub> методом мессбауровской спектроскопии</b> Ю.Т.Павлюхин, С.А.Петров, К.Б.Герасимов, Н.Ф.Уваров	<b>119</b>

<b>Применение метода конечных элементов в моделировании работы электрохимических устройств</b> Хрустов А.В.	<b>121</b>
<b>Конкурс У.М.Н.И.К.</b>	
<b>Защитные покрытия токовых коллекторов катодной камеры ТОТЭ</b> Н.В.Ледуховская	<b>122</b>
<b>Конкурс У.М.Н.И.К.</b>	
<b>Разработка нанокompозитного катализатора для конверсии метана в мембранных реакторах</b> Л.Г.Капокова	<b>123</b>
<b>Конкурс У.М.Н.И.К.</b>	
<b>Твердооксидные тонкие пленки YSZ, полученные методом лазерной абляции мишени, и перспектива коммерциализации их в приборах и устройствах</b> К.Е.Лукьяшин	<b>126</b>



## Trends in SOFC development

**M.Kusnezoff, A.Michaelis**

*Fraunhofer Institute for Ceramic Technologies and Systems,  
Winterbergstraße 28, 01277 Dresden, Germany  
mail: Mihails.Kusnezoff@ikts.fraunhofer.de*

The solid oxide fuel cell is the most suitable device for energy conversion for outdoor stand-alone or stationary applications utilizing natural gas as a fuel. There are three main fields for application of solid oxide fuel cells:

- stationary (power output 1-10.000 kW)
- automotive (auxiliary power unit (APU), power output 1.5-50 kW)
- portable (battery chargers, power output 50-500 W).

In every power segment, the fuel cell will have to compete with alternative technologies such as the conventional heat engine, turbine or power-grid in the stationary market, the heat engine in the automotive market and the battery in the portable market. Also the requirements and especially life time expectations for the different markets are very different: >40.000 h for stationary, >8.000 h for automotive and >3.000 h for portable. The main advantage of the SOFC is the flexibility regarding the fuel, which makes possible SOFC systems running on methane, methanol, ethanol and bio-fuels.

Although there are a lot of possible application areas for solid oxide fuel cells, broad market entry has not happened yet and the only operation of prototypes is reported. The main goals of current activities are cost reduction, improvements in reliability/long-time stability of stacks and development of systems suitable for market entry.

There are two general designs for developing the cells and stacks for SOFC-systems: planar and tubular. The tubular design is based on a tubular substrate and is the oldest design for cell manufacturing originating from the zirconia tubes used as oxygen sensors. The advantage of a tubular cell is the very good mechanical stability and therefore the ability to attain very long cells (up to 1800 mm in length) delivering a lot of power/current per cell. Also fewer cells are needed for large generators. The main disadvantage is too low power density. The tubular cells with diameters from 2 mm to 22 mm are reported in the literature. The bending of cells during manufacturing and operation are the main technical problems which must be solved for successful stack operation.

The planar cell has as advantages a high power density and good potential for automation for manufacturing using such technologies as screen printing, tape-casting and wet-powder spraying. The mechanical stability of the planar cell is always an issue and has been successfully demonstrated by using stabilized zirconia as material for the electrolyte. Currently, cells with lateral dimensions up to 200 mm can be produced in a partially automated process. The planarity of the cells during manufacturing, sealing, contacting to the current collectors and mechanical stability are the main issues which must be solved for successful integration into a stack.

Inside the tubular and planar designs there exist further cell types depending on the support material used. Generally the electrolyte, anode or cathode can be used as the support for depositing the other functional layers. Also porous metal or ceramics can be applied as the support for all layers.

The Anode-Supported Cells (ASC) can operate at lower temperatures with higher power densities compared to the Electrolyte Supported Cells (ESC). Obviously the operational temperature of the ASCs is 100°C lower than that of ESCs, allowing the electrolyte supported cell to overcompensate their deficits in the power density if a thin electrolyte with a high ionic conductivity at a higher operating temperature is used. The disadvantage of the ASC is the instability to the redox cycle (the cell breaks exposing the reducing and oxidizing atmospheres

(full oxidation of nickel) due to the volume expansion of the Ni/YSZ substrate during the cycle).

At the present time the cathode and anode supported cells are the most promising for a tubular design and electrolyte and anode supported cells are the main cell types for the planar design.

Metal Supported Cells (MSC) are now under development for both planar and tubular cell types. The advantage of this cell type is the possibility of low cost production. The consequence is operation at a reduced temperature (550-700°C) because of steel oxidation on the fuel side. Due to use of a porous metal as the substrate it will be probably difficult to achieve long-term stability over 10.000 h of operation.

The long-term operation at high current densities ( $>300$  mA/cm<sup>2</sup>) is the most critical point for the application of SOFCs as well as for the stack and system design. The inhomogeneous current distribution over the single cell in the stack, especially during self sustained thermal operation, causes local current density overload of most electrochemical active cell areas, which can lead to accelerated cell degradation. Further reasons for the degradation of stack properties are the oxidation of interconnect and increase of ASR at the interface between contacting layer and interconnect, the chromium evaporation from metallic parts and poisoning of the cathode, the mechanical stresses induced by thermal and redox cycling and the reduction of contact area between the cells and interconnector by deformation of cells or interconnector during thermal cycling, Ni-agglomeration in the anode, contamination due to presence of impurities in the fuel, carbon formation.

The ageing of the stack properties during operation is generally not desired and is addressed by material (i.e. introduction of protective layers, superior electrode materials and microstructure, special contacting layers), stack design (i.e. flow-field desing of bipolar plate for homogenius temperature distribution and fuel utilization) as well as by system (i.e. soft thermal and redox cycling, temperature control, advanced fuel processing) development. The recent development of stacks shows a large progress in fields of robustness and long-term stability. The life time of  $>15.000$  h and thermal cycling stability of  $>100$  cycles has been demonstrated for stationary systems under laboratory conditions and the first field tests have been started or under development now. It is expected that the first commercial products will be developed in next three to five years.

Длительные испытания макета блока батарей  
твёрдооксидных топливных элементов. Основные результаты

**В.В. Кулаев, С.М. Доросев, Б.М. Бочков, В.Г. Елисеев, А.Д. Закутнев, В.Ф. Чухарев**

*ФГУП «РФЯЦ – ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина»,  
456770, г. Снежинск Челябинской обл., ул. Васильева, 13*

Длительные или ресурсные испытания являются одним из важнейших этапов разработки энергоустановок и требуют проведения большого объема организационных и технических мероприятий. К ним относятся организация круглосуточного дежурства персонала (в том числе, в выходные и праздничные дни), разработка и изготовление испытательных стендов, систем автоматики, обеспечивающих непрерывный контроль параметров испытываемых объектов и безопасность работы, бесперебойная поставка топлива и окислителя.

В РФЯЦ-ВНИИТФ проведено несколько испытаний макетов блока батарей мощностью (0,2-0,5) кВт в течение (500-8800) часов.

В докладе приводятся фотографии макетов блока батарей, газовых пультов, а также зависимости максимальной мощности батарей от времени испытания. Показано, что величина деградации составляет в среднем  $\approx 2,3\%$  за 1000 часов испытаний (на базе 8800 часов), и  $\approx 1,1\%$  в интервале (6500-8800) часов.

# Характеристики топливного элемента с тонкопленочным электролитом, полученным методами импульсной электронно-пучковой обработки и магнетронного распыления

**Н.С. Сочугов, А.А. Соловьев, А.В. Шпилова, В.П. Ротштейн**

*Институт сильноточной электроники СО РАН, 634055, г. Томск, пр. Академический 2/3  
mail: sochugov@lae.hcei.tsc.ru*

Одним из направлений водородной энергетики, активно развивающимся во всем мире на протяжении последних лет, стала разработка твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), способных генерировать достаточно высокие плотности мощности при пониженных рабочих температурах (~800°C и ниже). Однако, одновременно со снижением рабочих температур ТОТЭ, необходимо решать задачи, связанные со снижением сопротивления как на границах раздела электрод–электролит, так и сопротивления самого электролита. Решить указанные проблемы можно за счет уменьшения толщины основных функциональных слоев топливного элемента, и, в первую очередь, толщины электролита.

Цель данной работы заключалась в разработке способа формирования тонкопленочного электролита из стабилизированной оксидом иттрия двуокиси циркония ( $Y_2O_3-ZrO_2$  (YSZ)) на базе пористого анода (кермет Ni-YSZ) для использования в ТОТЭ, работающих при пониженных температурах (~650–800 °C). При использовании в качестве основы для формирования тонкопленочного электролита одного из электродов (в нашем случае, анода с пористостью ~ 40%, размерами пор от единиц до десяти микрон и газопроницаемостью  $G = 6.25 \cdot 10^{-5}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па), целесообразно проводить предварительную модификацию его поверхности с целью уменьшения размера пор на поверхности и формирования переходного (функционального) слоя между пористым электродом и газоплотным электролитом [1]. Таким образом, в данной работе проблема формирования тонкопленочного YSZ электролита решалась совместно с разработкой способа предварительной модификации пористых анодных подложек. Для решения указанных задач нами были использованы вакуумные ионно-плазменные методы. В частности, формирование YSZ электролита осуществлялось методом реактивного магнетронного распыления, а метод импульсной электронно-пучковой обработки (ЭПО) использовался для проведения поверхностной модификации пористых анодов. Процесс ЭПО осуществляли двумя способами: первый заключался в обработке электронным пучком исходной пористой анодной подложки, второй – в обработке электронным пучком анодной подложки с предварительно нанесенным на нее тонким (0.5–2 мкм) подслоем YSZ электролита.

Зависимость микроструктуры анода от режима ЭПО представлена на рис. 1. Видно, что такая обработка привела к оплавлению поверхностного слоя подложки на глубину 1–1.5 мкм.

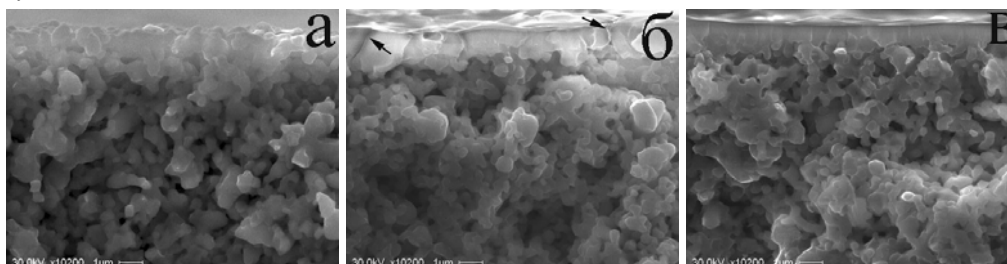


Рис. 1. Микроструктура поперечного излома пористых анодов, обработанных в различных режимах ЭПО: (а) –  $E_s = 0.8$  Дж/см<sup>2</sup>,  $N = 3$ , газопроницаемость  $G = 0.41 \cdot 10^{-5}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па; (б) –  $E_s = 4.5$  Дж/см<sup>2</sup>,  $N = 3$ ,  $G = 0.7 \cdot 10^{-5}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па; (в) – толщина YSZ подслоя ~ 0.5 мкм,  $E_s = 2.5$  Дж/см<sup>2</sup>,  $N = 3$ ,  $G = 29.7 \cdot 10^{-7}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па.

Было обнаружено, что при плотностях энергии пучка  $E_s \leq 2.5$  Дж/см<sup>2</sup> и числе импульсов  $N \leq 3$  оплавление поверхностного слоя приводит к некоторому уменьшению шероховатости поверхности, которая, однако, остается достаточно развитой, что должно способствовать формированию развитой трехфазной границы между подложкой и напыляемой на нее пленкой YSZ электролита. В то же время, обработка при  $E_s > 2.5$  Дж/см<sup>2</sup> привела к практически полному сглаживанию обработанной поверхности, а также к формированию на ней сети микротрещин и микрократеров.

После электронно-пучковой обработки на модифицированные одним из способов анодные подложки наносились пленки YSZ электролита толщиной 2–5 мкм. Результаты исследования микроструктуры пленок электролита показали, что напыление покрытий из ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> предпочтительнее осуществлять на модифицированные электронным пучком анодные подложки с тонким YSZ подслоем при  $E_s \leq 2.5$  Дж/см<sup>2</sup>,  $N \leq 3$  и толщине YSZ подслоя 0.5–1 мкм. Измерения газопроницаемости показали, что такой режим обеспечивает формирование наиболее плотных покрытий ZrO<sub>2</sub>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $G = 1.01 \cdot 10^{-7}$  моль/м<sup>2</sup>·с·Па).

Также в работе исследованы электрохимические характеристики единичной топливной ячейки, имеющей структуру:

кислород (воздух), Pt, LSM/YSZ/Ni-YSZ, Pt, H<sub>2</sub>.

Как показали измерения (рис. 2), напряжения разомкнутой цепи  $U_x$  топливных ячеек составляли 0.97–1.03 В при рабочей температуре не более 800°C. ВАХ всех экспериментальных ячеек ТОТЭ в пределах измерений были близки к линейным. Электрические характеристики оказались стабильны в течение всего времени измерения. Следует отметить, что для всех образцов наблюдался стремительный рост снимаемой мощности при увеличении рабочей температуры.

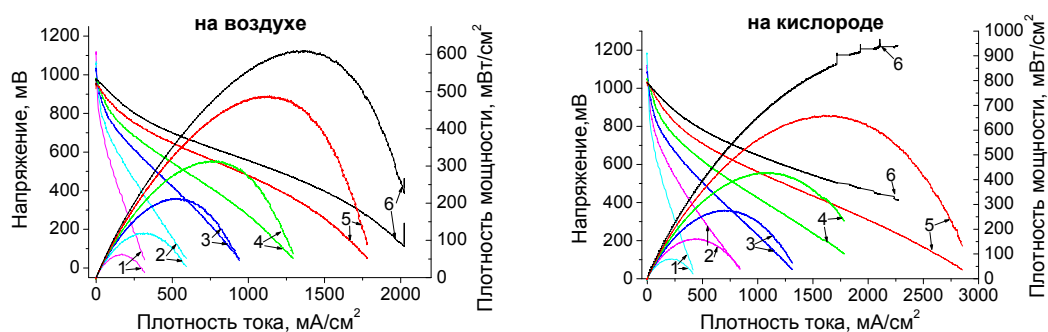


Рис. 2. Вольтамперные и мощностные характеристики экспериментальной ячейки топливного элемента.  
(1 – 550°C; 2 – 600°C; 3 – 650°C; 4 – 700°C; 5 – 750°C; 6 – 800°C).

Максимальные плотности мощности ( $P_{max}$ ) 620 мВт/см<sup>2</sup> и 940 мВт/см<sup>2</sup> получены при рабочей температуре 800°C и использовании в качестве окислителя воздуха и кислорода, соответственно. При рабочей температуре 650°C плотности мощности для данного образца составили 220 мВт/см<sup>2</sup> в атмосфере воздуха и 270 мВт/см<sup>2</sup> – на кислороде.

## Литература

[1] E. Wanzenberg, F. Tietz, P. Panjan, D. Stöver «Influence of pre- and post-heat treatment of anode substrates on the properties of DC-sputtered YSZ electrolyte films», *Solid State Ionics*, vol.159, pp. 1-8, (2003).

# Electrode behavior in intermediate-temperature SOFCs with lanthanum gallate- and silicate-based electrolytes

**E.V.Tsipis<sup>1,2</sup>, V.A. Kolotygin<sup>2</sup>, V.V.Kharton<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Chemistry Department, Instituto Tecnológico e Nuclear, CFMC-UL, Estrada Nacional 10, 2686-953 Sacavém, Portugal*

<sup>2</sup> *Department of Ceramics and Glass Engineering, CICECO, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal  
mail: katya@itn.pt*

The high level of oxygen ionic conductivity in the solid electrolytes based on perovskite-type lanthanum gallate and apatite-type silicate, in particular  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM) and  $\text{La}_{10-x}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_6\text{O}_{26\pm\delta}$  (LSAO), enables their use for intermediate-temperature solid oxide fuel cells (IT SOFCs) operating at 870-1070 K. Reducing of SOFC operation temperature is associated, however, with increasing role of electrode polarization as a performance-limiting factor, since the apparent activation energy for the polarization resistance is typically higher than that for ionic transport in solid electrolytes. The electrochemical activity of conventional electrode materials, such as lanthanum-strontium manganites as cathodes and cermets containing yttria-stabilized zirconia (YSZ) as anodes, may become insufficient at temperatures below 1050 K. Therefore, an important aspect in the IT SOFC developments is the search for new electrode materials. In the present study, the electrochemical activity of selected cathode and anode materials was appraised for the cells based on gallate and silicate electrolytes. Apart from the electrode performance, special emphasis was given also to the other properties important for potential applications in SOFCs, including the partial electronic and ionic conductivities in a wide range of the oxygen partial pressure, oxygen permeability, phase stability, thermal and chemically-induced expansion as well as chemical interaction and cation interdiffusion processes between the electrode and electrolyte. One particular goal was to assess possible correlations between the transport properties of electrode and electrolyte materials and electrochemical behavior and to reveal other factors limiting the electrode performance.

Comparative studies of the cathodic behavior were carried out using a series of model mixed-conducting compositions, which included  $\text{Ln}_2(\text{Ni,Cu})\text{O}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr}$ ) with  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type structure, recently discovered intergrowth  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ , perovskite-type  $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCM) and  $\text{SrMn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ , and various oxide composites comprising fluorite-type  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (CGO) and perovskite-type  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$  (LSM) or  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSFC). In all cases, the polarization resistance of porous cathodes in contact with apatite-type  $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{AlO}_{26.5}$  solid electrolyte at 873-1073 K in air was found substantially higher compared to similar layers applied onto  $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})_{0.98}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ . For the nickelate- and cobaltite-based cathodes with high electronic conduction, the apparent activation energies ( $E_a$ ) for the so-called electrode conductivity are close to the  $E_a$  values for ionic transport in LSGM and LSAO, 65-85 kJ/mol. The relatively low electrode performance in LSAO-supported cells is primarily associated with the surface diffusion of silica from  $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{AlO}_{26.5}$ , which partially blocks the electrochemical reaction zone without formation of secondary phases detectable by X-ray diffraction (XRD). Nonetheless, traces of  $\text{SiO}_2$ -containing phases were identified by energy-dispersive spectroscopy (EDS) coupled with transmission and scanning electron microscopy (TEM/SEM). The oxygen reduction kinetics was also found strongly influenced by the transport properties of solid electrolyte and by the exchange-related processes at the electrode surface. The role of the latter factor becomes evident on increasing current density and in the cases when ionic conductivity of the electrode materials is low. Porous  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ -based cathodes show a very high electrochemical activity

in contact with LSGM at 873-1073 K, the temperature range comprising thermodynamic stability boundary of the layered cobaltite. On the contrary, the performance of manganite- and chromite-based cathodes such as LSCM is relatively poor; their electrochemical behavior suggests a key role of electronic transport-related processes. The cathode performance can be improved by incorporating electrocatalytically-active components, such as metallic Ag, praseodymium oxide or nickelate, and CGO interlayers. As an example, at 873 K, the surface modification with praseodymium oxide decreases overpotential of  $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$  cathode screen-printed onto LSGM and annealed at 1473 K, from 330 down to approximately 175 mV at  $50 \text{ mA/cm}^2$ . In addition to the optimization of electrode composition and microstructure, positive effects were also achieved by reducing electrode fabrication temperature until a sufficient mechanical strength is kept, and by optimizing current collection.

The model anodes studied in this work, included primarily a series of dual- and triple-phase cermets containing Ni, Cu, Co, Ag and Pt metals. The oxide components in the cermets were selected from various solid electrolytes, mixed conductors and insulating materials, such as 8% yttria-stabilized zirconia (Y8SZ),  $\text{CeO}_{2-\delta}$ , CGO and  $\text{TbZrO}_{4-\delta}$  with fluorite-related structure, zircon-type  $\text{Ce}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{VO}_{4+\delta}$ , pyrochlore  $\text{Gd}_{1.86}\text{Ca}_{0.14}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  (GCTO), perovskite-type LSCM and  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_{0.65}\text{Mg}_{0.15}\text{Fe}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ , and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -containing additives incorporated in order to test possible silica-scavenging effects. The comparative studies of porous anode layers deposited onto LSGM and LSAO solid electrolytes were performed in  $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{N}_2$  atmospheres using impedance spectroscopy and measurements of the overpotential-current dependencies in combination with XRD, TEM/EDS and SEM/EDS analyses. LSCM and its derivatives were also tested as materials for all-ceramic anodes comprising one or several porous layers. The best performance in  $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{N}_2$  atmospheres was found for the electrode layers comprising at least one dimensionally-stable electrolyte component (e.g. Y8SZ or GCTO), one Ce-containing phase (e.g. CGO or cerium vanadate), and one metallic phase providing a sufficiently high electronic transport. The ionic conductivity of the oxide components seems less significant with respect to redox stabilization and catalytic activity, whilst interaction between the materials decreases the anode performance. As for the porous cathodes, silica poisoning of the anode surface and blocking of the triple-phase boundary in the electrochemical cells with apatite-type solid electrolytes plays the most critical role. For the LSGM-supported cells, the materials interdiffusion and incorporation of transition metal cations into the lanthanum gallate surface also influences electrode behavior, but this effect is less pronounced with respect to other performance-limiting factors.

Твердые электролиты на основе галлата лантана и возможности их практического использования в среднетемпературных топливных элементах

**Н.Ф. Уваров<sup>1</sup>, Ю.Г. Матейшина<sup>1,2</sup>, В.А. Садыков<sup>3</sup>, О.Л. Сморгыго<sup>4</sup>, Д.И.Савицкий<sup>5</sup>,  
А.П. Немудрый<sup>1</sup>, В.Н. Филимоненко<sup>6</sup>**

<sup>1</sup>*ИХТТМ СО РАН, 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18*

<sup>2</sup>*НГУ, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2*

<sup>2</sup>*ИК СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5*

<sup>4</sup>*Институт порошковой металлургии БАН, Беларусь, Минск*

<sup>5</sup>*НУ «Львовская политехника», Украина, 79029, Львов, ул. Петлюры 24/27*

<sup>6</sup>*НГТУ, 630092, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20*

*mail: uvarov@solid.nsc.ru*

Твердые растворы на основе галлата лантана с перовскитоподобной структурой типа  $ABO_3$  обладают высокой кислородно-ионной проводимостью и интенсивно исследуются в связи с перспективами их применения в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) [1-5]. Допирование галлата лантана катионами щелочноземельных металлов в А-подрешетке или двухвалентными катионами в В-подрешетке приводит к формированию твердых растворов, содержащих вакансии в анионной подрешетке, что и является необходимой причиной появления высокой ионной проводимости.

В данной работе представлен обзор физико-химических свойств твердых электролитов основе галлата лантана  $La_{1-x}M_xGa_{1-y}Me_yO_{3-\delta}$  ( $M=Ca, Sr, Ba$ ;  $Me=Mg, Zn, Fe, Co, Ni$  и др.). Со времени опубликования первых данных о высокой ионной проводимости галлатов [1-5] достигнут большой прогресс в изучении их свойств. Показано, что галлаты, замещенные магнием и стронцием (LSGM) стабильны в широком интервале парциальных давлений кислорода ( $10^{-1}$ – $10^{-20}$  атм) [6], характеризуются относительно низкими коэффициентами термического расширения ( $11.5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ). Если в недопированном галлате лантана при  $\sim 400$  К наблюдается фазовый переход из орторомбической в ромбоэдрическую перовскитоподобную фазу, то при введении заместителей структура становится близкой к кубической и фазовый переход становится размытым. Тем не менее, на температурных зависимостях проводимости наблюдается «изгиб», изменение энергии активации, которое объясняется наличием размытого фазового превращения, которое является сегнетоэластическим фазовым переходом. Фазовый переход сопровождается образованием наноразмерной сегнетоэластической доменной структуры [7]. При этом наблюдается эффект локализации кислородных вакансий в области сегнетоупругих стенок, который обуславливает обратимую перестройку доменных структур при температурных переходах между сегнетоупругими фазами кристалла  $La_{0,95}Sr_{0,05}Ga_{0,9}Mg_{0,1}O_{2,925}$  [8]. В свою очередь, локализация кислородных вакансий в области доменных стенок может привести к появлению либо каналов ускоренной диффузии ионов кислорода, либо к захвату и «иммобилизации» кислородных вакансий на междоменных границах в галлатах. Возможно, последний эффект превалирует в области ниже фазового перехода, приводя к росту энергии активации проводимости.

Для синтеза монофазных твердых растворов на основе галлата лантана необходимо длительное спекание при высоких температурах ( $>1400^\circ C$ ). Вследствие сложности фазовой диаграммы, при синтезе, как правило, образуются примеси диэлектрических фаз, локализованных на границах зерен. При этом ухудшается проводимость. Для получения плотных керамик при относительно низких температурах можно использовать различные подходы: предварительную механическую активацию смесей в планетарных мельницах, методы золь-гель, самовоспламенения с последующим компактированием и спеканием. Для формирования плотных керамических покрытий и



тонких пленок необходимо использование субмикронных порошков, которые получают методами золь-гель, Печини, соосаждения и др. [9]. Из полученных таким образом субмикронных порошков можно получить пленки, для этого широко используются методы электрофоретического осаждения, трафаретной печати и др. Пленки LSGM можно получить и методами лазерной абляции и магнетронного распыления. Допирование LSGM малыми добавками кобальта позволяет значительно улучшить спекаемость материала и повысить его проводимость, однако при увеличении концентрации добавки более 5% резко возрастает электронная проводимость [5].

Одной из наиболее существенных проблем, ограничивающих применение галлатов в ТОТЭ, является их относительно высокая химическая активность по отношению к традиционным электродным материалам, например к анодам, изготовленным на основе NiO, или катодам, содержащим Mn, Fe или Ni. Поэтому в ТОТЭ с галлатными твердыми электролитами для формирования стабильно работающих электродов необходимо использовать новые системы и подходы. Например, для предотвращения химического взаимодействия между анодом Ni/YSZ и твердым электролитом наносится буферный слой из CeO<sub>2</sub>, допированного La (LDC) или Sm (SDC) [10]. Наиболее стабильным катодным материалом является перовскит состава Sm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub> (SmSC). Использование катода SmSC и традиционного анода YSZ/Ni с буферным слоем SDC позволило создать образцы пленочных ТОТЭ, обладающих рекордно высокими значениями плотности тока ~5 А/см<sup>2</sup> и удельной мощности 3.27 Вт/см<sup>2</sup> при 600°C [11]. В настоящее время созданы опытные модули ТОТЭ на основе галлата лантана с мощностью более 1 кВт [12].

Работа выполнена при поддержке Интеграционного проекта № 57.

## Литература

- [1] Ishihara T., Matsuda H., Takita Y., «Oxide Ion Conductivity in Doped NdAlO<sub>3</sub> Perovskite-Type Oxides», *J. Electrochem. Soc.*, V. 141, 3444 (1994).
- [2] Ishihara T., Matsuda H., Mizuhara Y., Takita Y., «Improved oxygen ion conductivity of NdAlO<sub>3</sub> perovskite-type oxide by doping with Ga», *Solid State Ionics* V. 70/71, 234 (1994).
- [3] Ishihara T., Matsuda H., Takita Y. «Doped LaGaO<sub>3</sub> Perovskite Type Oxide as a New Oxide Ionic Conductor», *J. Am. Chem. Soc.*, V. 116. P. 3801, (1994).
- [4] Goodenough J.B., «Oxide-Ion Electrolytes», *Annu. Rev. Mater. Res.* V. 33, 91 (2003).
- [5] T. Ishihara, et. al., «Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells Using LaGaO<sub>3</sub> Electrolyte II.» *J. Electrochem. Soc.* V.147, 1322 (2000).
- [6] Bonanos N., Knigh K.S., Ellis B. «Perovskite Solid Electrolytes: Structure, Transport Properties and Fuel Cell Applications», *Solid State Ionics*, V. 79, P. 161 (1995).
- [7] Savytskii D., et. al., «Twinning in LSGM crystal studied by white beam (Laue) X-ray microdiffraction», *J. Appl. Cryst.* V. 36, 1197 (2003).
- [8] Vasylechko L., et. al. «Crystal structure, thermal expansion and conductivity of anisotropic LSGM single crystals», *J. Solid State Chem.*, V. 172, 396 (2003).
- [9] Zupan K., Maek J., Pejovnik S., Anzi B. «Lanthanum Gallate Preparation from a Mixed Reductant-Nitrate System», *Mater. Tehnol.*, V. 38, 171 (2004).
- [10] Akikusa J., Adachi K., Hoshino K., Ishihara T., Takita Y., «Development of a Low Temperature Operation Solid Oxide Fuel Cell», *J. Electrochem. Soc.* V.A148, 1275 (2001).
- [11] T. Yamada, et. al., «Development of Intermediate-Temperature SOFC Module Using Doped Lanthanum Gallate», *J. Electrochem. Soc.*, V.A151, 1712 (2004).

# Особенности переноса заряда в катодах ТОТЭ со смешанной ионно-электронной проводимостью

**И.Н.Бурмистров, С.И.Бредихин**

*Институт физики твердого тела РАН,  
142432 г. Черноголовка, Московской обл., ул. Институтская, д.2  
mail: buril@issp.ac.ru*

В смешанных проводниках, материалах обладающих как ионной, так и электронной проводимостью, перенос заряда осуществляется сразу двумя видами носителя заряда. При этом протекание электрического тока может сопровождаться процессом смены вида носителя заряда (СВН реакция), что приводит к возникновению принципиально новых физических явлений. Такая ситуация реализуется на катоде твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ). В настоящее время в качестве катодных материалов для ТОТЭ используются сложные перовскитоподобные оксиды с различными числами переноса по кислороду. Наличие высокой ионной проводимости приводит к тому, что СВН реакция ( $e^- \leftrightarrow 1/2O^{2-}$ ) протекает не только на трёхфазной границе (электролит–катод–газ), как в случае LSM-катада ( $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ ), но и на двухфазной границе (катод–газ), например, в катодах La-Sr-Fe-Co семейства. Если же материал обладает широкой по стехиометрии кислорода областью стабильности фазы, то смена вида носителя заряда может также протекать в объёме катодного материала с образованием областей с пониженной стехиометрией кислорода.

Вследствие сохранения электронейтральности материала, понижение концентрации кислорода должно сопровождаться соответствующим увеличением концентрации электронов и, следовательно, ростом электронной проводимости. В то же время, рост концентрации дефектов в кислородной подрешётке приводит также к увеличению ионной проводимости. Следовательно, области с пониженной стехиометрией по кислороду становятся более выгодными для дальнейшего транспорта заряда (положительная обратная связь). Однако разрастание таких областей ограничено геометрическими размерами катода (отрицательная обратная связь). Наличие положительной и отрицательной обратной связи позволяет ожидать развития токовых неустойчивостей на катоде ТОТЭ. На рис. 1 схематически показан возможный путь развития токовой неустойчивости на катоде ТОТЭ.

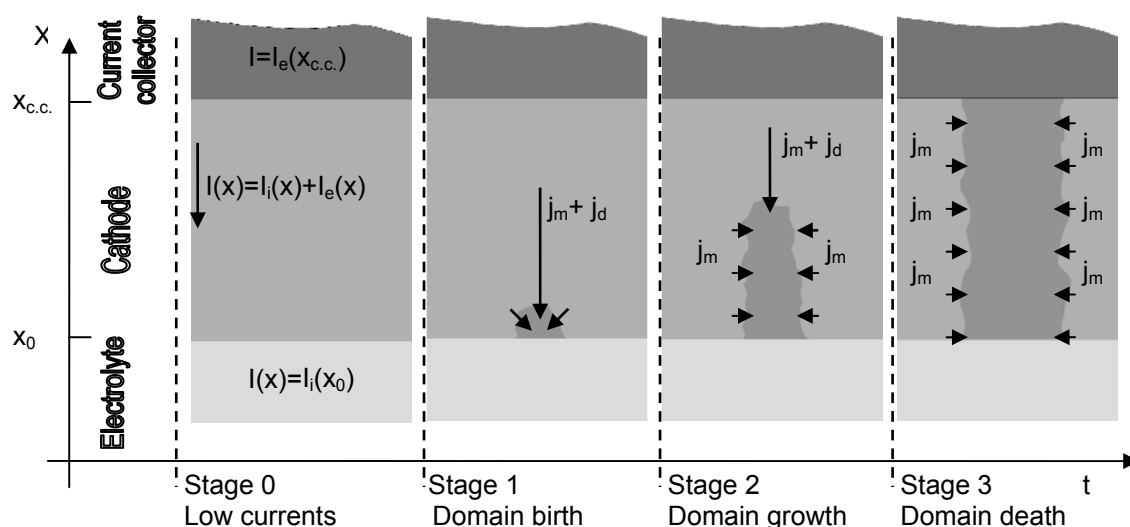


Рис. 1. Схематический вид катодной стороны ТОТЭ: 0 стадия – до появления токовой неустойчивости, 1 стадия – зарождение домена пониженной стехиометрии кислорода, 2 стадия – рост домена, 3 стадия – диффузное заращивание домена

В качестве объекта исследований использовались модельные ТОТЭ планарной геометрии с катодом на основе нового сложного перовскитоподобного оксида SYCM ( $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_y$ ). Полная проводимость SYCM сравнима с проводимостью LSM и превосходит значение  $100 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  при  $900^\circ\text{C}$ . Данные нейтронографии и йодометрического титрования свидетельствуют о том, что содержание кислорода в соединении SYCM соответствует формуле  $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$  [1]. Исследования диффузии кислорода в этом материале показали, что коэффициент диффузии кислорода в SYCM на несколько порядков больше чем в LSM и достигает значений  $2.7\cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$  при  $800^\circ\text{C}$ . Отжиг данного соединения в атмосфере азота приводит к заметному росту полной проводимости, в то время как структура кубического перовскита сохраняется. Совокупность приведённых выше результатов свидетельствует о том, что новый катодный материал SYCM является удобным модельным объектом для наблюдения и изучения явления возникновения токовой неустойчивости на катодах ТОТЭ.

Рис. 2 иллюстрирует проявление эффекта токовой неустойчивости. При превышении порогового значения токовой нагрузки напряжение на элементе начинает осциллировать с фиксированной частотой  $f_0$ . В импедансном спектре осцилляции потенциала сопровождаются появлением аномальной низкочастотной индуктивной петли. Наблюдаемое явление чувствительно к давлению кислорода, температуре, и толщине катода ТОТЭ. Наблюдаемый эффект хорошо согласуется с предложенной моделью.

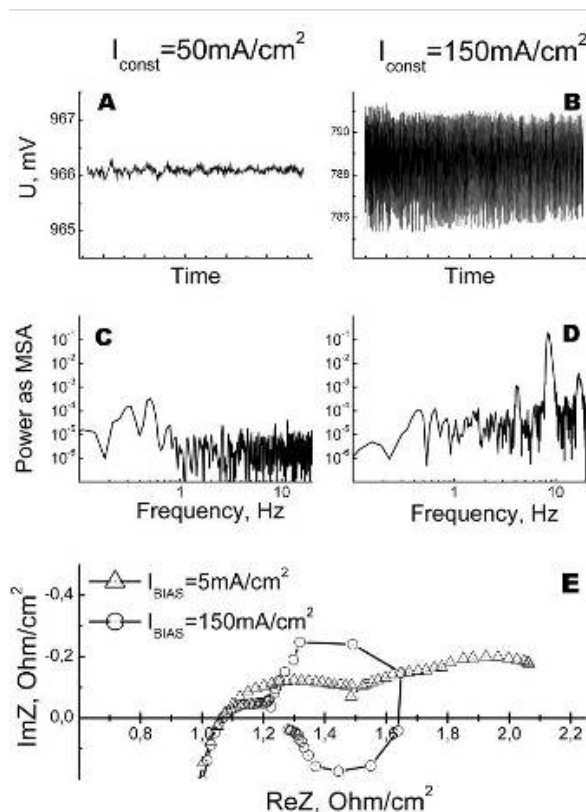


Рис.2. Напряжение на элементе и соответствующий ему Фурье спектр сигнала, измеренные при токах нагрузки ниже (A, C:  $I_{\text{const}}=50 \text{ mA/cm}^2$ ) и выше (B, D:  $I_{\text{const}}=150 \text{ mA/cm}^2$ ) порогового значения; в нижней части рисунка приводятся соответствующие импедансные спектры (E)

## Литература

[1] I.Burmistrov, O.A.Drozhzhin, S.Ya.Istomin, V.V.Sinitsyn, E.V.Antipov, S.I.Bredikhin, "Sr<sub>0.75</sub>Y<sub>0.25</sub>Co<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3-y</sub> Perovskite Cathode for Solid Oxide Fuel Cells.", *J. Electrochem. Soc.*, vol.156, N10, pp.B1212-1217 (2009).

## Дизайн нанокompозитных/наноструктурированных катодных материалов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ)

**В.А. Садыков<sup>1,2</sup>, В.В. Усольцев<sup>1</sup>, Н.В. Мезенцева<sup>1</sup>, С.Н. Павлова<sup>1</sup>, В.Д. Беляев<sup>1</sup>,  
Г.М. Аликина<sup>1</sup>, А.И. Лукашевич<sup>1</sup>, В.С. Музыкантов<sup>1</sup>, А.И. Боронин<sup>1</sup>,  
Е.М. Садовская<sup>1</sup>, Т.А. Кригер<sup>1</sup>, А.В. Ищенко<sup>1</sup>, А.Н. Саланов<sup>1</sup>, О.Ф. Бобренко<sup>3</sup>,  
М.Р. Предтеченский<sup>3</sup>, Н.Ф. Уваров<sup>4</sup>, Ю.С. Охлупин<sup>4</sup>, О.Л. Сморгыго<sup>5</sup>,  
А.Л. Смирнова<sup>6</sup>, Дж. Килнер<sup>7</sup>**

<sup>1</sup>*ИК им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5.*

<sup>2</sup>*НГУ, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2.*

<sup>3</sup>*ИТФ СО РАН, , 630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 1.*

<sup>4</sup>*ИХТТuM СО РАН, 630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18.*

<sup>5</sup>*ИПМ НАН Беларуси, 220005, Минск, ул. Платонова, 41.*

<sup>6</sup>*Eastern Connecticut State University, Willimantic, CT, USA*

<sup>7</sup>*Department of Materials, Imperial College, London, SW7 2AZ, United Kingdom  
mail: sadykov@catalysis.ru*

В настоящее время дизайн нанокompозитных/наноструктурированных катодных материалов с высокой смешанной ионно-электронной проводимостью и подвижностью кислорода, а также стабильностью функциональных характеристик в реальных рабочих условиях, рассматривается как важнейшее направление при разработке среднетемпературных ТОТЭ.

В данной работе обобщены результаты систематических исследований по дизайну нанокompозитных катодных материалов на основе бинарных комбинаций кислородпроводящих электролитов со структурами флюорита (допированные  $\text{CeO}_2$  или  $\text{ZrO}_2$ ) и перовскитов, таких как  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  (LSM),  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3+\delta}$  (LSFC) и  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3+\delta}$  (LSFN). Нанокристаллические сложные оксиды были синтезированы с использованием полимеризованных сложных эфиров этиленгликоля и лимонной кислоты (метод Пекини). Нанокompозиты были приготовлены путем мощного ультразвукового диспергирования смеси оксидов в воде или органических растворителях (ацетон, изопропиловый спирт) с добавлением ПАВ (полиэтиленгликоль, полиметилметакрилат, поливинилбутираль) [1, 2]. Ультрадисперсные композиты наносились из суспензий разными методами (напыление, электрофорез и др.) в виде слоев с пространственно варьируемым составом и пористостью на анодные пластины из кермета  $\text{NiO/YSZ}$  (массивные или нанесенные на деформационно упрочненный Ni-Al пеносплав) с тонкими (10 микрон) слоями YSZ. Материалы спекались на воздухе или в аргоне при температурах до  $1300^\circ\text{C}$  как в обычных печах (с добавлением спекающих добавок), так и с использованием радиационно-термической обработки (микроволновое или лазерное излучение, электронный пучок).

Генезис реальной структуры нанокompозитов был детально изучен с помощью просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения с элементным анализом и РФА. Свойства поверхности были изучены с помощью РФЭС, проводимость – с помощью спектроскопии импеданса. Подвижность кислорода и активность композитных материалов были изучены с помощью изотопного гетерообмена и термопрограммированной десорбции кислорода, а также анализа динамики потери веса или изменения проводимости при смене парциального давления кислорода. Эффективность работы нанокompозитных катодных слоев с пространственно варьируемым составом и микроструктурой была оценена для малых (диаметр до  $\sim 2.5$

см) топливных элементов при использовании в качестве топлива влажного водорода и воздуха в качестве окислителя.

Оптимизация состава, процедур синтеза и спекания нанокompозитов позволяет получить практически плотные материалы с наноразмерными доменами отдельных фаз, что обеспечивает хорошую перколяцию и высокую плотность межфазных границ. Детально исследованы эффекты взаимодействия между доменами разных фаз в зависимости от их состава и условий спекания. При оптимальных условиях спекания не наблюдается образования новых фаз (пирохлоры, слоистые перовскиты и пр.). Стыковка перовскитных и флюоритных доменов происходит почти когерентно, чему способствует перераспределение элементов между ними (переход La, Sr, Mn, Fe, Ni в фазу флюорита, Ce и Zr в фазу перовскита) вплоть до образования поверхностных слоев сложных цератов или цирконатов La, Sr и переходных металлов со смешанной ионно-электронной проводимостью. Плотные нанокompозиты перовскит-флюорит состава 1:1 обладают удельной проводимостью до  $10^2$  С/см при  $700^\circ\text{C}$ , что лишь в 2–3 раза ниже уровня проводимости чистых перовскитов. Как удельная скорость активации  $\text{O}_2$  на поверхности, так и коэффициенты химической диффузии ( $D_{\text{chem}}$ ) и самодиффузии кислорода ( $D_{\text{O}}$ ) в композитах растут с плотностью композитов ( $D_{\text{chem}}$  до  $3 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с,  $D_{\text{O}}$  до  $10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с при  $800^\circ\text{C}$ ), коррелируя с протяженностью доменных границ и достигая значений, превышающих на порядок аддитивные величины для составляющих фаз. Это объясняется быстрой диффузией кислорода по межфазным/доменным границам и переходом катионов переходных металлов на поверхность доменов флюоритов. При сопоставимой удельной проводимости и скорости активации  $\text{O}_2$  для всех композитов в области средних температур, нанокompозиты на основе LSFN и LSFC обеспечивают большую подвижность кислорода по сравнению с композитами на основе LSM. При этом композиты с LSFN, имеющие меньшие коэффициенты термического расширения, более перспективны для нанесения на YSZ в качестве функциональных слоев.

Оптимизированные комбинации функционально структурированных катодных слоев, включающие тонкие плотные слои нанокompозитов LSFN-GDC между электролитом YSZ и пористым слоем перовскита LSFN или LSM, позволили получить высокую удельную мощность топливных элементов в среднетемпературной области (до  $700$  мВт/см<sup>2</sup> при  $700^\circ\text{C}$ ), стабильную, по крайней мере, 100 часов, что указывает на перспективность их практического применения. Показано, что промежуточные слои нанокompозитов блокируют миграцию катионов Zr из YSZ в перовскит, предотвращая образование изолирующих слоев со структурой пирохлора на их границе.

Исследования поддерживались международными (MATSILC и SOFC 600 EU FP 6 Projects) и национальными (интеграционный проект 57 СО РАН-НАН Беларуси, проект 57 Президиума РАН, проект РФФИ 09-03-12317 офи\_м) проектами.

## Литература

- [1] V. Sadykov, T. Kharlamova, A. Smirnova, "La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> Nanocomposite as Mixed Ionic-Electronic Conducting Material for SOFC Cathode and Oxygen Permeable Membranes: Synthesis and Properties", Composite Interfaces 16, 407–431 (2009).
- [2] V. Sadykov, A. Smirnova, O. Bobrenok, N. Uvarov, "Design and Characterization of Functionally Graded Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells", ECS Transactions 25, 2403-2412 (2009).

## Особенности переноса заряда и протекания окислительно-восстановительных реакций в Ni/YSZ анодах.

**И.С.Бредихин, Ю.С.Федотов, С.И.Бредихин, В.В.Кведер**

ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московской обл., ул.Институтская д.2  
mail: iv@issp.ac.ru

Задача увеличения мощностных характеристик твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) напрямую связана с решением задачи об уменьшении внутреннего сопротивления ТОТЭ. В настоящей работе с целью минимизации сопротивления композиционного Ni-YSZ анода изучено влияние микроструктура анода, соотношения объемов занимаемых анионпроводящей (YSZ) и электронпроводящей (Ni) фазой, влияние площади трехфазных границ (*tpb*), а также толщина анода на характеристики ТОТЭ. Схематически сопротивление композиционного анода  $R_{\text{anode}}$  можно представить как сумму всех компонент сопротивлений анода.

$$(R_{\text{anode}} = R_e + R_i + R_{\text{reaction}} + R_{\text{gas}}) \quad (1)$$

Для описания процесса переноса заряда композитный анод может быть представлен в виде двух трехмерных сеток взаимопроникающих кластеров электронного проводника (Ni) и анионного проводника (YSZ). Процесс смены типа носителя заряда протекает в аноде на трехфазной границе (*tpb*) ионный проводник– электронный проводник – газовая фаза и дает вклад в полное сопротивление аноде в виде сопротивления реакции ( $R_{\text{reaction}}$ ). Очевидно, что электронный ток, протекающий через трехмерную сетку электронного проводника, равен ионному току, протекающему через трехмерную сетку анионного проводника. В этом случае, для описания процесса коррелированного переноса заряд через систему ионного и электронного проводников можно использовать выражение для амбиполярной проводимости, полученное в работе [2].

$$\sigma_{\text{amb}} = \frac{\sigma_e \sigma_i}{\sigma_e + \sigma_i} \quad (2)$$

Исходя из предпосылок теории перколяции, нами был произведен расчет амбиполярной проводимости NiYSZ анода в зависимости от соотношения объемов анионпроводящей и электронпроводящих фаз (Рис.1).

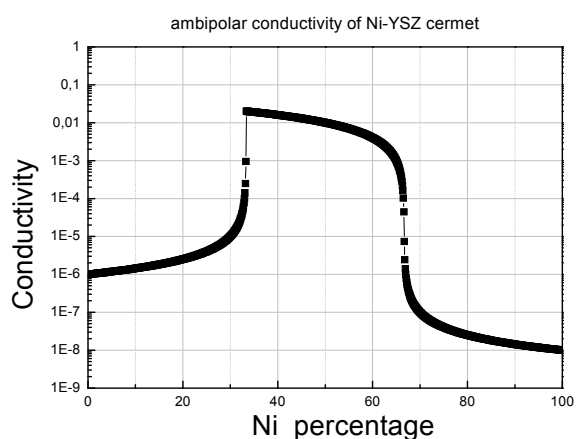


Рис. 1. Расчетная величина амбиполярной проводимости NiO-YSZ композита в зависимости от объемной доли Ni.

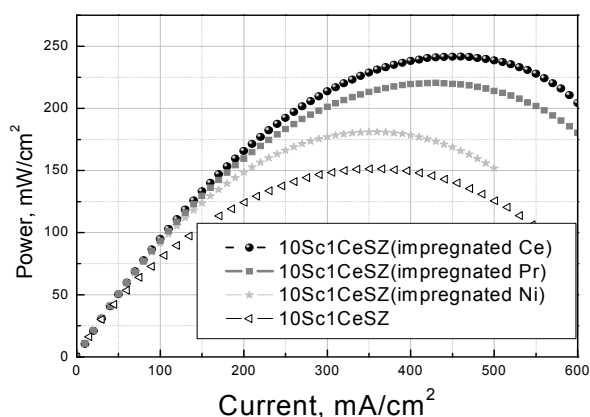


Рис. 2. Вольтамперные характеристики ТОТЭ с и без нано-структурированной поверхностью анода

Видно, что зависимость амбиполярной проводимости от объемной доли Ni резко увеличивается вблизи первого перколяционного порога ( $\text{Ni/YSZ} \approx 1/3$ ), после чего плавно уменьшается до второго перколяционного порога ( $\text{Ni/YSZ} \approx 2/3$ ). Эти переходы

соответствуют появлению непрерывного кластера электронного проводника Ni вблизи первого перколяционного порога и исчезновению непрерывного кластера анионного проводника YSZ вблизи второго перколяционного порога. Наличие максимума амбиполярной проводимости вблизи первого перколяционного порога свидетельствует о том, что в композиционных Ni-YSZ анодах процесс переноса заряда лимитируется протеканием анионного тока. В соответствии с вышесказанным замена анионного проводника YSZ на 10Sc1CeSZ, обладающий в 2.8 раза большей величиной ионной проводимости при 900°C, привела к двукратному росту мощностных характеристик ТОТЭ (рис.2).

Очевидно, что сопротивление реакции ( $R_{reaction}$ ) напрямую связано с площадью трехфазных границ в анодах ТОТЭ на которых происходит реакция окисления топлива и смена типа носителя заряда. Очевидно, что увеличение толщины анода сопровождается увеличением площади трехфазных границ и уменьшением сопротивления реакции, но в тоже время увеличение толщины анода сопровождается увеличением величины сопротивления амбиполярной проводимости. Естественно предположить, что при некоторой толщине анода суммарное сопротивление должно иметь минимальную величину. С целью определения оптимальной толщины нами был проведен расчет величины сопротивления Ni-YSZ анода от его толщины. Для определения эффективной толщины керметного анода, нами была предложена следующая зависимость полного сопротивления анода от толщины (ур. 3), где  $H$  – толщина анода,  $A, B$  – константы,  $\alpha$  – фактор импрегнации,  $S_o$  – начальная поверхность реакции.

$$R_{Anode} \propto AH(R_{amb}) + \frac{B}{S_o + H(1 + \alpha)} (R_{react}) \quad (3)$$

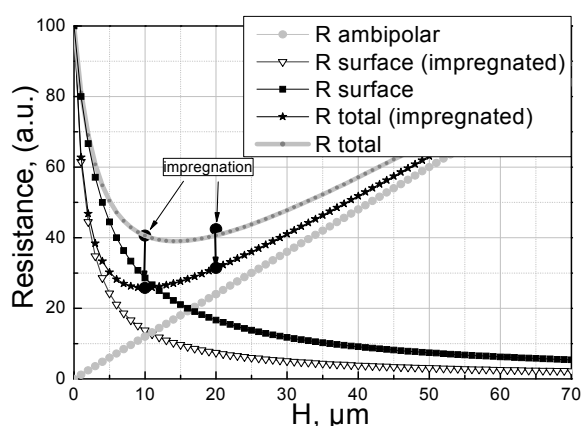


Рис. 3. Зависимость сопротивления анода от его толщины

Основываясь на результатах моделирования (рис.3), нами была изготовлена серия образцов с различными толщинами анодных слоёв. Оказалось, что оптимальная толщина анодного слоя составляет 10-20 микрон. При больших толщинах анода эта область является функциональным слоем, в котором протекает реакция окисления топлива и смена типа носителя заряда. При этом часть анода лежащая на расстоянии большем, чем 10-20 мкм от поверхности электролита, в основном работает как токовый коллектор для нижележащего функционального слоя.

Для изменения площади реакции, и величины сопротивления реакции мы использовали метод импрегнации позволивший нам покрывать внутренние поры анода нанозернами Ni или Ce, что привело к существенному уменьшению сопротивления анода и росту электрохимической активности Ni/YSZ анода (рис. 2 и рис.3).

## Литература

[1] Ivan Bredikhin, S.Bredikhin, A.Aronin, V.Sinitsyn, V.Kveder «SOFC anode performance enhancement through nano-structured heterojunction formation» Proceedings of the 8th EUROPEAN SOFC FORUM (2008).

## Парциальное окисление метана в каталитических мембранных реакторах

**В.Л. Кожевников, М.В. Патракеев, И.А. Леонидов, А.А. Марков,  
Я.Н. Блиновсков, А.Ю. Сунцов**

*Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990, г. Екатеринбург,  
ул. Первомайская, д.91  
mail: kozhevnikov@ihim.uran.ru*

Новые технологии получения синтез-газа (смесь водорода и монооксида углерода), основанные на использовании мембранных реакторов [1], позволяют интегрировать выделение кислорода из воздуха и парциальное окисление метана в единый автотермический процесс, при этом достигается компактность аппаратного оформления и значительная экономия сырья по сравнению с традиционным углекислотно-паровым риформингом. Основным элементом реакторов парциального окисления метана (ПОМ) являются керамические мембраны из сложных оксидов, обладающих смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью. Наиболее серьезным препятствием для широкого использования данной технологии являются недостаточно высокие эксплуатационные свойства мембран, достигнутые в настоящее время, в частности, уровень термодинамической стабильности и величина амбиполярной проводимости.

Основной задачей данной работы был поиск достаточно устойчивых в условиях ПОМ материалов и установление оптимальных режимов достижения максимальных характеристик процесса без разрушения реакторной сборки.

Трубчатые керамические мембраны изготавливали из сложных оксидов  $(La,Sr,A)(Fe,B)O_{3-\delta}$  с помощью экструдера НААКЕ PolyDrive. В качестве катализатора ПОМ использовали никель, нанесенный на пористый носитель из оксида алюминия. Начальные эксперименты показали, что основные проблемы долговременной стабильности реакторной сборки связаны с механическим разрушением мембран при наличии значительного градиента активности кислорода, а также закоксовыванием катализатора, приводящим к его деградации. В результате оптимизации состава мембранных материалов, условий приготовления катализатора, геометрии сборки, режимов регулировки температуры и подачи газов, обнаружено, что в условиях ПОМ процесса при  $950^{\circ}\text{C}$  может быть достигнута плотность кислородного потока через мембрану до  $8.5 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$ . Стабильная работа реакторной сборки в режиме ПОМ наблюдалась в течение нескольких тысяч часов при степени конверсии метана 99.9 % и селективности по синтез-газу 92÷95%, рис.1.

[1] H.J.M. Bouwmeester, A.J. Burgraaf, in: A.J. Burgraaf, L. Cot (Eds.), *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, 1996, p. 435.

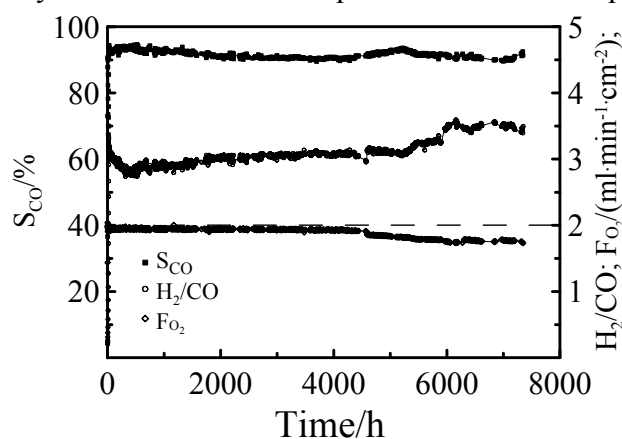


Рис.1. Характеристики процесса ПОМ

*Работа выполнена при финансовой поддержке Программы междисциплинарных проектов фундаментальных исследований УрО РАН в 2009 – 2011 г.*



Перовскиты  $\text{LnFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  и наноккомпозиты на их основе –  
предшественники перспективных катализаторов углекислотной конверсии  
метана

**Капокова Л.Г.<sup>1</sup>, Павлова С.Н.<sup>1</sup>, Бунина Р.В.<sup>1</sup>, Аликина Г.М.<sup>1</sup>, Кригер Т.А.<sup>1</sup>,  
Ищенко А.В.<sup>1</sup>, Рогов В.А.<sup>1</sup>, Садыков В.А.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. академика Лаврентьева 5,  
Новосибирск, Россия, 630090*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова 2, Новосибирск, Россия,  
630090*

*mail: kapokova@catalysis.ru*

Проблема сокращения объемов нефтедобычи приводит к необходимости использовать природный газ (биогаз) в качестве сырья для химической промышленности, и в последнее время внимание исследователей привлекает реакция углекислотной конверсии метана (УКМ). В этом процессе дешевые парниковые газы превращаются в синтез-газ с соотношением  $\text{H}_2/\text{CO} \sim 1$ , который является удобным сырьем для ряда промышленных процессов синтеза жидкого топлива (процесс Фишера-Тропша) и ценных химических продуктов (кислородсодержащих углеводородов и др). Кроме того, природный газ некоторых месторождений содержит до 25%  $\text{CO}_2$ , что позволяет непосредственно использовать его для получения синтез-газа. Процесс УКМ привлекателен и с экологической точки зрения, поскольку метан и углекислый газ являются парниковыми газами.

Основная проблема реализации УКМ, обусловленная сильным зауглероживанием катализаторов, не решена до сих пор и остается одной из самых актуальных в гетерогенном окислительном катализе. Наиболее перспективными системами для разработки нового поколения высокоэффективных наноструктурированных катализаторов УКМ являются кластеры сплавов на основе никеля и Co, Fe, Pt, Ru. Наноразмерные частицы таких сплавов могут образовываться в процессе восстановительной активации сложных оксидных предшественников – перовскитов типа  $\text{ABO}_3$  [1-2], в том числе, непосредственно в реакционной среде. Большая устойчивость к зауглероживанию и высокая активность этих сплавов обусловлена стабилизацией металлических наночастиц в матрице с высокой кислородной подвижностью и участием кислорода носителя в газификации предшественников кокса. Подвижность кислорода оксидной перовскитоподобной матрицы можно регулировать путем варьирования А-катионов, что позволяет увеличить эффективность катализаторов.

В настоящей работе изучены в качестве предшественников катализаторов УКМ перовскиты  $\text{Ln}^{1-y}\text{Ln}^y\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  (LFN) ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, y=0-0.3$ ) и их композиты с  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  (GDC). Исследовано влияние природы Ln на структуру, окислительно-восстановительные свойства оксидной матрицы и каталитическую активность и стабильность катализаторов в УКМ, а также на формирование активного компонента – наночастиц сплава Ni-Fe.

Исходные перовскиты и  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  готовили по методу Пекини. Наноккомпозиты получали ультразвуковым диспергированием смеси 1:1 в изопропиловом спирте с поливинилбутиралем и прокаливали при 900°C. Образцы исследовали методами РФА, БЭТ, ПЭМ, ТПВ  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$ , ТПД  $\text{O}_2$  и др. Каталитические испытания в процессе углекислотной конверсии проводили в проточном реакторе в термопрограммированном и изотермическом режимах на предварительно окисленных/восстановленных образцах (10% $\text{CH}_4$ +10% $\text{CO}_2$  в He, время контакта 0.01 с; 50% $\text{CH}_4$ +50% $\text{CO}_2$ , время контакта 0.05-0.222 с).

Согласно данным РФА, исходные образцы LFN, в основном, содержат фазу перовскита, причем ее структурные особенности определяются природой лантанида. По данным РФА и ПЭМ, наноконпозиты состоят из наноразмерных доменов перовскитной и флюоритной фаз. Прокаливание композитов не приводит к сдвигу рефлексов перовскита и флюорита, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия между ними. Восстановление исходных перовскитов в водороде приводит к образованию сплава Ni-Fe, при этом структура перовскита частично сохраняется. Образцы, испытанные в УКМ, содержат сплав Ni-Fe и соответствующие оксиды. Данные ТПВ H<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> показывают, что восстановление индивидуальных перовскитов с образованием сплава определяется, главным образом, природой лантанида, влияющей на подвижность и реакционную способность поверхностного и решеточного кислорода.

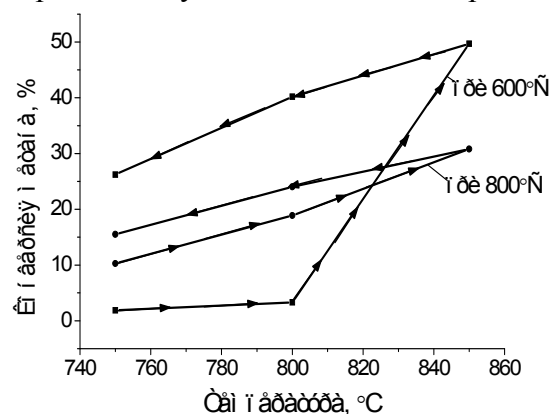


Рис. 1. Активация образцов PtFN<sub>0.3</sub>, восстановленных при 600 и 800°C, УКМ 10%CH<sub>4</sub>+10%CO<sub>2</sub>

Данные УКМ в термопрограммированном режиме показали, что CO и H<sub>2</sub> начинают одновременно выделяться при 600-700°C для всех образцов. Степень превращения реагентов зависит от природы Ln и типа предварительной обработки, причем в реакционной смеси происходит активация всех, даже восстановленных, образцов (рис.1). Так, конверсия метана для LFN, восстановленных при 600 и 800°C, увеличивается после их работы в реакции при повышении температуры до 850°C, при этом первые показывают более высокую активность (рис.1). Эти результаты позволяют полагать, что более активные и стабильные наночастицы сплава Ni-Fe

формируются в реакционной смеси при высокой температуре. Окисленные и восстановленные перовскиты, содержащие LaPt и Pt, проявляют близкую активность, тогда как в случае La- и Sm-содержащих образцов, она значительно отличается. Более высокая активность Pt-содержащих образцов может быть обусловлена как более высокой дисперсностью образующегося сплава Ni-Fe, так и большей подвижностью кислорода оксида. Соотношение H<sub>2</sub>/CO, во всех случаях, увеличивается с ростом температуры и превышает 1 при 850 °C, что указывает на образование углерода при высокой температуре, который при понижении температуры газифицируется при взаимодействии с CO<sub>2</sub>. Испытания наиболее перспективных катализаторов на основе индивидуального PtFe<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub> и его композита с GDC в реальной реакционной смеси (~50% CH<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>=1:1) в течение ~36 часов показали их высокую активность и стабильность.

Работа выполнена в рамках проекта OSMOL FP7 и РФФИ-НЦНЛ 09-03-93112.

## Литература

1. G. C. Araujo, S. M. Lima, J. M. Assaf, M. A. Pena, J. L. G.Fierro,, M. C. Rangel, Cat. Today 133–135 (2008) 129.
2. M.R. Goldwasser, M.E. Rivas, E. Pietri, et al, Appl. Catalysis A: General 255 (2003) 45.

## Influence of protective layers on SOFC operation

**V. Sauchuk, S. Megel, E. Girdauskaite, N. Trofimenko, M. Kusnezoff, A. Michaelis**

*Fraunhofer Institute for Ceramic Technologies and Systems,  
Winterbergstraße 28, 01277 Dresden, Germany mail: Viktor.Sauchuk@ikts.fraunhofer.de*

Highly efficient solid oxide fuel cell (SOFC) systems with 100 kW<sub>el.</sub> power were presented by Bloom Energy recently. The estimated lifetime over 40.000 h is required for application of the SOFC systems in the everyday life. The degradation rate of the SOFC stack power should be less than 1 %/1000 h to achieve such a long operation time.

Metallic interconnects (IC) are key components of the solid oxide fuel cell which influence the long-term stability of the SOFC stack. Iron or chromium based alloys are currently the most preferred materials for SOFC interconnects. Evaporation of chromium species from the metallic IC poisoning the cathode of the membrane electrode assembly (MEA) is regarded to be a major mechanism affecting the long-term stability of the SOFC stack. Another important factor influencing the stack degradation is the oxidation of the IC surface during the stack operation at elevated (800 - 900°C) temperatures. The oxidation at the cathode side of interconnect can cause about one third of the total stack degradation [1]. The release of chromium from the matrix material causes not only the surface oxidation of interconnect but also determines the changes of internal structure of the material: formation of pores and voids, precipitation of doping elements, internal oxidation due to diffusion of oxygen into the matrix material, the breakaway oxidation and finally the stack failure. Moreover, chromium evaporation and a mutual diffusion of the components of the IC matrix and the anode contact material (nickel) can cause the formation of undesirable phases at the interface IC/anode contributing significantly to the reduction of the system performance.

The most effective solution of described problems is the use of intermediate protection layers at the cathode and the anode side of interconnect, which are well adhered, electronically high conductive, thermally stable and compatible with the MEA components.

We have tested different compounds and have found that “more soft” materials on the basis of spinels ( $\text{Mn}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ) are more suitable materials for the use as the protective layers in comparison to perovskites. Perovskites have comparable electrical conductivity but the spinels allow to reduce the area specific resistance and its raise not only owing to reduction of the rate of the oxide scale formation but also due to formation of the gradual transition layer between IC and protective coating because of interdiffusion of the material components. High diffusivity of the components and relatively low sintering temperature of materials ( $\leq 1000^\circ\text{C}$ ) provide the densification of the layer during the stack operation, reducing the ohmic losses at the cathode side. Mutual diffusion of the components stabilizes the oxide scale and an adjacent protective layer and lowers the losses of the major (Cr) and minor (Mn) interconnect material components for a longer lifetime of the stack.

We have found that the presence of the secondary phases in the material of the protection layer is advantageous. These phases, being the active getter centres, can bind chromium species penetrating into the volume of protection layer and prevent chromium motion to the layer surface and its evaporation, reducing the risk of the cathode poisoning. It was also found that degradation of the interconnect depends strongly on the used materials and their combinations.

Application of spinel materials as protective layers allows to use the low-cost deposition technologies (screen-printing, roll-coating) what is important for reduction of production costs of the SOFC stacks.

The influence of different protective materials on the stack operation was tested in samples and real SOFC stacks. It has been shown that the applied spinel materials can effectively increase the long-term stability of the SOFC stacks. Based on their properties, tested

compounds can be used not only as protection but also as contact materials for the SOFC stack components.

### **Literature**

[1] Stefan Megel, Dissertation: "Kathodische Kontaktierung in planaren Hochtemperatur-Brennstoffzellen", IRB FhG Verlag, Stuttgart, ISBN 978-3-8396-0066-5, (2009).

# Защитные покрытия из марганец-кобальтовой шпинели для токопроводов ТОТЭ

**А.В. Никонов, Н.В. Гаврилов, А.С. Каменецких, А.С. Липилин, А.С. Мамаев**

*ИЭФ УрО РАН, 620016, г. Екатеринбург Свердловской обл., ул. Амундсена д.106  
mail: nikonov@ier.uran.ru*

Перспективным материалом токопровода (ТП) для ТОТЭ с рабочей температурой менее 800°C являются ферритные стали с содержанием Cr более 16%. Однако при длительной работе ТОТЭ рост слоя  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и увеличение контактного сопротивления, а также загрязнение катода хромом приводят к деградации ТОТЭ [1]. Для снижения скорости окисления поверхности ТП и выхода паров соединений хрома разрабатываются защитные покрытия, в том числе, на основе сложных оксидов, среди которых наиболее широко используется кобальт-марганцевая шпинель [2].

В настоящей работе приводятся результаты измерений удельного поверхностного сопротивления (ASR) образцов из стали Crofer22APU с покрытием ( $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$  или  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ ), полученных импульсным реактивным магнетронным распылением Mn-Co мишени с ионным сопровождением и последующим доокислением в воздухе [3]. Покрытия толщиной 5 мкм наносились на образцы, имеющие форму дисков  $\varnothing 15$  мм.

Измерения ASR проводились в электродной структуре «сталь/покрытие/контактол/катод/контактол/покрытие/сталь». В качестве катода использовался диск, спрессованный из порошка  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  (LSM) и спеченный при температуре 1200°C. С обеих сторон на катод наносился слой контактола на основе LSM и устанавливались стальные диски с покрытием. Во время эксперимента через ячейку пропускали ток плотностью 0,5 А/см<sup>2</sup>. к ячейкам прикладывалась постоянная нагрузка 10 Па. Измерения ASR проводились в воздухе при температурах 800 и 850°C. ASR определяли по падению напряжения между потенциальными зондами, расположенными на внешних сторонах стальных дисков, и зондом, установленным в средней плоскости катода.

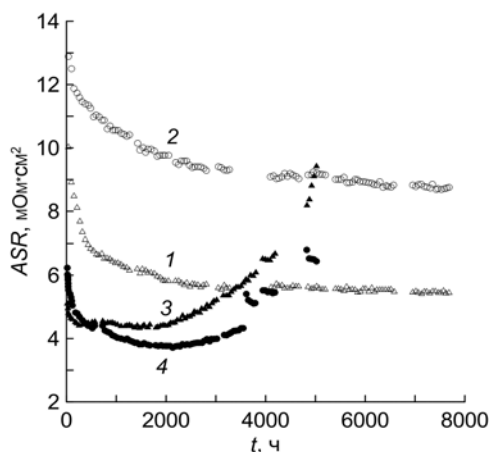


Рис. 1. Зависимости ASR образцов из стали Crofer22APU с покрытием  $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$  (1, 3)  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  (2, 4) от времени выдержки в воздухе при 800°C (1, 2) и 850°C (3, 4).

На рис. 1 представлены результаты измерений ASR при различном составе покрытий и температурах 800 и 850°C. Первоначальное резкое уменьшение ASR связано с улучшением электрического контакта в процессе спекания контактола. При 800°C величина ASR монотонно уменьшается со временем и стабилизируется после 7700 часов на уровне 5,5 и 9,25 мОм·см<sup>2</sup>, для образцов с покрытиями состава  $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$  и  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ , соответственно.

При 850°C ASR резко возрастает после выдержки в течение 2–2,5 тысяч часов, что свидетельствует о необходимости ограничения рабочей температуры испытываемой структуры на уровне 800°C.

На рис. 2 показана микроструктура покрытия  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  после выдержки в течение 7700 часов при 800°C (а) и 5000 часов при 850°C (б).

Первоначальная толщина  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  покрытия составляла 5 мкм. Изображение включает (справа-налево): сталь Crofer22APU, сформировавшийся подслой, защитное покрытие  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  и область LSM-контактола (на рис. 2б не показана). После завершения испытаний толщина покрытия существенно не изменилась, размер пор в покрытии увеличился от долей мкм до нескольких мкм и появился подслоя примерно той же толщины, что и основной слой.

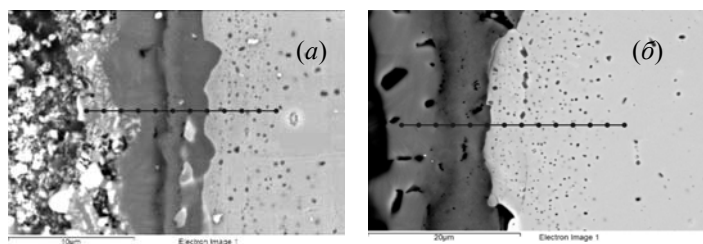


Рис. 2. Микроструктура покрытия  $MnCo_2O_4$  после выдержки в течение 7700 часов при  $800^\circ C$  (а) и 5000 часов при  $850^\circ C$  (б). Линией показан отрезок, на котором проводился анализ элементного состава.

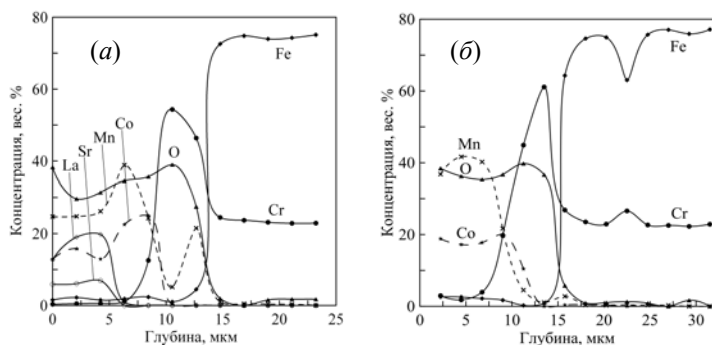


Рис. 3. Распределение элементов в поверхностном слое токопрохода с покрытием  $MnCo_2O_4$  после выдержки в течение 7700 часов при  $800^\circ C$  (а) и 5000 часов при  $850^\circ C$  (б)

вес.%, соответственно. Среднее содержание Co и Mn в слое контактола составило 15 и 17 вес.%, соответственно, тогда как в исходном состоянии контактол содержит 25 вес.% Mn. Содержание Cr на границе покрытия после 7700 ч при  $800^\circ C$  не превышает 0,5 вес.%.

Таким образом, сочетание токопрохода из стали Crofer22APU с покрытием состава  $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ , полученным методом импульсного реактивного магнетронного распыления металлической мишени, и LSM-катода, контактирующих через контактный LSM-слой, обеспечивает величину ASR порядка  $5,5 \text{ мОм}\cdot\text{см}^2$  при рабочей температуре  $800^\circ C$  и длительности испытаний 7700 ч.

Обнаружено значительное изменение элементного состава  $MnCo_2O_4$ -покрытия в результате диффузии Mn из материала контактного слоя в покрытие и диффузии Co в обратном направлении. Покрытие толщиной 5 мкм при температуре  $800^\circ C$  эффективно блокирует диффузию Cr в катод в течение 7700 ч, однако для достижения требуемого срока службы ТОТЭ (50 000 ч) необходимо увеличивать толщину покрытия.

Исследования частично финансировались по проекту РФФИ № 09-08-00706-а. Элементный анализ покрытий был выполнен в Лаборатории структурных методов анализа и свойств материалов и наноматериалов Центра коллективного пользования УГТУ-УПИ.

## Литература

- [1] Z. Yang, G. Xia, J.W. Stevenson, "Evaluation of Ni–Cr-base alloys for SOFC interconnect applications", *J. Power Sources*, 160, 1104–1110 (2006).
- [2] Z. Yang, G. Xia, X. Li, J.W. Stevenson «(Mn,Co)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spinel coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications», *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 3648 – 3654 (2007).
- [3] Н.В. Гаврилов, А.С. Мамаев, А.И. Медведев, А.М. Мурзакаев, «Mn-Co-O покрытия для металлического токопрохода твердооксидного топливного элемента: метод нанесения и исследование свойств», *Альтернативная энергетика и экология*, №2(46), 89-92 (2007).

Данные элементного анализа (рис. 3) свидетельствуют о том, что подслоем состоит преимущественно из оксида хрома.

Особенностью полученных результатов является существенное изменение состава покрытия относительно первоначального.

Массовое соотношение Co:Mn, которое в исходном состоянии покрытия составляло 2,14, уменьшилось после выдержки при  $800^\circ C$  до 0,5, а при  $850^\circ C$  – до 0,43. Причём содержание Mn в покрытии возросло с 23 до 39 вес.% и 42 вес.%, а содержание Co снизилось с 50 до 19,5 вес.% и 18 вес.% для выдержек при  $800^\circ C$  и  $850^\circ C$ , соответственно. На границе покрытия и контактола содержание Mn и Co снижается до 26 и 12

# Модификация поверхности нержавеющей сталей – новый метод защиты токовых коллекторов твердооксидных топливных элементов

**Н.В. Ледуховская, Е.А. Фролова, Г.В.Струков, Д.В.Матвеев, С.И.Бредихин**

*ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Моск. обл., ул. Институтская д.2  
mail: ladyan@issp.ac.ru*

Ферритная нержавеющая сталь Crofer 22APU (Thyssen Krupp) является одним из наиболее перспективных материалов для использования в качестве материала токовых коллекторов ТОТЭ, работающих в области умеренных (750-850°C) температур. Несомненными достоинствами этой стали является близость величины коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР) с КЛТР катода ( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  (LSM)) и твердого электролита YSZ, а так же отсутствие примесей Si, Al, наличие которых сопровождается возникновением непроводящей окисной пленки  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на поверхности токовых коллекторов, в процессе их эксплуатации в окислительной атмосфере. Тем не менее, в процессе эксплуатации в окислительной атмосфере на поверхности ферритной нержавеющей стали Crofer 22APU наблюдается образование непроводящей окисной пленки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , приводящей к увеличению сопротивления на контакте токовый коллектор – катод ТОТЭ.

В настоящей работе предложен и реализован метод модификации поверхности ферритной нержавеющей стали Crofer 22APU, заключающийся в формировании в приповерхностном слое токового коллектора областей микропор, играющих роль барьерного слоя блокирующего диффузию Cr к поверхности токового коллектора. Формирование микропор осуществлялось по двухступенчатой процедуре [1]. Сначала на поверхность нержавеющей стали Crofer 22APU наносился слой на основе Ni (Рис.1). Для нанесения Ni слоя использовался разработанный в ИФТТ РАН бестоковый метод нанесения металлических покрытий [2,3].

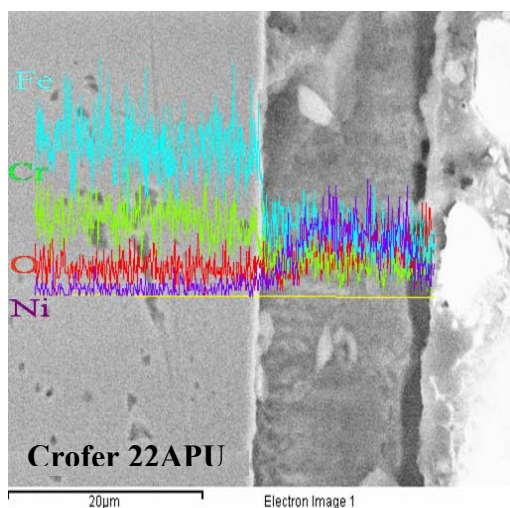


Рис.1. Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения и распределения элементов стали Crofer 22APU с нанесенным Ni покрытием.

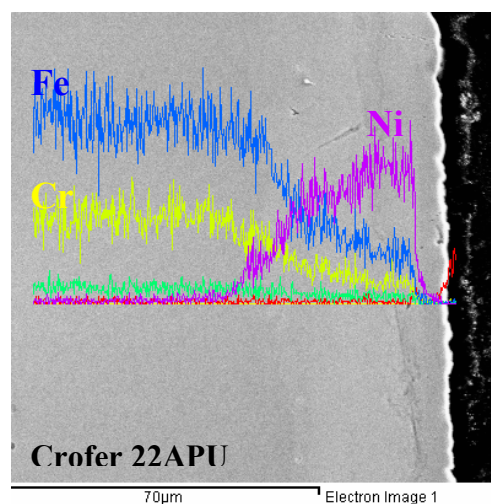


Рис.2. Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения и распределения элементов стали Crofer 22APU с нанесенным Ni покрытием после отжига в вакууме при 900°C в течение 2 часов.

Из Рис.1 видно, что Ni покрытие является плотным без трещин и микропор на границе покрытие – нержавеющая сталь. Последующий отжиг (Рис.2) сопровождается взаимной диффузией материала покрытия (Ni) в сталь и диффузией Fe и Cr в материал

покрытия. Анализ концентрационных профилей Fe, Cr и Ni показал, что за 2 часа при 900°C взаимная диффузия составляет 10 -12 мкм.

Исследования электросопротивления переходов {ферритная сталь с покрытием}/{катодный материал (LSM)} были проведены на пятислойных сборках {ferritic steel}/{coating}/{La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> (LSM)}/{coating}/{ferritic steel}. В процессе исследований через сборки пропускался постоянный ток плотность 0.5 А/см<sup>2</sup> при температуре 850°C. Для исследования электрохимических характеристик защитных покрытий и для сравнения образцов чистой стали без покрытия, находящихся под длительной токовой нагрузкой при температуре 850°C, проведены длительные ресурсные испытания (Рис.3).

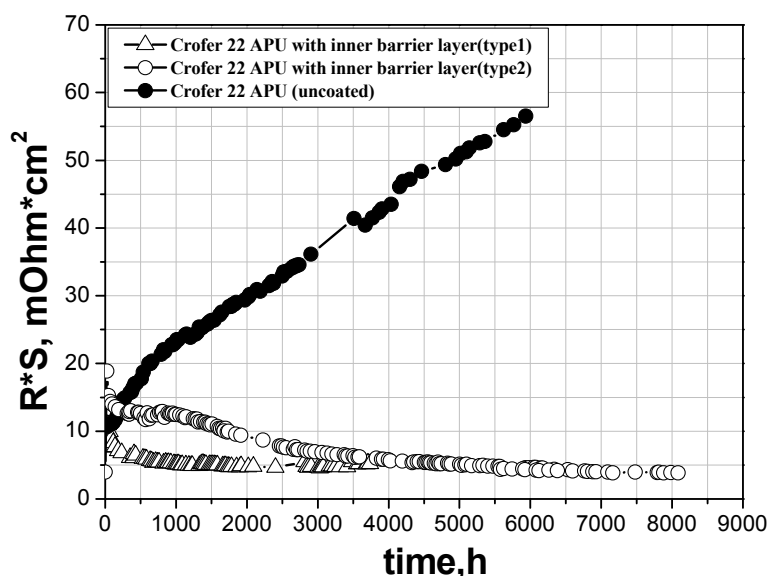


Рис.3 Зависимость величины удельного сопротивления перехода «токовый коллектор – катод» от времени нахождения под токовой нагрузкой 0.5 А/см<sup>2</sup> для ферритной нержавеющей стали Crofer22APU с модифицированным поверхностным слоем и для стали без защитного покрытия.

В работе проведены подробные рентгеноструктурные и электронно-микроскопические исследования процессов происходящих в приповерхностных областях токовых коллекторов в процессе ресурсных испытаний. Показано, что микропоры, возникающие во время взаимной диффузии Fe, Cr и Ni в приграничной области токового коллектора играют роль геттера блокирующего диффузию Cr к поверхности. Изучена структура и химический состав блокирующего слоя в зависимости от времени испытаний в широком временном интервале (до 10000 часов).

**Авторы выражают благодарность** Министерству образования и науки Российской Федерации, Федеральное агентство по образованию за финансовую поддержку в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 - 2013 годы». Мероприятие 1.2.1 Проведение научных исследований научными группами под руководством докторов наук (ГК П-341).

## Литература

1. Nataliya Ledukhovskaya, Elena Frolova, Gennady Strukov, Danila Matveev and Sergey Bredikhin “New Type of Current Collectors with Modified Near-Surface Layer” *ECS Transactions*, 25 (2) 1523-1528 (2009)
2. G. K. Strukova, G. V. Strukov, V. V. Kedrov, I. K. Bdikin and S. A. Zver'kov, *Metal Finishing*, 102, 20 (2004).
3. G. K. Strukova, G. V. Strukov and V. V. Kedrov, Patent RF No. 2293138 (2005).



# Контроль и регулирование процессов в высокотемпературном твердоэлектродном топливном элементе с помощью встроенных электрохимических сенсоров

**С.И. Сомов, Г.И. Фадеев, А.С. Калякин, Е.С. Сомова**

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620219, Екатеринбург,  
ул. Академическая д. 20 mail: somov@ihte.uran.ru

Для настройки и оптимизации параметров процессов в твердооксидных топливных элементах (SOFC) целесообразно использовать твердоэлектродные электрохимические сенсоры. Встроенные сенсоры позволяют в режиме реального времени получать информацию о параметрах процессов, протекающих в определенных контрольных точках внутри электрохимических элементов, или в местах стыковки отдельных блоков электрохимических генераторов. Эти сенсоры позволяют определять такие важные параметры процесса, как: отношение суммарных концентраций топливных газов к суммарным концентрациям продуктов окисления в различных частях анодного пространства; концентрацию кислорода на выходе из катодного пространства; остаточные концентрации метана и других углеводородов на выходе из анодного пространства; остаточные концентрации водорода и оксида углерода после блока дожигания анодных газов. В ряде случаев газовые сенсоры могут являться составной частью электрохимических элементов и стеков, представляя собой дополнительные электроды, расположенные на общем керамическом носителе.

Нами накоплен опыт применения сенсоров в электрохимических устройствах. Об эффективности процесса риформинга углеводородного топлива в каталитическом конвертере можно судить, определяя соотношение  $(CO + H_2)$  к  $(CO_2 + H_2O)$  на входе электрохимического элемента, тогда как соотношение концентраций топливных газов и продуктов окисления на выходе из анодного пространства характеризует эффективность использования топлива в электрохимическом элементе. Данные измерения сравнительно просто осуществить с помощью измерения равновесного потенциала на индикаторных электродах, расположенных в соответствующих местах на самом топливном элементе, либо с помощью отдельных потенциометрических элементов [1]. Аналогичные потенциометрические сенсоры обеспечивают определение концентрации кислорода на выходе из катодного пространства элемента, контролируя, таким образом, требуемый коэффициент избытка потока воздуха по отношению к потоку топливного газа. Концентрации несгоревших углеводородов на выходе из анодного пространства определяются с помощью сенсоров для измерения «смешанного потенциала» [2] или с помощью каталитически ассиметричного электрохимического элемента [3]. Концентрации CO и других вредных примесей в отходящих газах электрохимического генератора измеряются сенсорами «смешанного потенциала».

## Литература

- [1] Н.-Н. Möbius «Solid-State Electrochemical Potentiometric Sensors for Gas Analysis»// In Sensors: A Comprehensive Survey. Edited by W. Göpel, J. Hesse, J.N. Zemel. Vol. 3., Part II, Eds. W. Göpel, T.A. Jones. M. Kleitz at all., pp. 1105 – 1154 (1992).
- [2] Г.И. Фадеев, А.С. Калякин, С.И. Сомов «Потенциалы электродов электрохимических элементов с оксид проводящим твердым электролитом в химически неравновесных газовых смесях», ЭЛЕКТРОХИМИЯ, Т. 45, № 4, 457 – 462 (2009).
- [3] С.И. Сомов, Е.С. Сомова «Роль каталитических реакций при генерации электродных потенциалов в химически неравновесных газовых смесях», ЭЛЕКТРОХИМИЯ, Т. 45, № 6, 759 – 763 (2009).

# Исследование диффузии анионов кислорода в материалах со смешанной электронно-ионной проводимостью.

**Ю.С. Федотов, И.С.Бредихин, С.И. Бредихин**

*ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Моск. обл., ул. Институтская д.2  
mail: urfed@issp.ac.ru*

Одним из требований, предъявляемых к материалам катодов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), является наличие существенных анионной и электронной проводимостей. Измерение анионной компоненты проводимости в катодных материалах, обладающих смешанной ионно-электронной проводимостью, затруднено в связи с наличием электронной компоненты проводимости, превосходящей ионную компоненту проводимости на несколько порядков. Для определения величины анионной проводимости требуется найти и изучить процесс, в котором участвовали бы только ионы кислорода. Таким процессом является диффузия. Ионная проводимость (для кислорода) и коэффициент диффузии связаны соотношением Нернста-Эйнштейна:

$$\frac{\sigma}{D} = \frac{4s^2n}{fkT}, \quad (1)$$

где  $\sigma$  – проводимость,  $D$  – коэффициент диффузии,  $n$  – концентрация вакансий,  $f$  – корреляционный фактор. Целью данной работы является исследование коэффициентов самодиффузии кислорода, а также констант поверхностного обмена с газовой фазой кислорода у катодных материалов  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_{3-x}$  (LSM 0,75),  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-x}$  (LSM 0,8) и  $\text{Sr}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}$  (SYCM). Единственным, из известных прямым методом измерения коэффициента диффузии, является метод изотопного обмена. Он состоит в том, что исследуемый образец приводится в контакт со средой, насыщенной определённым изотопом интересующего элемента, после чего исследуется распределение этого изотопа в объёме. Для проводников анионов кислорода используется изотоп  $\text{O}^{18}$  (природное содержание 0,2%). Во время эксперимента образец отжигается в атмосфере,  $\text{O}_2^{18}$  при контролируемых температуре и давлении, вследствие чего происходит частичное замещение  $\text{O}^{16}$  на  $\text{O}^{18}$  и образование характерного диффузионного профиля.

Распределение изотопов  $\text{O}^{18}$  по глубине исследуется вторичноионным масс-спектрометром TOF-SIMS 5. При этом если характерная глубина диффузии не превышает 10μ, применяется метод послойного травления интенсивным ионным пучком с одновременным снятием спектра (разрешение по глубине 3нм). В случае больших величин коэффициента диффузии и больших глубин изотопного обмена изготавливались шлифы поперечного сечения образца – глубина анализа увеличивается до 500μ при падении разрешения до 1-2мкм. Использование двух этих методов позволяет измерять коэффициенты диффузии в диапазоне величин  $10^{-16}$ - $10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с при длительности времени изотопного обмена от 10 мин до 24 часов.

Теоретическая задача о диффузии из газовой фазы в однородную полубесконечную твёрдую среду была решена J. Crank'ом. Значения коэффициента диффузии кислорода и константы поверхностного обмена определялись как подгоночные параметры при сопоставлении экспериментально измеренных профилей распределения  $\text{O}^{18}$  и расчетных профилей.

В качестве модельных объектов исследований в работе были исследованы следующие материалы:  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_{3-x}$  (LSM 0,75),  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-x}$  (LSM 0,8) и  $\text{Sr}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}$  (SYCM). Для проведения исследований из них прессованием с последующим спеканием были изготовлены газоплотные образцы. После проведения изотопного обмена профиль распределения  $\text{O}^{18}$  в LSM измерялся методом послойного

травления. Профиль распределения  $O^{18}$  в образцах SYCM исследовался на шлифах поперечного сечения.

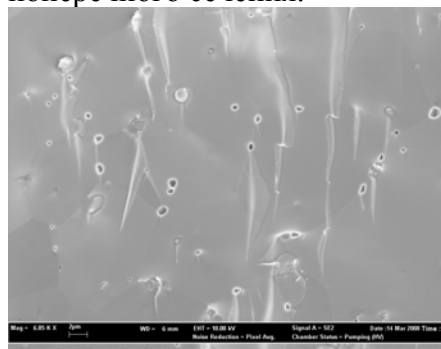


Рис. 1. Изображение поверхности слема LSM, полученное на сканирующем электронном микроскопе

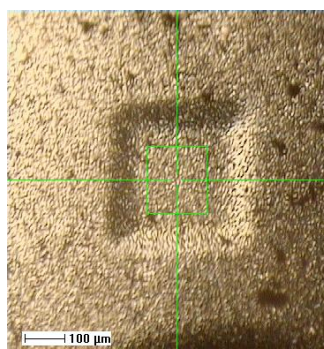


Рис. 2. Микрофотография кратера травления на поверхности LSM.

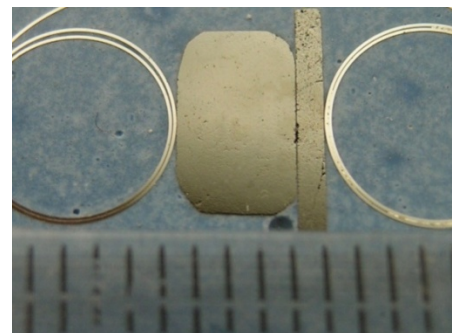


Рис. 3. Фотография образца SYCM после измерения.

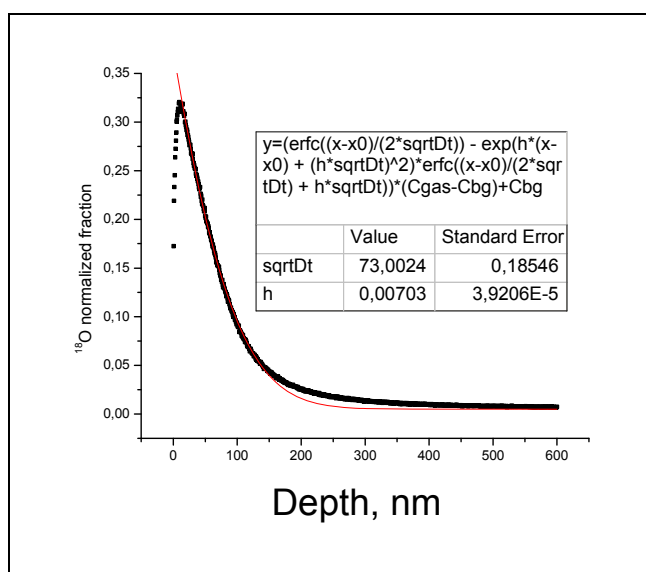


Рис. 15. Профиль в  $La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3$  при  $700^\circ C$

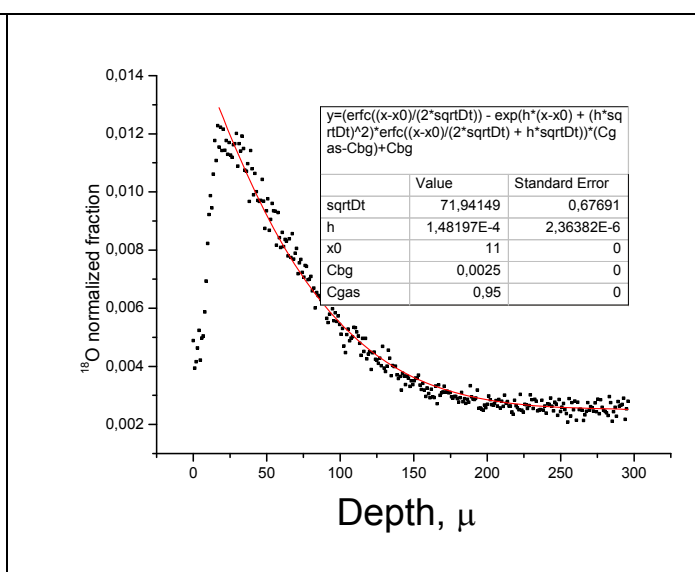


Рис. 20.  $Sr_{0,75}Y_{0,25}Co_{0,5}Mn_{0,5}O_{2,875}$  при  $800^\circ C$

$t$ , $^\circ C$	$La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3$	$La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$	$Sr_{0,75}Y_{0,25}Co_{0,5}Mn_{0,5}O_{2,875}$
700	$6,1 \cdot 10^{-16}$	$4,0 \cdot 10^{-16}$	$9 \cdot 10^{-9}$
800	$2,1 \cdot 10^{-15}$	$7,1 \cdot 10^{-15}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$
900	$2,5 \cdot 10^{-13}$	$2,8 \cdot 10^{-13}$	$5,1 \cdot 10^{-8}$
950	$2,2 \cdot 10^{-13}$	$3,1 \cdot 10^{-13}$	X

Видно, что значения коэффициентов диффузии для двух составов LSM различаются не более чем на величину погрешности. Коэффициенты диффузии в SYCM превосходят аналогичные значения в LSM на 7(!) порядков и лишь на порядок уступают этому показателю в YSZ (оксид циркония, стабилизированный 8÷10 мол. % оксида иттрия), используемом в качестве твёрдого электролита в ТОТЭ. Это свидетельствует о значительно большей величине ионной проводимости данного материала по сравнению с LSM. В нашей лаборатории были проведены испытания ТОТЭ с использованием SYCM в качестве катодного материала, которые подтверждают эти предположения.

## Границы применимости блочных моделей для импеданса керамики ион-кислородных твердых электролитов

В.В. Иванов, С.Н. Шкерин\*, В.Р. Хрустов, А.С. Липилин, А.В. Никонов

*Институт электрофизики УрО РАН, 620016 г. Екатеринбург, Амундсена 106*

*\*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620219 г.*

*Екатеринбург, С. Ковалевской 22. E-mail: shkerin@mail.ru*

Проводимость керамики твердого кислородпроводящего электролита одного итого же состава может отличаться более чем на порядок в зависимости от условий его изготовления. Применение метода импедансной спектроскопии позволяет разделить вклады двух релаксационных процессов – объема зерна и границ зерен – в дисперсии импеданса керамики.

Исследование влияние размера зерна керамики на ее проводимость при фиксированной чистоте материалов – очень трудоемкая задача. До последнего времени была известна только одна, ставшая классической, работа [1]. Рисунок 6 из этой работы приводится во многих монографиях и обзорах. Согласно [1], сопротивление объема зерна не зависит от размера зерна, а сопротивление границ зерен уменьшается с его увеличением. Перестроение данных статьи [1] в билогарифмических координатах приведено на рисунке как кривая 1. Наклон этой нисходящей кривой равен -1, что и является основанием для существования семейства, так называемых «блочных моделей» проводимости керамики. При этом границы зерен понимают, как место выпадения примесей и локализации несовершенств решетки.

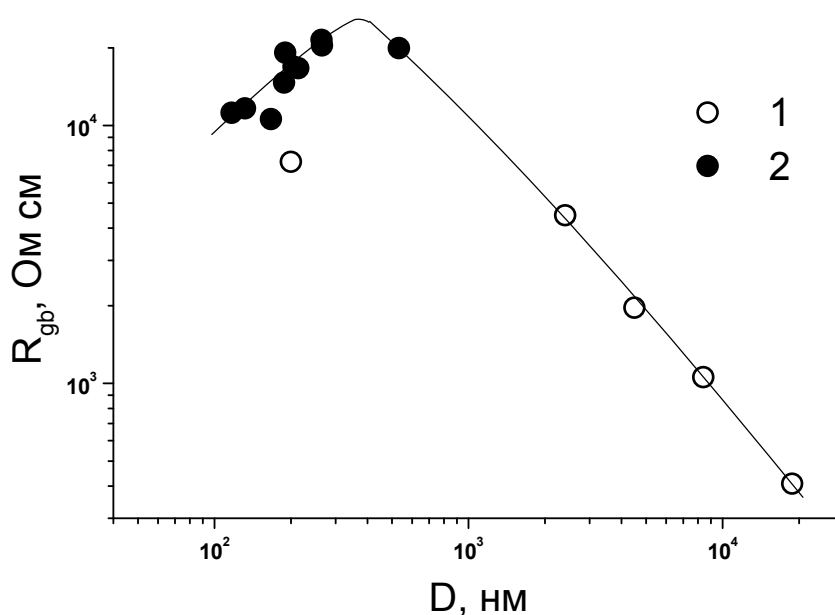


Рис.1. Зависимость парциального сопротивления границ зерен от размера зерна керамики при 450°C. 1 – результаты работы [2], 2 – наши данные.

Сначала Чёпе [2,3], а за ним и Майер [4] изучали керамику с размером зерна в нано или субмикронной области, керамику на основе диоксида церия. В этих работах предполагается, что границы зерен являются второй фазой – только в этом предположении удастся ввести существование разделения заряда и области объемного заряда в объеме зерна. Представление о том, что граница зерен – это вторая фаза, не является очевидным в физике твердого тела и требует отдельного обсуждения.

В наших работах [5-7] впервые удалось получить плотную YSZ керамику с размером зерна в субмикронной области. Это достигалось использованием (1) нанопорошков, полученных методом лазерного испарения, что гарантирует их чистоту, и (2) использованием методом магнитно-импульсного прессования при очень высоких, до  $18 \text{ Т см}^{-2}$ , давлениях. Сопротивление границ зерен представлено, как кривая 2 на рис. 1. Из рисунка очевидно, что существует некий критический размер зерна кристаллита, в нашем случае – порядка 270 нм, начиная с которого **блочная модель для сопротивления керамики не работает**.

YSZ является хорошо изученным, почти модельным объектом. Для него показано существование «приповерхностного» слоя электролита [8-10] – слоя с моноклинной (при повышении температуры, тетрагональной) структурой, покрывающего поверхность кубического YSZ. Причиной существования приповерхностного слоя электролита является кулоновское отталкивание дефектов внутри области идеальной решетки (области когерентного рассеяния, ОКР). Эффект принципиально возможен только в ионных кристаллах с большой концентрацией кулоновски взаимодействующих дефектов и ничтожно малой концентрацией подвижных электронных носителей, т.е. в твердых электролитах. Если ОКР мала, то накопленная в ее пределах энергия не достаточна для образования слоя с иной структурой. В противном случае слой с другой структурой образуется. Именно этим критическим размера ОКР и может описываться наблюдаемый на рисунке эффект. Предположение о том, что межкристаллитная граница подобна описанному ранее приповерхностному слою электролита позволяет:

- объяснить существования этого критического размера;
- дать отправную точку для построений Чёпе и Майера, описывающих границу зерен, как вторую фазу.

## Литература

- [1] Ioffe A.I., Inozemtsev M.V., Lipilin A.S., Perfiliev M.V., Karpachov S.V., *Phys. Stat. Sol. (a)*, vol. 30, pp. 87-95 (1975).
- [2] Tschöpe A., Sommer E., Birringer R., *Solid State Ionics.*, vol. 139, pp. 255-266 (2001).
- [3] Tschöpe A., *Solid State Ionics.*, vol. 139, pp. 267-280 (2001).
- [4] Kim S., Maier J., *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, pp. 73-83 (2002).
- [5] Ivanov V., Khrustov V., Lipilin A., Shkerin S. Abstracts SSI-15, 17-22 July 2005, Baden-Baden, P. 416.
- [6] Ivanov V., Shkerin S., Rempel A., Khrustov V., Lipilin A., Nikonov A., *J. nanoscience and nanotechnology*, vol. 10, pp 1-5 (2010).
- [7] Иванов В.В., Шкерин С.Н., Ремпель Ал.А., Хрустов В.Р., Липилин А.С., Никонов А.В., *ДАН. Физхимия*, Т. 433., №2, с1-3, (2010).
- [8] Шкерин С.Н. *Изв. РАН. Сер. Физ.*, Т. 66., сс. 890-891 (2002).
- [9] Shkerin S. In: “Solid State Electrochemistry”. Novapublishers. 2010.
- [10] Shkerin S. In: N. Sammes et al. (eds.), *Fuel Cell Technologies: State and Perspectives*, NATO Science Series. Mathematics, Physics and Chemistry. Springer 2005. – V. 202. P. 301-306.

# Влияние содержания фазы флюорита на кислородный и электронный перенос в композитах $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$

**Ю.С.Охлупин<sup>1</sup>, Н.Ф.Уваров<sup>1</sup>, В.А.Садыков<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*ИХТТМ СО РАН, 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д.18*

<sup>2</sup>*ИК СО РАН, 630090, г. Новосибирск, Ак. Лаврентьева пр., д.5*

*mail: ohlupin@mail.ru*

В работе проведено исследование кислородного и электронного переноса в ультрадисперсных композитах типа перовскит-флюорит на примере системы  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  (LSFN–GDC) – перспективного катодного материала для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Образцы синтезировались по модифицированному методу Печини из металлоорганических прекурсоров с использованием нитратов металлов, лимонной кислоты, этиленгликоля и этилендиамина и спекались в течение 5 ч при 1330°C. Рентгенофазовый анализ показал отсутствие примесных фаз. Исследование электронной проводимости в диапазоне температур 400–1100 К и парциальных давлений кислорода  $-3 \leq \lg(P_{\text{O}_2}) \leq 0$  показали, что проводимость носит поляронный характер и уменьшается при понижении  $p_{\text{O}_2}$  с малым наклоном  $d \lg(\sigma) / d \lg(p_{\text{O}_2}) \sim 0.01-0.03$ .

Проводимость композитов понижается при увеличении содержания фазы флюорита (рис.1), однако вплоть до концентрации флюорита ~70–80 масс.%. значения проводимости остаются достаточно высокими для применения этих композитов в качестве катодных материалов ТОТЭ.

Для изучения кинетики поверхностного обмена и химической диффузии кислорода нами были проведены измерения релаксации проводимости. Релаксацию исследовали при резком изменении активности кислорода на величину  $2 \leq (a_1/a_2) \leq 3$  в диапазоне  $-3 \leq \lg(P_{\text{O}_2}) \leq 0$ . Измерения проводились на автоматизированной ячейке по специально разработанной методике. Методика позволяет осуществлять быстрое и прецизионное регулирование парциального давления кислорода за счет комбинированного управления скоростью газовых потоков с помощью электрохимического кислородного насоса и регуляторов расхода газа [1].

Расчет коэффициента химической диффузии  $D_{\text{chem}}$  и константы скорости поверхностного обмена  $k_{\text{chem}}$  проводился на основе анализа профилей релаксации по модели бесконечной тонкой пластины (толщиной  $2l$ ) [2,3].

$$\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2L^2}{\beta_n^2 (\beta_n^2 + L^2 + L)} \cdot \exp(-\beta_n^2 D_{\text{chem}} t / l^2),$$

где  $\beta_n$  –  $n$ -ый корень уравнения  $\beta_n \tan \beta_n = \frac{l k_{\text{chem}}}{D} = L$ ,

$n$  – количество итераций;  $\sigma$  – проводимость образца, [S/cm];  $t$  – время релаксации, [с].

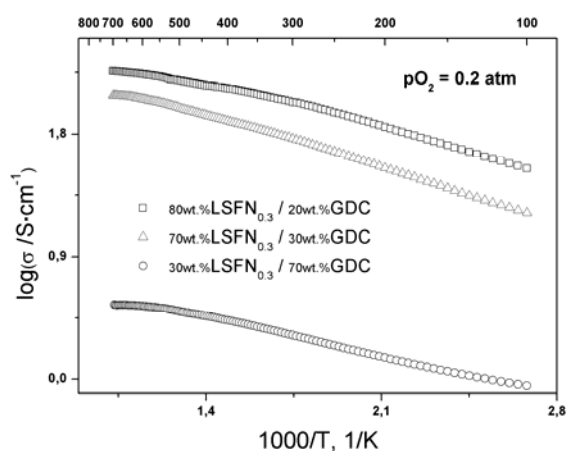


Рис. 1. Температурная зависимость проводимости композитов  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  при различном содержании фазы флюорита.

Анализ полученных кривых релаксации показывает, что коэффициент химической диффузии для исследуемых композитов существенно зависит от состава, причем при некотором промежуточном значении концентрации флюорита  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  наблюдается максимум (рис.2).

В перовските LSFN коэффициент диффузии кислорода зависит от активности кислорода. Введение гетерогенной добавки флюорита приводит не только к возрастанию абсолютных значений  $D_{\text{chem}}$ , но и к уменьшению его чувствительности к изменению  $P_{\text{O}_2}$  (рис.2).  $k_{\text{chem}}$ , в отличие от  $D_{\text{chem}}$ , только при низких активностях кислорода начинает заметно меняться при варьировании содержания фазы флюорита. Полученные данные указывают на изменение механизма диффузии кислорода при повышении содержания фазы флюорита, наиболее вероятно, за счет появления дополнительных каналов быстрой диффузии. Такими каналами могут быть межфазные границы флюорит/перовскит.

В работе анализируется концентрационная зависимость коэффициента диффузии кислорода с учетом возможного влияния межфазных границ. Работа поддержана Интеграционным проектом СО РАН № 57 и программой У.М.Н.И.К.

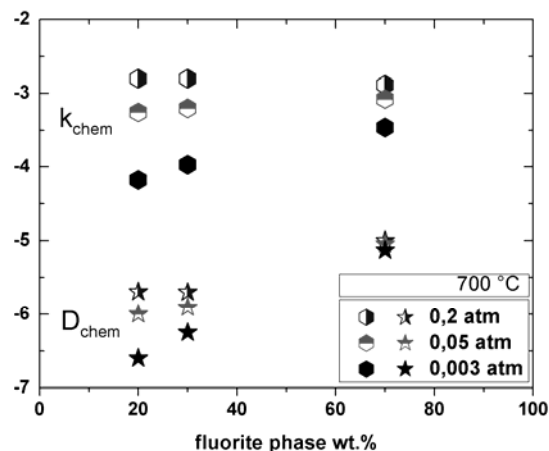


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии  $D_{\text{chem}}$  и константы скорости поверхностного обмена  $k_{\text{chem}}$  от содержания фазы флюорита в композите  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ .

## Литература

- [1] Yu.S. Okhlupin, N.F. Uvarov, I.N. Skovorodin, P.G. Safonov, D.I. Skovorodin, A.S. Arakcheev, "Automated system for electrical conductivity relaxation study of solid oxide materials", *Proc. IASTED International Conf. on Automation, Control, and Information Technology, Novosibirsk, Russia*, (in press) (2010).
- [2] J. Crank, *The mathematics of diffusion*. Oxford university press, Bristol: J.W. Arrowsmith LTD., 1975.
- [3] B. Ma, U. Balachandran, J.-H. Park, & C.U. Segre, "Determination of chemical diffusion coefficient of  $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_x$  by the conductivity relaxation method", *Solid State Ionics*, 83(1-2), 65-71 (1996).

## Electrolyte supported cells with high power density

**N.Trofimenko, M.Kusnezoff, A.Michaelis**

*Fraunhofer Institute for Ceramic Technologies and Systems,  
Winterbergstraße 28, 01277 Dresden, Germany  
mail: Nikolai.Trofimenko@ikts.fraunhofer.de*

For several years, the Fraunhofer Institute for Ceramic Technologies and Systems (IKTS) have been developing high performance electrolyte supported planar solid oxide fuel cells. The long-term, redox and thermal cycling stability of electrolyte supported cells based on 10Sc1CeSZ were achieved by optimizing of both electrodes. The degradation rate obtained after 3,000 h of operation is lower than 0.1%/1000h. Developed cells reach all major requirements (thermal cycling, accident events such as load throw-off, abrupt cooling down and anode oxidation) for use in robust SOFC systems.

Advanced SOFC manufacturing infrastructure has been established at the company Kerafol GmbH and cell production has been successfully commercialized [1,2]. The cells are produced according to the procedures and specification as defined in the Quality Management System (QMS), which was developed in cooperation between IKTS and Kerafol and included such tools like Failure Mode Effect Analysis (FMEA) and Statistical Process Control (SPC).

Although significant improvement of cell performance has been achieved in recent years, there is still considerable opportunity for further improvement through the optimization of materials, microstructure and manufacturing technology. The area specific resistance (ASR) of the cell can be divided into ohmic resistance and electrode polarization resistance. The ohmic resistance arises from the electrolyte, the electronic resistance of electrode materials and the contact resistance, which involves the contribution from the contacts between current collector and electrodes, as well as between electrodes and electrolyte. While the electrolyte part of the ASR for 10Sc1CeSZ at 850°C is about 25%, depending mostly from their thickness, so there is great potential to increase a power density by improving the electrodes, especially for intermediate temperatures, and by reducing of contact resistances.

In the present work, the lower polarization resistances for electrodes were achieved by using material with high electrochemical activity for electrode reactions at the cathode side (strontium doped lanthanum manganite with additional transition metal on B-place,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_{3-\delta}$ , LSMM') and by optimizing the multilayer microstructure at the both electrodes and electrolyte interface region.

The cathode paste based on the LSMM'/ScSZ composite powder and anode paste based on NiO/8YSZ cermet powder were prepared by mixing with organic polymer, organic solvent and surface active additives. For screen-printing dense 10Sc1CeSZ substrates ( $50 \times 50 \times 0.15 \text{ mm}^3$  and  $50 \times 50 \times 0.11 \text{ mm}^3$ ) were used as substrate material. All electrochemical experiments were carried out on cells with symmetrically screen-printed cathode and anode having lateral dimensions of  $40 \times 40 \text{ mm}^2$ . The anode and cathode were sintered in co-firing at temperatures  $< 1325^\circ\text{C}$ . The morphology of the studied electrodes was analyzed using field emission scanning electron microscopy. All electrochemical experiments were carried out using the ceramic housing with nickel and platinum meshes for contacting the anode and cathode respectively. The SOFC cells were characterized by impedance spectroscopy under current load at temperatures of 700-950°C in air:hydrogen/steam dual atmosphere using impedance analyzer IM6 (Zahner, Germany). The influence of the different  $\text{pH}_2\text{O}$  concentration in anode gas, fuel and oxygen utilization on the impedance spectra and electrochemical activity of advanced cell was investigated.

The performance of “advanced” and “standard” [1,2] electrolyte-supported single cells made of 150 thick 10Sc1CeSZ-substrate is shown in Fig. 1. The maximum power density



increases from 503 mW/cm<sup>2</sup> for “standard” cell up to 881 mW/cm<sup>2</sup> for “advanced” cell at 0.7V@858°C.

As expected, the electrochemical activity increases with decreasing the electrolyte thickness. The maximum power density of the cell with 110µm substrate at 0.7V@857°C in wet hydrogen with 50% water is 951 mW/cm<sup>2</sup>. The power density for 0.7V as working voltage is 654, 400 and 217 mW/cm<sup>2</sup> at 800, 750 and 700°C, respectively. The power densities are comparable with the performance of anode-supported SOFC cells.

Such significant enhancement of the electrochemical performance of advanced cell was possible due to enlargement of the three phase boundary length at electrode/electrolyte interfaces in the anode. The data obtained from impedance spectroscopy show the lower polarization resistances for new developed anodes (Fig. 2).

The advantageous material properties of used LSMM, which exhibits a higher electronic and ionic conductivity than standard LSM-cathode, resulted in the decreasing of cathode polarization resistance (Fig. 2). By optimization of the cathode paste manufacturing technology further increase of three phase boundary length has been achieved.

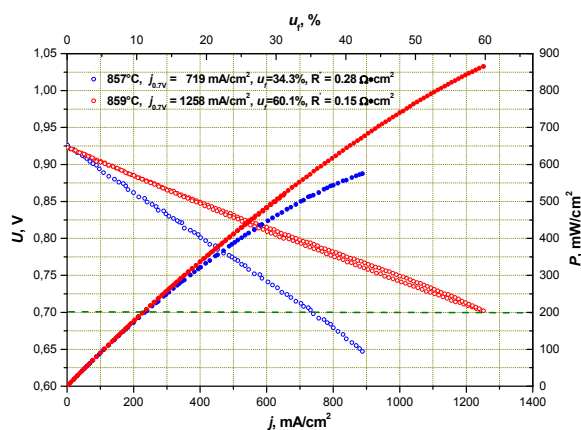


Fig. 1. *U-I* and *P-I* plots for standard and advanced cells (H<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=1:1, air, the ASR of the cells were corrected to fuel utilization)

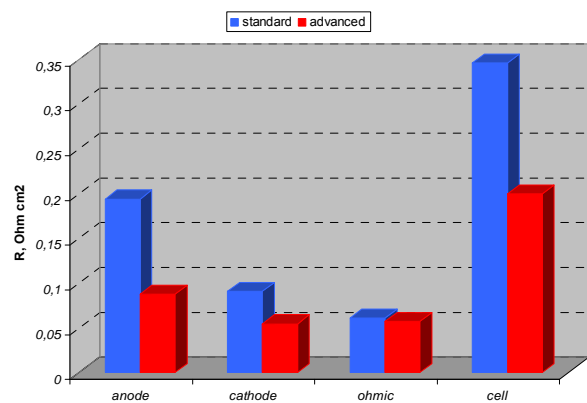


Fig. 2. Constituents of ASR obtained by deconvolution of impedance spectra, measured at 300 mA/cm<sup>2</sup>@850°C (the ASR of the cells were not corrected to fuel utilization)

Besides an increase in performance, single cells with optimized electrodes showed a good long-term stability (>2000 h) under high current density (650mA/cm<sup>2</sup>@850°C, H<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=1:1, air).

## Literature

- [1] M.Kellner, T.Betz, M.Kusnezoff, N.Trofimenko, S.Mosch “Development and Manufacturing of Electrolyte-Supported Cells with High Power Density and Durability”, 8th European SOFC Forum, Lucerne, 30 June- 4 July 2008, B0501 (2008).
- [2] A. Glauche, T. Betz, S. Mosch, N. Trofimenko, M. Kusnezoff “Long-term, Redox and Thermal Cycling Stability of Electrolyte Supported Cells”, SOFC-XI, ESC Transactions, 25 (2), 411-419 (2009).

## Опытный образец энергетической установки на твердооксидных топливных элементах для станций катодной защиты

**С.М.Доросев, Б.М.Бочков, В.Г.Елисеев, А.Д.Закутнев,  
В.В.Кулаев, В.Ф.Чухарев, А.В.Устюгов**

*ФГУП «РФЯЦ – ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина»,  
456770, г. Снежинск Челябинской обл., ул. Васильева, 13*

В рамках Федеральной целевой программы Роснауки выполнен проект «Разработка и создание опытно-промышленного производства энергетических установок на топливных элементах для автономной резервной и аварийной энергетики», в котором РФЯЦ-ВНИИТФ являлся соисполнителем работ в части, касающейся твердооксидных топливных элементов.

Одна из основных целей проекта – разработка опытного образца энергоустановки (ЭУ) на твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) для стационарного применения.

Требования к опытному образцу ЭУ:

- назначение: системы электрохимической защиты магистральных газопроводов;
- диапазон мощности: 0,75-1,2 кВт;
- массогабаритные характеристики должны обеспечивать размещение ЭУ в существующих защитных контейнерах на магистральных газопроводах;
- режим работы: автономный, автоматический, непрерывный, при отсутствии электро-водообеспечения;
- межремонтный цикл работы в непрерывном режиме - не менее 8 тысяч часов;
- топливо: природный газ;
- окислитель: воздух.

В процессе выполнения проекта был разработан опытный образец базовой энергоустановки для станций катодной защиты магистральных газопроводов – КТЭУ-5.

КТЭУ-5 имеет блочную компоновку и состоит из трех функциональных блоков:

- электрохимический генератор;
- блок газовой разводки;
- блок управления.

В докладе приводится описание конструктивных решений составных частей и основных систем опытного образца ЭУ, а также результаты его испытаний.

## Твердооксидные топливные элементы с пониженными рабочими температурами на основе электролита $ZrO_2(Y_2O_3)$

**Бобренко О.Ф.<sup>1</sup>, Предтеченский М.Р.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт теплофизики СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр-т ак. Лаврентьева, 1*  
<sup>2</sup>*ООО «Международный Научный Центр по Теплофизике и Энергетике», г. Новосибирск*  
*mail: bobrenok@itp.nsc.ru*

Одним из основных направлений развития работ в области твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) в настоящее время является разработка устройств с пониженными рабочими температурами 600-800°C на основе пленочных электролитов. Использование электролитов с толщиной менее 10 мкм позволяет использовать традиционный электролит диоксида циркония, стабилизированного иттрием (YSZ) для создания топливных элементов с рабочими температурами вплоть до 600°C, который является наиболее хорошо изученной и стабильной системой. Однако с уменьшением температуры снижается активность электродных реакций, что приводит к увеличению потерь в электродах (преимущественно в катоде). Основным материалом катода – манганит лантана стронция (LSM), который наилучшим образом согласуется с YSZ электролитом по коэффициенту термического расширения (КТР), имеет невысокую каталитическую активность при пониженных температурах. При этих температурах в качестве катодных материалов обычно предполагается использование более активных материалов, например, на основе кобальтитов лантана стронция, однако сложность формирования катодного слоя из этих материалов на YSZ электролите из-за существенной разницы в КТР ограничивает их применение. Разработка методик формирования активного катода на циркониевых электролитах, способного работать при пониженных температурах, имеет принципиальное значение.

В докладе представлены результаты работ по созданию ТОТЭ на основе пленочных электролитов YSZ с несущим анодом. Тонкие пленки электролитов с толщиной менее 10 мкм осаждались на несущие электроды с использованием метода химического осаждения из газовой фазы металлоорганических соединений (МОСVD). Разработанная методика осаждения пленочных электролитов позволила формировать тонкие газоплотные пленки электролита YSZ толщиной 4–10 мкм при невысоких температурах синтеза 500–700°C на несущих электродах произвольной формы. В качестве катодных материалов для топливных ячеек использовались составы LSM, LSCF и LSNF. Проведены эксперименты по выбору материала катода и оптимизации условий его формирования. На электрохимических ячейках с оптимизированным катодом были достигнуты удельные мощности 1200 мВт/см<sup>2</sup>, 800 мВт/см<sup>2</sup> и 350 мВт/см<sup>2</sup> при температурах 800, 700 и 600°C, соответственно. Изготовлен стек в составе двух топливных ячеек с общей рабочей площадью около 20 см<sup>2</sup>. Отработаны приемы его сборки и герметизации, проведены ресурсные испытания. Изучена работа топливных ячеек в составе батареи ТОТЭ.

Работа была выполнена при поддержке СО РАН, Интеграционный проект №57 и Госконтракта № 02.740.11.0053.

## Дизайн среднетемпературных твердооксидных топливных элементов на пористых подложках из деформационно упрочненного Ni-Al сплава

**В. В. Усольцев<sup>1</sup>, В. А. Садыков<sup>1,2</sup>, В.А. Собянин<sup>1,2</sup>, Калинин П.В.<sup>2</sup>, А. Н. Саланов<sup>1</sup>,  
М.Р. Предтеченский<sup>3</sup>, О. Ф.Бобренок<sup>3</sup>, Н.Ф. Уваров<sup>4</sup>, О. Л. Сморгыго<sup>5</sup>,  
А.Ф. Ильющенко<sup>5</sup>, В.Ю. Ульяницкий<sup>6</sup>, С.Б. Злобин<sup>6</sup>, А.М.Ражев<sup>7</sup>**

<sup>1</sup>ИК им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5.

<sup>2</sup>НГУ, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2.

<sup>3</sup>ИТФ СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 1.

<sup>4</sup>ИХТТuМ СО РАН, 630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18.

<sup>5</sup>ИПМ НАН Беларуси, 220005, Минск, ул. Платонова, 41

<sup>6</sup>ИГ им. М.А. Лаврентьева СО РАН, 630090, Новосибирск 15.

<sup>7</sup>ИЛФ СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 13/3.

mail: usoltsev@catalysis.ru

Твердооксидные топливные элементы на пористых металлических подложках обладают высокой устойчивостью к термоударам и механическим нагрузкам, а также хорошей совместимостью с конструкционными материалами батарей ТОТЭ. Это делает их перспективными для таких областей применения как автотранспорт, децентрализованное энергоснабжение и резервные источники тока [1-3]. Однако, применение недорогих сплавов (нержавеющей стали, крофера) в качестве носителей требует предварительного нанесения диффузионных барьеров для предотвращения миграции Cr и Fe в анод, приводящей к его отравлению [3]. Альтернативным подходом может быть использование новых типов сплавов, свободных от таких недостатков. В данной работе представлены результаты дизайна ТОТЭ на металлических подложках с использованием нового типа носителей на основе деформационно упрочненного Ni-Al пеносплава, совместимого с другими материалами ТОТЭ [4].

Пеноникель был изготовлен электролитическим нанесением никеля на пенополиуретан с последующим спеканием в восстановительной среде. Пластины из пеноникеля затем деформировались одноосным сжатием с изменением морфологии ячеек и снижением пористости от 95% до 50–80%. Деформированные пеноносители подвергались газофазному алитированию, а последующее прокаливание на воздухе при 1000°C в течение 1 часа обеспечивало образование тонкого защитного слоя корунда на их поверхности. Для оптимизации термофизических характеристик на поверхность ячеек пеносплава методом детонационного напыления или из суспензий наносились микронные слои композита NiO/YSZ с последующим припеканием в восстановительных условиях.

С одной стороны пластин носителя его ячейки заполнялись наноккомпозитом NiO/YSZ на глубину ~0.1 мм в несколько последовательных стадий, в которых использовались суспензии NiO/YSZ в изопропанолe с добавлением поливинилбутирала (ПВБ), имеющие растущее соотношение долей тонкой и грубой фракций частиц. После каждой стадии образец сушили, прокаливали на воздухе до 500–600°C и спекали в потоке Ag при 1250°C. Тонкий (~10 мкм) слой YSZ был нанесен на гладкий верхний слой композита методом осаждения из паров 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептадионатом циркония и иттрия. Для формирования подслоя между электролитом и основным катодом (LSM, LSFN) толщиной 5–10 мкм использовались наноккомпозиты со смешанной ионно-электронной проводимостью (LSM-ScCeSZ, LSFN-GDC), приготовленные путем ультразвукового диспергирования смеси нанокристаллических оксидов в изопропанолe с добавлением ПВБ и нанесенные путем электрофоретического или электростатического осаждения. Поверх подслоя методом трафаретной печати наносился основной катодный слой толщиной 70-100 мкм. Слои спекались на воздухе, в том числе, с использованием

радиационно-термической обработки (электронный пучок, лазерное излучение), которая позволяла получить плотные и хорошо стыкующиеся нанокристаллические/нанокомпозитные слои при температурах не более 1150°C. Анализ сечения топливного элемента после испытаний (рис. 1) с помощью сканирующей электронной микроскопии показал отсутствие трещин, отслаивания или образования новых слоев с низкой проводимостью, что показывает хорошую совместимость всех материалов, использованных при дизайне ячейки.

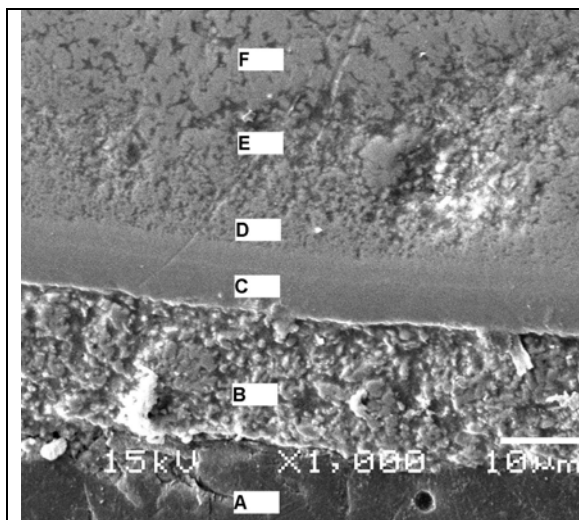


Рис. 1. Типичный вид сечения топливного элемента на металлической подложке (прибор СЭМ JSM-6460 LV Jeol). А- Ni-Al подложка, В- Ni/YSZ, С-YSZ, D-подслой LSM/ScCeSZ, F-LSM, F- токоотвод (Ag).

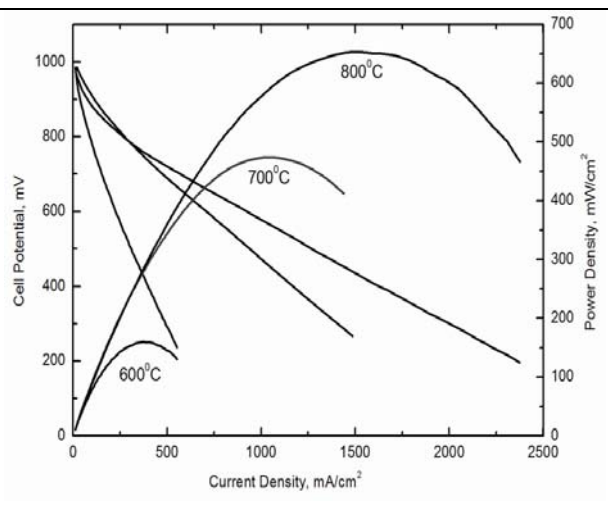


Рис. 2. Типичные вольтамперные характеристики для топливного элемента 2x2см<sup>2</sup> с катодом LSM/LSM-ScCeSZ, тонким слоем YSZ и анодом Ni/YSZ на пористой подложке из деформационно упрочненного Ni-Al пеносплава.

При использовании в качестве топлива влажного H<sub>2</sub> и воздуха в качестве окислителя, максимальная удельная мощность достигает 500 мВт/см<sup>2</sup> при 700°C (рис. 2). Исследование ячейки с помощью спектроскопии импеданса показало, что ее удельное сопротивление (~0.15Ω·см<sup>2</sup> при 700°C), в основном, определяется катодом. Рабочие характеристики ячейки были стабильными при тестировании в течение 10-100 часов.

Исследования поддерживались интеграционным проектом 57 СО РАН-НАН Беларуси, проектом 57 Президиума РАН и проектом РФФИ 09-03-12317 офи\_м.

## Литература

- [1] M.C. Tucker, G.Y. Lau, C.P. Jacobson, L.C. DeJonghe, S.J. Visco, “Performance of metal-supported SOFC with infiltrated electrodes”, *J. Power Sources* 171, 477–482 (2007).
- [2] P. Szabo, J. Arnold, T. Franco, M. Gindrat, A. Refke, A. Zagst, A. Ansar, “Progress in the Metal Supported Solid Oxide Fuel Cells and Stacks for APU”, *ECS Transactions* 25 (2) 175-185 (2009).
- [3]. M. Brandner, M. Bram, J. Froitzheim, H.P. Buchkremer, D. Stover, “Electrically conductive diffusion barrier layers for metal-supported SOFC”, *Solid State Ionics* 179, 1501–1504 (2008).
- [4]. O. Smorygo, V. Mikutski, A. Marukovich, Y. Vialiuha, A. Ilyushchanka, N. Mezentseva, G. Alikina, Z. Vostrikov, Y. Fedorova, V. Pelipenko, R. Bunina, V. Sadykov, “Structured catalyst supports and catalysts for the methane indirect internal steam reforming in the intermediate temperature SOFC”, *Int. J. Hydrogen Energy* 34, 9505 – 9514 (2009).

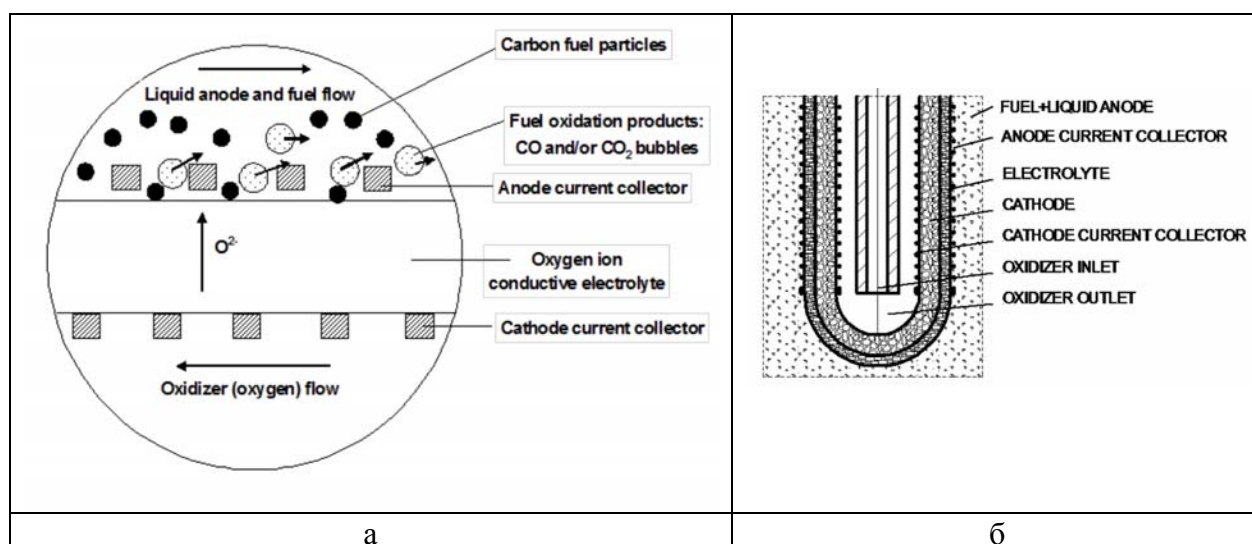
## Прямое окисление угля в твердооксидных топливных элементах - DCFC

**Балашов Ю.И.<sup>1</sup>, Липилин А.С.<sup>2</sup>, Крутиков В.И.<sup>2</sup>**

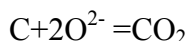
<sup>1</sup>*Stanford Research Institute, SRI International, 333 Ravenswood Avenue Menlo Park, California, USA*

<sup>2</sup>*Институт электрофизики УрО РАН, Амундсена, 106, Екатеринбург, 620016, РФ*

Твердооксидные топливные элементы всегда были нацелены на высокоэффективное преобразование химической энергии твердого топлива – угля в электрическую энергию. Однако, прямое использование конструкций с твердым анодом (С) и твердым электролитом YSZ не принесли ожидаемого успеха, поскольку зона реакции твердое топливо–твердый электролит в процессе протекания реакции блокируется газообразными продуктами реакции CO и CO<sub>2</sub>. Технически эта задача была решена благодаря использованию жидкого анода на основе расплава солей и введением в него порошка твердого топлива [1]. Эта концепция, начиная с 2004 года, разрабатывается в Стенфордском международном исследовательском институте, в лаборатории исследования материалов. Такие топливные элементы для прямого окисления угля принято называть – Direct Carbon Fuel Cells (DCFC).

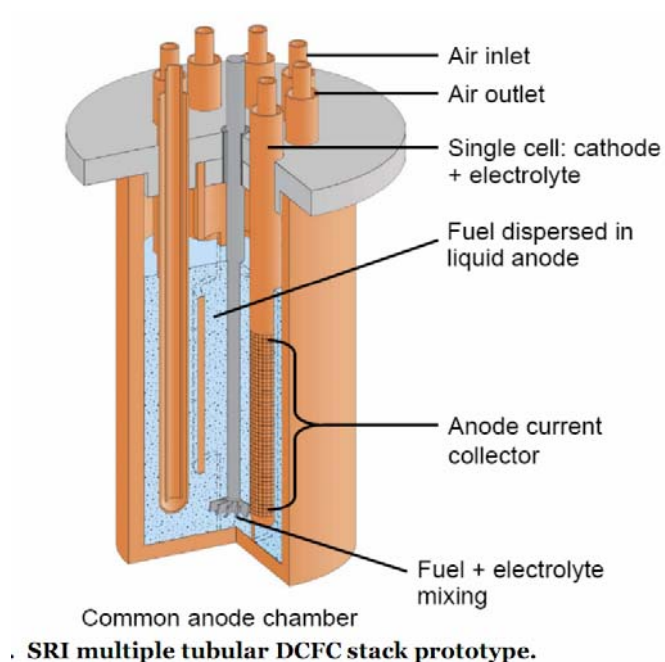


Используется традиционный трубчатый полуэлемент ТОТЭ в виде пробирки твердого электролита YSZ. Катод, чаще всего, на основе LSM, расположен внутри пробирки. Полуэлемент может быть как с несущим твердым электролитом, так и с несущим катодом. Как и в ТОТЭ, кислород продуваемого воздуха на трехфазной границе катод–электролит ионизируется и подается через твердый электролит на анод, где и происходит реакция окисления:



При этом расплав соли, по сути, является, жидким токовым коллектором (электронная проводимость) и необходим для транспорта угля в зону реакции и отвода газообразных продуктов реакции. Жидкий анод может быть на основе расплава карбонатов щелочных металлов. Концентрация угля в нем достигает 30 – 40%. В качестве топлива могут быть использованы также углеродсодержащие смолы, отходы пластиков, бумаги, биомассы.

Лабораторные испытания в течение 1200 часов показали возможность получения при температурах 800 – 950°C удельной мощности более 300 мВт/см<sup>2</sup>. Была экспериментально проверена концепция многоэлементной батареи. Разработана конструкция 40 кВт батареи на DCFC.



В результате проведенных работ было показано, что энергоустановки для прямого окисления угля на твердооксидных топливных элементах – DCFC могут быть реализованы с удельными характеристиками около 20 кВт·ч/л и КПД более 70% [2,3].

### Литература

- [1] Patent US PCT/US, 2005/017963, приоритет US 19.05.2004, LIQUID ANODE ELECTROCHEMICAL CELL, A.Lipilin, I. Balachov, L. Dubois, A. Sanjurjo, M. McKubre, S. Crouch-Baker, M. Hornbostel, F. Tanzella, Междун. публ. WO 2005/114770 A1, 01.12.2005
- [2] Final Report ERDC/CERL TR-07-32, 30-09-2007.
- [3] Iouri Balachov, Clean Energy Technologies: Growing Need for Multiphysics Modeling, COMSOL 2008 Conference, Boston, October 11, 2008.



# Применение новых технологий конверсии углеводородного топлива в авиационных энергетических установках на базе твердооксидных топливных элементов

**Л.С. Яновский<sup>1</sup>, А.В. Байков<sup>1</sup>, М.В. Цодиков<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова  
Москва, 111116, Авиамоторная ул. д.2, тел. +7(495)362-00-23*

<sup>2</sup>*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Москва, 119991, Ленинский  
проспект д.29, тел. +7(495)954-22-92*

Концепция создания «электрифицированного самолета» получила всеобщее признание как один из наиболее перспективных путей развития гражданской авиации. Но переход к полностью «электрифицированному самолету», требует создания более мощной и эффективной авиационной вспомогательной силовой установки (ВСУ). Ожидаемое улучшение характеристик авиационной ВСУ связывается с заменой традиционной газотурбинной ВСУ на ВСУ на базе топливных элементов (ТЭ), позволяющих получать электрическую энергию непосредственно из авиационного топлива [1,2]. В настоящее время не существует ТЭ, способных работать непосредственно на углеводородном топливе. Для генерации синтез-газа используются специальные химические процессы [3], в ходе которых обычно применяется дополнительная подача воды. В докладе изложены результаты экспериментальных исследований, показывающие, что применение новых нанокаталитических технологий делает возможной генерацию синтез-газа без применения воды или с ее минимальным расходом. Установлено, что в случае использования твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) становится возможным значительное сокращение размеров и массы батареи ТЭ и совмещение процессов генерации электрической энергии с процессами генерации синтез-газа в едином блоке. В докладе приведены оценки основных массогабаритных характеристик нескольких вариантов перспективной энергетической установки с ТОТЭ в сравнении с аналогичными характеристиками традиционной ВСУ для самолета типа В-787 (“Dreamliner”). Сравнение проведено как для случая использования в ВСУ основного авиационного топлива (керосина), так и специального топлива (спирта). В результате показано, что переход к энергетической установке с ТОТЭ может привести к снижению массы конструкции ВСУ, по сравнению с традиционной газотурбинной ВСУ, более чем в два раза.

## Литература

[1] Fuel Cell and Gas Turbine Integration / Marconi P // ISABE–2005 – 1119, 5 p.

[2] A Solid Oxide Fuel Cell on Hydrocarbon AutoThermal Decomposition Products for Advanced Aviation Power Unit / Yanovskiy L., Baykov A. // ISABE – 2009 – 1107.

[3] Экспериментальные исследования процесса частичного окисления углеводородных топлив / Байков А.В., Олесова Н.И., Меньщиков В.А., Лякишев Г.Г. // Сб. «Горение и взрыв» по материалам ежегодной научной конференции отдела горения и взрыва института химической физики им. акад. Н.Н. Семенова РАН – М.: ТОРУС ПРЕСС, 2010 г. с. 152 – 155.



# Твердооксидные тонкие пленки YSZ, полученные методом лазерной абляции мишени

В.В. Осипов, К.Е. Лукьяшин, А.С. Липилин, В.А. Шитов, И.Л. Дерягина

Институт электрофизики УрО РАН, 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 106  
mail: kostya@iep.uran.ru

Целью настоящей работы было формирование тонких плёнок твердого электролита на основе YSZ, который представляется перспективным материалом для использования его в высокотемпературных электрохимических устройствах. Возможности получения и электрические свойства тонкопленочного электролита YSZ уже были продемонстрированы в ряде работ. В работе [1] YSZ напылялся на кристаллические подложки MgO и было показано существенное повышение ионной проводимости на пленках с толщинами менее 60 нм. В работе [2] исследовалась более сложная гетероструктура, состоящая из чередующихся ~10 нм слоев YSZ и SrTiO<sub>3</sub>.

Мы напыляли на полированные кварцевые подложки (20x15x2 мм) методом лазерной абляции мишени тонкие пленки диоксида циркония (YSZ), стабилизированного иттрием (8,5 мол.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). В качестве источника лазерного излучения был выбран непрерывный Nd:YAG лазер мощностью 12 Вт. Напыление осуществляли в вакуумной камере при остаточном давлении  $2,25 \cdot 10^{-4}$  мбар и температуре подложки 600°C.

Фазовый состав полученных пленок исследовали на дифрактометре D8 Discover, поверхность пленок изучали с помощью оптического микроскопа OLYMPUS BX51 и атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver P47, толщины пленок измеряли на спектроскопическом рефлектометре SR300 фирмы Angstrom Sun Technologies Inc.

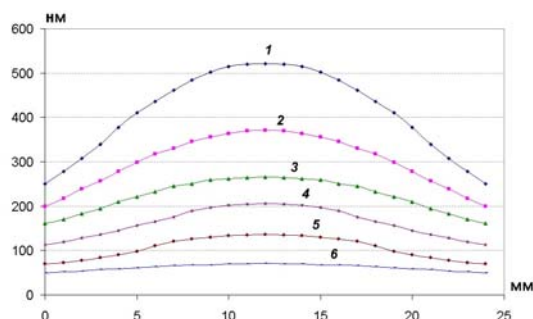


Рис. 3. Профили пленок, полученных в течение разного времени на расстоянии 14 мм между подложкой и мишенью: 1 – 10 мин, 2 – 9 мин, 3 – 8 мин, 4 – 6 мин, 5 – 5 мин, 6 – 3 мин.

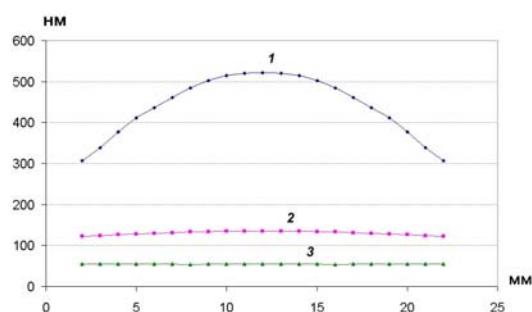


Рис. 4. Профили пленок, полученных на различных расстояниях между подложкой и мишенью в течение 10 мин: 1- 14 мм, 2 – 34 мм, 3 - 72 мм.

Приведенные на рис.1 профили толщин пленок отражают геометрию разлета паров материала мишени под воздействием лазерного излучения. Более равномерные по толщине пленки получали при увеличении расстояния между мишенью и подложкой, однако, при этом существенно снижалась скорость напыления (рис.2). При увеличении расстояния между мишенью и подложкой с 14 до 72 мм с начала напыления была получена равномерная пленка толщиной  $55 \pm 0,5$  нм (рис.4, кривая 3).

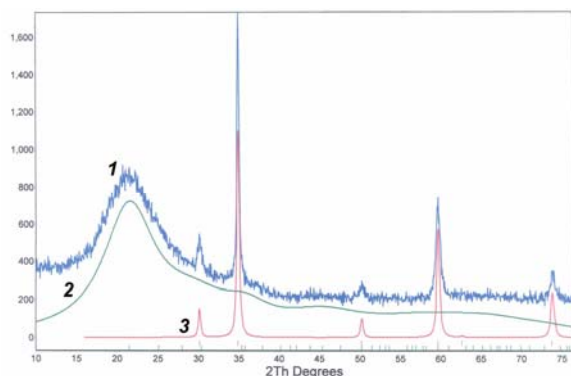


Рис.3. Дифрактограмма образца тонкой пленки на кварцевой подложке:  
1 –образец, 2 –кварц, 3 –диоксид циркония

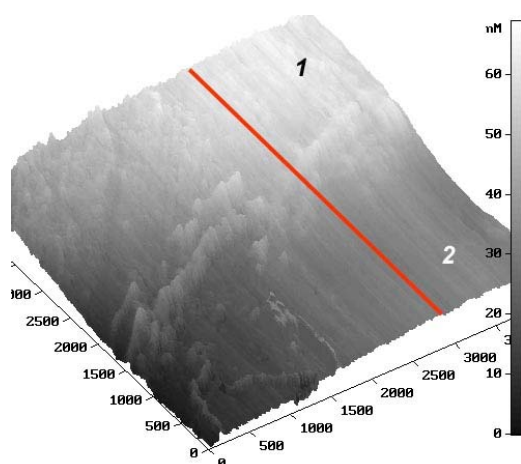


Рис.4. АСМ изображение поверхности пленки на границе раздела с подложкой:  
1 – пленка, 2 – подложка.

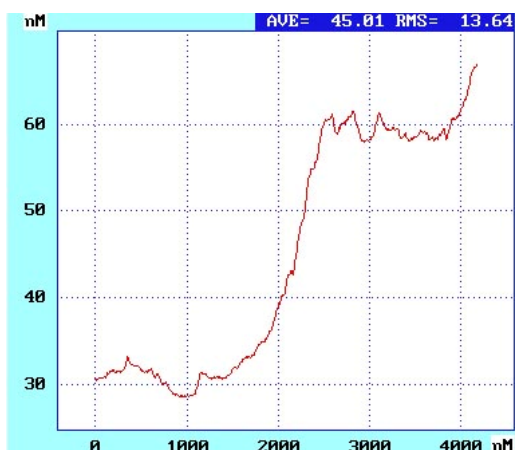


Рис.5. АСМ профиль сечения пленки (красная линия на рис. 4), толщина пленки 30 нм.

Рентгенофазовый анализ подтвердил, что полученные пленки представляют собой кубическую сингонию диоксида циркония с периодом решетки  $a=5,137(4)\text{\AA}$  (рис.3). Исследования на атомно-силовом микроскопе (АСМ) подтвердили высокую однородность пленок по толщине, повторяющих неровность поверхности подложки. На рис.4 представлено типичное АСМ изображение небольшого участка ( $4\times 4$  мкм) напыленной пленки на границе раздела с подложкой, а на рис.5 АСМ профиль сечения пленки толщиной 30 нм на отметке 3000 нм ОХ (красная линия на рис. 4).

Таким образом, методом лазерной абляции были получены на кварцевых подложках однородные плотные тонкие пленки твердого электролита YSZ того же состава, что и испаряемая мишень.

#### Литература

- [1] I. Kosacki, Christopher M. Rouleau, Paul F. Becher et al., «Nanoscale effects on the ionic conductivity in highly textured YSZ thin films», *Solid State Ionics* 176 (2005) 1319–1326.
- [2] J. Garcia-Barriocanal, A. Rivera-Calzada, M. Varela et al., «Colossal ionic conductivity at interfaces of epitaxial  $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$  heterostructures», *Science* 321, 678 (2008).

## Синтез керамик стабилизированного иттрием и скандием диоксида циркония: влияние предыстории нанопорошков

**В.Р. Хрустов, А.С. Липилин, А.В. Спирин, О.М. Саматов, А.М. Мурзакаев,  
В.В. Платонов**

*Институт Электрофизики УрО РАН, г.Екатеринбург, ул Амундсена, 106, 620016  
mail: khrustov@iep.uran.ru*

Значение керамик на основе диоксида циркония с ионной проводимостью трудно переоценить. Большинство работ посвящено керамикам с размером зерна в микронной области. Актуальным является исследование керамик с субмикронной структурой, так как есть основания полагать, что переход к таким керамикам позволит улучшить электропроводность данных материалов. Однако получение плотной керамики с субмикронной структурой является сложной технической задачей. Поэтому представляется актуальным изучение процессов получения керамики с субмикронной структурой на основе нанопорошков.

Настоящая работа посвящена исследованию спекания спрессованных до высокой плотности нанопорошков 9YSZ и 11ScSZ (твердые растворы 9 мол. %  $Y_2O_3$ , и 11 мол. %  $Sc_2O_3$ , соответственно, в  $ZrO_2$ ). Нанопорошки были получены методом лазерного испарения керамической мишени заданного состава. Использовались два типа лазеров: оптоволоконный непрерывного действия мощностью 1 кВт и  $CO_2$ -газовый – импульсно-периодического действия мощностью 0,65 кВт. Порошки слабо агрегированы, имеют сферическую форму частиц и характеризуются удельной поверхностью порядка 50–60 м<sup>2</sup>/г.

Магнитно-импульсное компактирование обеспечило относительную плотность прессовок 56–60%. Спекание проводили на воздухе при постоянной скорости нагрева до температуры 1500°C. Энергии активации спекания были рассчитаны по методу, предложенному Су и Линн-Джонсоном [1].

Обнаружены отличия в динамике усадки. Спекание прессовок нанопорошков одинакового химического состава, полученных с применением разных типов лазеров, характеризуется разными температурными диапазонами, скоростями усадки и энергиями активации спекания.

В докладе авторами обсуждается с привлечением данных просвечивающей и растровой микроскопии связь предыстории порошков и характеристик – формы, размера частиц, их распределения по размерам и характеристик прессовок с параметрами процесса спекания.

### **Литература**

[1] H. Su and D. Lynn Johnson "Master Sintering Curve: A Practical Approach to Sintering" *J. Am. Cer. Soc.*, v. 79, No 12, pp.3211 - 3217, (1996).

## Синтез оксидных нанопорошков импульсно-периодическим CO<sub>2</sub> лазером

**Осипов В.В., Платонов В.В., Лисенков В.В.**

*ИЭФ УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, д.106  
mail: platonov@ier.uran.ru*

В последнее время неуклонно растет интерес к созданию высокоплотных керамик твердых электролитов с малыми размерами кристаллитов [1] и оптических керамик с малой толщиной межзеренных границ [2]. Основой для создания таких керамик являются химически чистые нанопорошки сложных оксидов, которые должны состоять из слабоагломерированных частиц с узким распределением по размерам и малым средним размером (~10 нм). В [3] впервые было показано, что при испарении твердой мишени непрерывным 4 кВт CO<sub>2</sub>-лазером возможно получать нанопорошки из тугоплавкого ZrO<sub>2</sub> и сложных оксидов на его основе с производительностью до 100 г/час, а использование потока воздуха, в котором происходит конденсация паров мишени, позволяет получать слабоагломерированные наночастицы со средним размером  $d_{\text{ВЕТ}} \approx 60$  нм. Также было показано, что переход к импульсно-периодическому режиму излучения позволяет в два раза снизить средний размер частиц. Однако несовершенство лазера при работе в импульсно-периодическом режиме привело к многократному падению средней мощности излучения и производительности получения наночастиц. В этой связи исследование метода получения тугоплавких оксидных наночастиц с помощью специально сконструированного импульсно-периодического CO<sub>2</sub>-лазера является актуальной научной задачей.

В настоящей работе исследуется получение с помощью импульсно-периодического CO<sub>2</sub>-лазера нанопорошков твердых электролитов (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:ZrO<sub>2</sub> (YSZ), Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CeO<sub>2</sub> (CeGdO), Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:ZrO<sub>2</sub> (ScSZ)), а также нанопорошка Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, используемого для создания оптической керамики. Лазер имеет следующие характеристики: энергия излучения в импульсе до 1,3 Дж, длительность импульса 350 мкс, пиковая мощность в импульсе 11кВт. При частоте следования импульсов 500 Гц максимальная средняя мощность излучения равна 800 Вт. Как правило, испарение мишени производилось в воздухе атмосферного давления, который прокачивался над поверхностью мишени со скоростью 10–15 м/сек.

Полученные нанопорошки содержат в себе частицы трех видов. Весовая доля первой фракции, содержащей в себе сконденсированные из пара сферические или ограниченные частицы с размерами менее 40 нм, составляет 92÷97%. Остальные частицы являются выброшенными из лазерного кратера каплями жидкого расплава с размерами 0,2÷2 мкм и бесформенными осколками с размерами 1÷50 мкм. Последние образуются при частичном саморазрушении застывшего расплава в лазерном кратере, из-за неоднородного его остывания после окончания испарения мишени лазерным импульсом [4].

Обнаружено, что производительность получения наночастиц линейно увеличивается с ростом средней мощности лазерного излучения и зависит также от материала мишени. При средней мощности излучения 500 Вт производительность получения нанопорошка 8,5YSZ составила 20 г/час, а гораздо более легкоплавкого CeGdO – 70 г/час.

Согласно проведенным нами ранее исследованиям [4, 5], атмосферный воздух оказывает существенное влияние на динамику разлета лазерного факела, и образование наночастиц происходит в условиях вихревого перемешивания паров мишени с воздухом на расстоянии нескольких миллиметров от ее поверхности. Показательно, что найденные с помощью электронного просвечивающего микроскопа среднеарифметические размеры частиц из различных материалов (YSZ, CeGdO,

Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2,8</sub>O<sub>4</sub>) оказались очень близки и заключены в диапазоне 10÷16 нм. Не было выявлено также и существенного влияния энергии (0,2÷1,2 Дж) пиковой мощности (0,5÷2 МВт/см<sup>2</sup>) лазерного импульса на удельную поверхность нанопорошка YSZ, которая оказалась равной 63±3 м<sup>2</sup>/г.

Существенно влиять на удельную поверхность нанопорошков, т.е. размеры частиц, оказалось возможным путем варьирования сорта и давления буферного газа в испарительной камере. Увеличение абсолютного давления аргона в испарительной камере с 1,5 бар до 2,5 бар привело к снижению удельной поверхности нанопорошков 1%Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с 41 м<sup>2</sup>/г до 28 м<sup>2</sup>/г. Замена аргона на гелий давлением 1,5÷3 бар привела к существенному увеличению удельной поверхности этого нанопорошка, которая заключалась в диапазоне 73 м<sup>2</sup>/г÷42 м<sup>2</sup>/г, соответственно. При снижении давления смеси гелия с воздухом ниже атмосферного (0,25 бар) удалось получить нанопорошок 11%molSc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:ZrO<sub>2</sub> с удельной поверхностью 112 м<sup>2</sup>/г, что намного больше, чем в воздухе атмосферного давления (48 м<sup>2</sup>/г). Причиной этих явлений является увеличение с ростом давления гидродинамического сопротивления газа при распространении лазерного факела, что приводит к уменьшению объема факела и росту концентрации пара в нем. Замена аргона или воздуха более легким и теплопроводным гелием также приводит к увеличению объема факела и к более быстрому остыванию пара в нем.

Большим достоинством лазерного метода получения наночастиц является простота получения нанопорошков сложных оксидов путем испарения мишени соответствующего состава. Однако полученные с помощью СО<sub>2</sub>-лазера нанопорошки YSZ, CeGdO и 1% Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> всегда обогащены более легкокипящими компонентами (соответственно Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), по сравнению с составом мишеней. Это происходит вследствие того, что оксиды, том числе и сложные оксиды, под действием лазерного излучения с длиной волны 10,6 мкм испаряются в виде простых радикалов, как и в случае обычного термического испарения. В частности, с помощью спектрального анализа в спектре собственного свечения лазерной плазмы, возникающей при испарении мишени из YSZ, были найдены эмиссионные линии YO и ZrO, а в спектре плазмы от мишени из Nd:YAG – линии YO, AlO и NdO. Теоретически было показано, что разница в температурах и энергиях кипения компонент сложных по составу мишеней усугубляется вытеснением жидкого расплава из лазерного кратера давлением пара в лазерном факеле. Для получения нанопорошков сложных оксидов с заданным содержанием компонент изменение химического состава в процессе испарения мишеней можно в значительной степени скомпенсировать соответствующим подбором начального состава мишеней.

## Литература

- [1] В.В. Иванов, В.Р. Хрустов, С.Н. Паранин, А.И. Медведев, А.К. Штольц, О.Ф. Иванова, А.А. Ноздрин «Нанокерамика стабилизированного оксида циркония, полученная магнито-импульсным прессованием наноразмерных порошков», *Физика и химия стекла*, Т. 31, № 4, с.625-634, (2005).
- [2] Jianren Lu, Junhua Lu, Tomoyo Murai, Kazunori Takaichi, Tomohiro Uematsu, Ken-ichi Ueda, Hideki Yagi, Takagimi Yanagitani, Alexander A. Kaminkii «Nd<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic laser» *Japanese Journal of Applied Physics*, V.40, pp.L1277-1279, (2001).
- [3] E. Muller, Ch. Oestreich, U. Popp, G. Michel, G. Staupendahl, K.-H. Henneberg «Characterisation of nanocrystalline ceramic oxide powders preparation by laser evaporation», 4<sup>th</sup> Euro Ceram. Conf. Ed. Galassi C. Italy: Proc., V.1, pp.219-224, (1995).
- [4] В.В. Осипов, В.В. Лисенков, В.В. Платонов. «Динамика лазерного факела в процессе синтеза наночастиц», *Квантовая электроника*, Т.39, № 6, сс.541-546, (2009).
- [5] V.V. Osipov, V.I. Solomonov, V.V. Platonov, O.A. Snigireva, V.V. Lisenkov, M.G. Ivanov «Dynamics and Spectroscopy of the laser plume from solid targets», *Laser Physics*, Vol.16, №1, pp.134-145, (2006).

# Механосинтез, структура и проводимость наноструктурированной керамики $Zr_{0.86}Sc_{0.12}Y_{0.02}O_{1.93}$

**В.В.Зырянов, Н.Ф.Уваров, А.С.Улихин**

*ИХТТuM CO РАН, 630128, Новосибирск, ул.Кутателадзе д.18  
mail: vladinetta@academ.org*

Стабилизированная скандием циркониевая керамика является лучшим кандидатом в твердые электролиты для ТОТЭ с пониженной температурой работы  $\sim 1000$  К. Однако, материалы на основе SSZ демонстрируют недостаточно стабильные проводящие и механические свойства, деградируют со временем. В литературе такое поведение связывают с фазовыми переходами при охлаждении, которые приводят к напряжениям в керамике. На рынке несколько компаний предлагают керамические нанопорошки состава  $Zr_{0.89}Sc_{0.1}Ce_{0.01}O_{1.95}$ , при котором предполагается фазовая стабильность. Однако, изучение структурных данных на порошках полнопрофильным анализом по Ритвельду и Рамановской спектроскопией, показали, что дифракционные данные для этого состава лучше описываются в рамках ромбоэдрической структуры при комнатной температуре [1]. Более того, все свойства, включая проводимость, сильно зависят от чистоты, предыстории и метода получения порошков. В наших работах использовался относительно дешевый механохимический синтез нанопорошков твердых растворов на основе технического диоксида циркония [2]. В результате на множестве наноструктурированных керамик, близких по составу к предлагаемым на рынке, были обнаружены необычные проводящие свойства: повышенная на 3 порядка проводимость в области низких температур  $\sim 600$  К, и пониженная в 4–5 раз при операционной температуре 1000 К, чем в лучшей керамике из порошков японской корпорации DKKK, спеченной в одинаковых условиях. Энергии активации зернограничной и объемной проводимости в наноструктурированных керамиках были практически одинаковы, в то время как в обычных керамиках их отношение около 2. Целью нашей работы было понять причины сверхвысокой низкотемпературной проводимости и поднять проводящие свойства в области рабочих температур для создания конкурентоспособной технологии. Для этого была существенно улучшена технология получения нанопорошков: на стадии приготовления механической активацией нанопрекурсора из технического  $ZrO_2$ , при помоле была введена помольная добавка и осуществлена дополнительная очистка щелочным и кислотным выщелачиванием, в т.ч. от микропримесей  $SiO_2$ , который является сильнейшим ингибитором проводящих свойств. Полученные керамические нанопорошки были белого цвета, т.е. не содержали окрашивающих оксидов, несмотря на обработку в стальной среде и абразивные свойства диоксида циркония. С учетом повышенной неоднородности механохимических порошков, легирование диоксида циркония было увеличено для получения более стабилизированной кубической модификации. Газоплотная керамика с плотностью  $\sim 5.5$  г/см<sup>3</sup> и высокой механической прочностью была получена 1 мин спеканием уже при  $T=1613$  К. Отжиг 2-3 часа при низкой температуре 1573 К уменьшал наноструктурирование и повышал проводимость. В лучших керамиках проводящие свойства при 1000 К были повышены в 2 раза, т.е. вплотную приближались к проводимости керамики из порошков от DKKK. Для структурных исследований были получены дифракционные данные при разных температурах, вплоть до рабочей температуры этого твердого электролита. Результаты полнопрофильного анализа показаны в Таблице. При всех температурах описание дифракционных данных было лучше в модели ромбоэдрической решетки  $Zr_{0.86}Sc_{0.12}Y_{0.02}O_{1.93}$ , а не кубической. Отчасти это может быть вызвано большим числом параметров в модели ромбоэдрической решетки. По-видимому, существует равновесие между двумя близкими структурами,

которое зависит от  $T$  и сдвигается локально в пользу той или иной структуры из-за вариации состава или конфигурации зерна. В пользу этого говорит отсутствие или очень слабые по интенсивности спектры КР [3]. При  $T=973$  К кубическая структура превалирует, о чем косвенно свидетельствует излом на кривых изменения структурных параметров, рис. 1.

Таблица. Изменение параметров полнопрофильного анализа дифракционных данных для  $Zr_{0.86}Sc_{0.12}Y_{0.02}O_{1.93}$  в рамках модели кубической и ромбоэдрической ячейки.

T, K	295		673		773		873		973	
	Cub	Rh	Cub	Rh	Cub	Rh	Cub	Rh	Cub	Rh
$R_p$	6.48	6.11	6.75	6.40	6.94	6.38	7.54	6.99	8.80	8.12
$R_{wp}$	8.75	8.26	8.90	8.61	9.01	8.33	9.80	9.22	11.91	11.05
$D$ , нм	159	149	163	297	181	183	261	190	115	206
$\varepsilon$ , $\cdot 10^4$	26	25	22	23	20	20	19	18	10.5	13

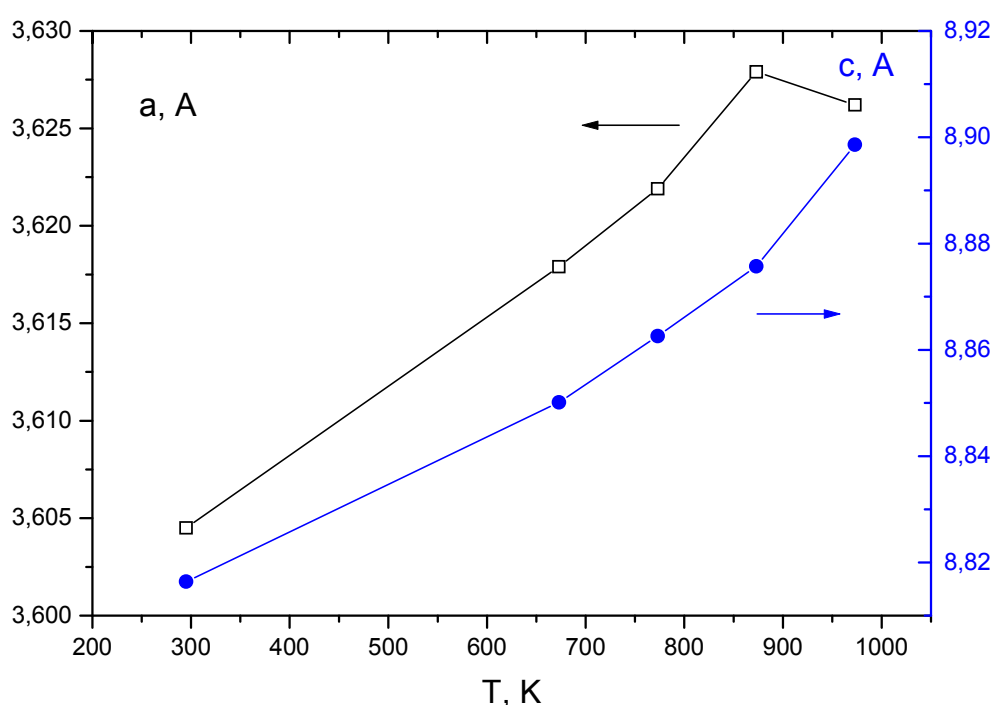


Рис. 1. Изменение с температурой параметров в модели ромбоэдрической ячейки

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 09-03-364, и СО РАН, Интеграционный проект 57.

### Литература

- [1] V.V. Zyryanov, N.F. Uvarov, V.A. Sadykov, A.S. Ulihin, V.G. Kostrovskii, V.P. Ivanov, A.T. Titov, K.S. Paichadze, "Mechanochemical synthesis and conducting properties of nanostructured rhombohedral scandia stabilized zirconia ceramics", *J. Alloys and Comp.*, 483, 1-2, 535-539 (2009).
- [2] V.V. Zyryanov, N.F. Uvarov, V.A. Sadykov. "Mechanochemical synthesis of solid solutions based on  $ZrO_2$  and their electrical conductivity", *Glass Phys. Chem.* 33 (4) 394-401 (2007).
- [3] В.В.Зырянов, Н.Ф.Уваров, А.С.Улихин, В.Г.Костровский, Б.Б.Бохонов, В.П.Иванов, В.А.Садыков, А.Т.Титов, К.С.Пайчадзе, "Проводимость наноструктурированных керамик, полученных из механохимических порошков  $Zr_{0.88}Sa_{0.1}Ce_{0.01}Y_{0.01}O_{1.955}$ ." *Неорган. Материалы*, 45 (1) 94-101 (2009).

# Старение твердых оксидных электролитов на основе диоксида циркония и диоксида церия

**С.И Сомов, А.С. Калякин, Е.С. Сомова, Е.Ю. Пикалова**

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620219, Екатеринбург,  
ул.Академическая д. 20  
mail: somov@ihte.uran.ru*

Для всех твердых оксидных электролитов наблюдается эффект уменьшения ионной проводимости от времени выдержки, получивший название “старение твердого электролита”. Проведенные ранее исследования показали [1-3], что это явление зависит от многих факторов, и обусловлено одновременно несколькими процессами, протекающими в керамических ион-проводящих материалах. В случае керамики на основе стабилизированного диоксида циркония процессы деградации определяются не только химическим и фазовым составами материала, но зависят от режимов обжига и всего многообразия факторов, сопутствующих приготовлению конкретных образцов. Это обстоятельство ставит нас перед необходимостью проводить исследования кинетики старения образцов твердых электролитов конкретного происхождения в условиях близких к тем, при которых они будут эксплуатироваться в электрохимических устройствах.

Нами проведены исследования временной зависимости ионной проводимости образцов твердых электролитов на основе допированного оксида церия и на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. Для большинства образцов старение проводили при температуре 650°C. Кроме того, при температуре 900°C изучали старение образцов из диоксида циркония с добавкой 8 мольных процентов оксида иттрия, изготовленных на Чепецком механическом заводе (ЧМЗ). Причем, было проведено сравнительное изучение старения как образцов, непосредственно изготовленных на ЧМЗ, так и аналогичных образцов, но после обжига в вакуумной печи при температуре 2000°C, с последующим окислительным обжигом при 1500°C в течение 1 часа. После обжига в вакуумной печи удельное сопротивление твердого электролита уменьшилось на 8,6%. При температуре выдержки 900°C наблюдалось увеличение удельного сопротивления образцов из стабилизированного диоксида циркония с выходом этих величин на постоянные значения после 500 часов. При этом сопротивление необожженных образцов выросло на 16%, а сопротивление обожженных образцов увеличилось лишь на 13%. После завершения старения сопротивление образцов, обожженных в вакууме, стало на 11% меньше сопротивления образцов, изготовленных на ЧМЗ. При температуре 650°C для образцов из стабилизированного диоксида циркония наблюдаются гораздо более медленные изменения электропроводности. Так, за 2300 часов выдержки сопротивление образца, изготовленного на ЧМЗ и обожженного в вакуумной печи, изменилось лишь на 6%. В этих условиях гораздо более высокие скорости старения продемонстрировали твердые электролиты на основе допированного оксида церия.

## Литература

- [1] М.В. Перфильев, М.В. Иноземцев, А.Н. Власов «Кинетика старения твердых окисных электролитов при разных температурах», *ЭЛЕКТРОХИМИЯ*, Т. 18, № 4, 1230 – 1236 (1982).
- [2] А.Н. Власов, М.В. Иноземцев «Кинетика старения метастабильных твердых на основе диоксида циркония», *ЭЛЕКТРОХИМИЯ*, Т. 21, № 6, 764 – 1236 (1982).
- [3] В.И. Страхов, Е.А. Павлова «О термическом старении материалов из диоксида циркония», *Огнеупоры и техническая керамика*, № 1, 12 – 17 (2008).



## Уплотнение нанопорошка для топливного элемента.

**Г.Ш. Болтачев, Н.Б. Волков, А.С. Липилин**  
*ИЭФ Уро РАН, 620016, Екатеринбург, ул.Амундсена д.106*  
*mail: grey@iep.uran.ru*

В последнее время появились серьезные аргументы в пользу использования в топливных элементах наноструктурированных керамических материалов [1,2]. При этом, в частности, может быть достигнута высокая ионная проводимость керамики на основе иттрий стабилизированного диоксида циркония, миниатюризация общей конструкции элемента, увеличение срока службы и т.д.

Одним из основных этапов изготовления нанокерамики в процессах порошковой металлургии является компактирование наноразмерных порошков [3,4]. Сохранение наноструктуры при последующем спекании требует изготовления прессовок с высокой плотностью. В то же время, из экспериментов известно, что нанопорошки прессуются значительно труднее, чем порошки из более крупных частиц [5,6]. Низкую прессуемость связывают с относительно высокой силой адгезионного сцепления отдельных частиц, что приводит к образованию прочных агрегатов. В качестве возможных причин размерного эффекта в процессах прессования называют ван-дер-ваальсовы силы притяжения [6]. В связи с этим, нами было проведено моделирование процессов компактирования нанопорошка методом гранулярной динамики.

Численные эксперименты поставлены в 2D-геометрии; частицы – сферической формы, одинакового размера, и способны совершать только поступательное движение (без вращений). Взаимодействие частиц включало упругое отталкивание, трение и дисперсионные силы притяжения. Модельная ячейка имела форму прямоугольника с размером нижнего основания равным 20 диаметрам частицы. Проведенные нами предварительные тестовые расчеты показали, что при такой ширине влияние размера модельной ячейки на свойства двумерной засыпки сферических частиц пренебрежимо мало. Для формирования исходной укладки у основания ячейки генерировался слой подвижных частиц, совершающих броуновские движения. В момент контакта с основанием ячейки или с одной из уже уложенных ранее частиц, движущаяся частица мгновенно прилипает и становится частью укладки. При выбывании частиц из броуновского слоя их количество тут же восполняется. Процесс формирования засыпки прекращается, как только количество уложенных частиц достигает требуемого значения (у нас было 2400). Частицы сформированной укладки образуют хаотичную цепочечную структуру. Среднее координационное число в точности равно двум. Чтобы исключить влияние краевых эффектов снизу и сверху, для дальнейшего анализа вырезалась средняя часть укладки, содержащая 500 частиц. После этого начинался процесс уплотнения. Сжатие модельной ячейки осуществляли одновременным уменьшением высоты ячейки на величину  $0.1d$  ( $d$  – диаметр частиц) и пропорциональным перемасштабированием высот всех частиц. После каждого сжатия определялось новое равновесное положение частиц. Данная процедура соответствует одноосному прессованию порошка в квазистатических условиях [3, 6]. Для численной реализации такого процесса наиболее эффективно использование безынерционных алгоритмов: при известных силах вычислялись очередные смещения частиц, которые полагались пропорциональными действующим силам.

Проведенное моделирование показало, что с ростом уплотнения возрастает связность структуры, повышается среднее координационное число. В то же время, структура мелкодисперсного порошка даже при значительных давлениях остается нерегулярной, с большим количеством пор, размер которых может существенно превосходить размер структурных элементов (частиц порошка). В результате усреднения по большому количеству независимых расчетов построены кривые

уплотнения (в координатах "давление – плотность") для систем с размером частиц от 10 до 100 нм, и для системы частиц без дисперсионных сил притяжения. Полученные расчетные кривые отчетливо демонстрируют размерный эффект в процессах прессования нанопорошков: чем меньше размер частиц, тем большие давления необходимо прикладывать для достижения заданной плотности. Наиболее заметные различия в относительных величинах осевого давления возникают в области невысоких плотностей, порядка 50–60 % от максимальной. В частности, для достижения плотности в 55 % при прессовании порошка с размером частиц 10 нм, требуются на порядок более высокие давления, чем при прессовании микроразмерного порошка, в котором дисперсионные силы притяжения пренебрежимо малы.

Для численных оценок использованы параметры: модуль Юнга и коэффициент Пуассона частиц –  $E=382$  ГПа и  $\sigma_p=0.25$ ; параметры межмолекулярного потенциала притяжения –  $d_0=0.4$  нм,  $\varepsilon=100k_B$ , коэффициент трения  $\mu=1.0$ . В абсолютных единицах максимальные различия в осевых давлениях исследованных систем реализуются при плотностях порядка 70–80%, и достигают нескольких сотен МПа. Для сравнения можно заметить, что максимальная сила дисперсионного притяжения (для частиц диаметром 10 нм) соответствует давлению их прижатия всего около 24 МПа. Это позволяет утверждать, что влияние дисперсионных сил притяжения выходит далеко за рамки их собственных амплитуд.

Таким образом, в результате проведенного исследования впервые промоделирован размерный эффект в процессах квазистатического уплотнения наноразмерных порошков. Выполненные расчеты показали, что дисперсионные межчастичные силы притяжения приводят к заметному ухудшению прессуемости мелкодисперсных порошков по сравнению с более крупнодисперсными порошками. Следовательно, изучение и описание размерного эффекта в процессах прессования нанопорошков может строиться в рамках метода гранулярной динамики на основе учета сил дисперсионного притяжения.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 08-03-00487, 09-08-00198) и Программы президиума РАН "Фундаментальные проблемы нелинейной динамики".

## Литература

- [1] Igor Kosacki, Christopher M. Rouleau, Paul F. Becher, James Bentley, Douglas H. Lowndes "Nanoscale effects on the ionic conductivity in highly textured YSZ thin films" *Solid State Ionics*, vol. 176, 1319-1326, (2005).
- [2] Victor Ivanov, Sergey Shkerin, Alexey Rempel, Vladimir Khrustov, Alexander Lipilin and Alexey Nikonov "The Grain Size Effect on the Ytria Stabilized Zirconia Grain Boundary Conductivity" *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 10, doi:10.1166/jnn.2010.2836 (2010).
- [3] Г.Ш. Болтачев, Н.Б. Волков, С.В. Добров, В.В. Иванов, А.А. Ноздрин, С.Н. Паранин "Моделирование радиального магнитно-импульсного уплотнения гранулярной среды в квазистатическом приближении" *ЖТФ*, 77 (10) 58-67 (2007).
- [4] Г.Ш. Болтачев, Н.Б. Волков, В.В. Иванов, С.Н. Паранин "Инерционные эффекты в процессах импульсного радиального прессования наноразмерных порошков" *Перспективные материалы*, N5, 5-13 (2008).
- [5] В.П. Филоненко, Л.Г. Хвостанцев, Р.Х. Баграмов, Л.И. Трусов, В.И. Новиков "Компактирование порошков вольфрама различной дисперсности гидростатическим давлением до 5 ГПа" *Порошковая металлургия*, N4, 16-20 (1992).
- [6] R. Vassen, D. Stöver "Compaction mechanisms of ultrafine SiC powders" *Powder Technology*, vol. 72, 223-226 (1992).

## Деградация ТОТЭ, обусловленная старением твердого электролита

**А.В. Спириц, А.В. Никонов, А.С. Липилин, С.Н. Паранин, В.Р. Хрустов**

*Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург*

Снижение внутреннего сопротивления ТОТЭ и обеспечение стабильности его характеристик в течение длительной эксплуатации является актуальной задачей. Для разработчиков энергосистем на ТОТЭ проектом SECA (США) их деградация установлена менее 1% за 1 тыс. часов [1].

В докладе рассмотрено влияние на деградацию ТОТЭ старения твердого электролита (уменьшения проводимости во времени). Анализ проведен на основе исследований характеристик фрагментов трубчатых ТОТЭ на несущем тонкостенном электролите 8,5YSZ с тонкослойными анодом из Ni-YSZ и катодом LSM, а также независимых исследований старения материалов твердого электролита в течение ~3000 часов на образцах, изготовленных импульсным прессованием нанопорошков. Использовали нанопорошки, полученные методом лазерной абляции. Трубчатые ТЭ были изготовлены радиальным импульсным прессованием пленок из нанопорошков компонентов и последующим совместным спеканием [2]. Температура спекания в обоих случаях не превышала 1300°C. Принципиально, единичный ТЭ состоит из твердого электролита и электродов (рис. 1). При протекании в цепи ТЭ тока на нем падает величина напряжения  $\Delta U$ , обусловленная омическим последовательным сопротивлением ТЭ  $R_s$  и перенапряжением (поляризацией) на электродах, катоде и аноде,  $(\eta_k + \eta_a)$ . Таким образом, потери напряжения на элементе составляют  $\Delta U = I \cdot R_s + (\eta_k + \eta_a)$ . Для оценки влияния старения твердого электролита на деградацию ТОТЭ необходимо иметь представление об его вкладе в полное сопротивление ТЭ. Анализ спектра импеданса (рис. 2.), измеренного для электрохимической ячейки на тонкослойном электролите 8,5YSZ (140 мкм), позволяет это сделать. Видно, что в диапазоне рабочих температур, 800-900°C, для трубчатых ТОТЭ с несущим тонкослойным электролитом вклад электролита в полное сопротивление ТЭ в среднем составляет ~50%.

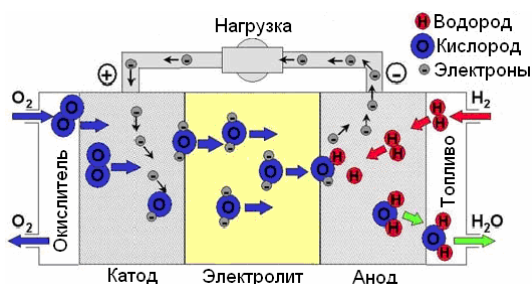


Рис. 1. Схема ТОТЭ.

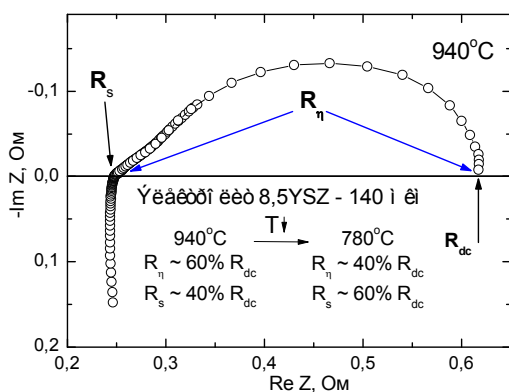


Рис. 2. Спектр импеданса ТЭ на тонкослойном, 140 мкм, электролите 8.5YSZ при 940°C.

На рис. 3 приведены результаты длительных (1800 часов) испытаний электрохимической ячейки в режиме водород-воздушного топливного элемента при 900°C. Ячейка была изготовлена на фрагменте трубчатой структуры

LSM (20 мкм)/YSZ (180 мкм)/Ni-YSZ (20 мкм), полученной совместным прессованием и спеканием. Характеристики снимали в потенциостатическом режиме с использованием электронной нагрузки (поддерживали напряжение на ячейке – 0,7 В). В анодной полости использовали увлажненный водород, разбавленный буферным газом, аргоном или азотом. В катодной – поочередно меняли чистый кислород и воздух. Из диаграммы видно, что генерируемый ток за первую тысячу часов уменьшился в 1,23 раза, с 0,69 до 0,56 А/см<sup>2</sup> и уже наблюдается выход к насыщению. При этом полное сопротивление элемента

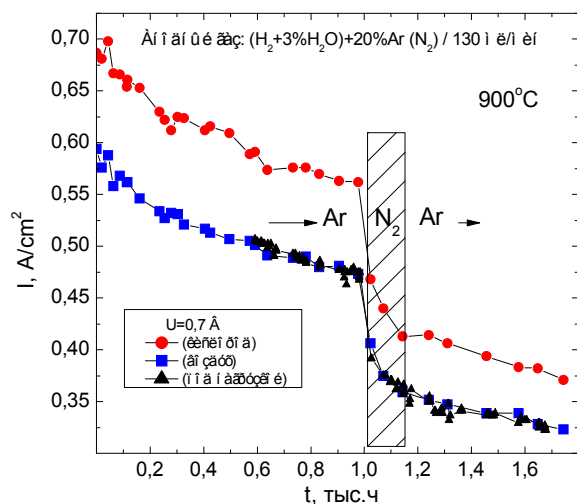


Рис. 3. Дegradaция электрохимической ячейки на фрагменте трубчатого ТОТЭ при 900°C.

в ячейке 8,5YSZ за 1 тыс. ч составляет  $\sim 0,1$ . Таким образом, принимая в выражении (1)  $k$  равным 1 и, предполагая поляризационное сопротивление постоянным, деградация полного сопротивления  $R_t$  составила бы  $\sim 5\%$ , что составляет пятую часть от общей деградации.

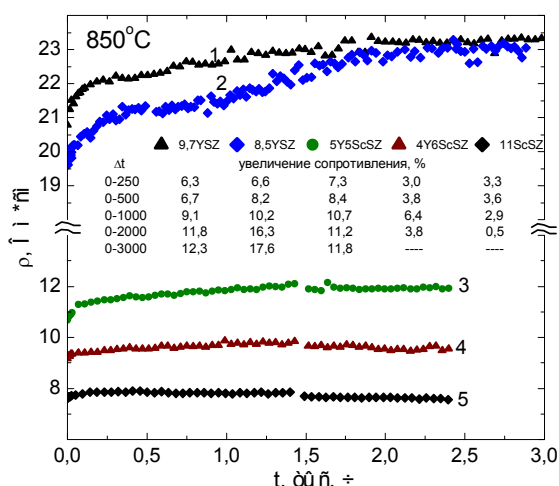


Рис. 4. Кинетика старения твердых электролитов на основе  $ZrO_2$  при 850°C в воздухе.

Ag.

Таким образом, при проведении длительных испытаний, по крайней мере, более 50-80 тыс. часов и обеспечении стабильности температуры, состава газов и т.д., можно утверждать, что уже сейчас деградация ТОТЭ с тонким несущим электролитом менее 1%/тыс. ч вполне достижима. При этом начальное, быстрое установление равновесия всей системы происходит за первые 1-1,5 тыс.ч. Деградация может быть снижена благодаря применению более стабильных наноструктурных электролитов (рис. 4, кр. 3-5), вклад которых в полное сопротивление будет существенно ниже. Отметим, что деградация  $\sim 0,3\%/1000$  ч при времени испытаний  $\sim 100$  тыс.ч приводит к снижению характеристик ТОТЭ с тонкопленочным электролитом (30  $\mu m$ , Siemens) примерно на 30%.

Работа выполнена при частичном финансировании РФФИ, проект № 08-03-00487.

## Литература

[1] <http://www.acumentrics.com/why-seca-program-participation.htm>

[2] В.В. Иванов, А.С. Липилин, Ал.А. Ремпель и др. Альтернативная энергетика и экология, №2 (46), 2007, с. 75-88.

изменилось на 23%. Полное сопротивление элемента есть  $R_t=R_s+R_\eta$  и его относительное изменение можно представить как:

$$\frac{\Delta R_t}{R_{to}} = \frac{1}{(1+k)} (k_s + k_\eta \cdot k) \quad (1),$$

где  $k$  – есть отношение  $R_\eta/R_s$  (1...1,5),  $k_s$  и  $k_\eta$  – относительное изменение сопротивлений электролита и поляризационного, соответственно. На рис. 4 представлена кинетика старения традиционно используемых твердых электролитов 9,7YSZ (1) и 8,5YSZ (2) при 850°C на воздухе в течение 3000 часов. Видно, что величина  $k_s$  для используемого

с реально измеренными свидетельствует о том, что деградация ТОТЭ является более сложным процессом и зависит от условий. Например, старение электролита, омываемого с одной стороны окислительной, а с другой восстановительной средой будет большим. Кроме того, поляризация электродов также зависит от состава газовой среды. Например, в процессе испытаний (рис.4) замена Ag на  $N_2$  привела к существенному ухудшению характеристик. Скачкообразное изменение связано с изменением активности электродов, которая не восстановилась при возврате на

# Электрофизические свойства перспективных катодных материалов $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ (Ln=Sm, Nd)

**Журавлева Т.А.**

*ИБТЭ УрО РАН 620219, Екатеринбург, Свердловская обл., ул. С. Ковалевской д. 22  
mail: zhuravlik@inbox.ru*

Огромный интерес, проявляемый исследователями к слоистым оксидам с общей формулой  $\text{LnBaMe}_2\text{O}_{5+\delta}$  (Ln – редкоземельный элемент, Me – 3d-металл), вызван уникальным сочетанием их электрофизических и магнитных свойств. Эти составы обладают достаточно высокой термоэдс и высокой подвижностью ионов кислорода в решетке, поэтому могут применяться в качестве мембран в устройствах для сепарации газов и в газовых сенсорах и в качестве катодных материалов в твердооксидных топливных элементах с электролитами на основе оксида церия и оксида циркония, церата бария, галлата лантана-стронция [1]. Широкую область применения кобальтитов  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  связывают, главным образом, с тем, что эти материалы обладают двухмерной структурой, где кобальт может находиться в разных спиновых состояниях. В зависимости от соотношения энергии расщепления слоев и энергии межатомного обмена катионы кобальта  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Co}^{4+}$  могут существовать в низкоспиновом, среднеспиновом или высокоспиновом состоянии. При низкой температуре энергетически более предпочтительны низкоспиновые и среднеспиновые состояния, в то время как увеличение температуры может сопровождаться переходом в более высокие спиновые состояния [2].

В последние годы также активно исследуются смешанные системы  $\text{LnBaMe}^{\text{B}}\text{Me}^{\text{A}}\text{O}_{5+\delta}$ , где позицию B на равных занимают разные 3d-металлы (Me', Me''=Mn, Fe, Co, Ni, Cu) [3]. К таким системам относятся слоистые перовскитные феррокупраты, купрокобальтиты, феррокобальтиты и кобальтитоманганиты редкоземельного элемента и бария, где в качестве редкоземельного элемента обычно используются La, Pr, Sm, Nd, Gd и Y. Влияние соотношения разных переходных элементов на свойства системы также представляет интерес для исследования. Поэтому в данной работе рассмотрены электрофизические и механотермические свойства кобальтикупратов  $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$  (Ln=Sm, Nd;  $x=0, 0.1 \dots 1$ )

Образцы состава  $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$  (Ln=Sm, Nd;  $x=0, 0.1 \dots 1$ ) были приготовлены по стандартной методике твердофазного синтеза. Однофазность образцов была подтверждена результатами рентгенофазового анализа. Согласно данным РФА, орторомбическая структура кубической решетки кобальтитов переходит в тетрагональную при введении даже небольшого количества меди. Объем элементарной ячейки увеличивается с увеличением количества допанта для образцов, содержащих Nd более заметно, чем для кобальтитов самария. Термический коэффициент линейного расширения материалов был оценен в интервалах температур 20-900°C и 450-900°C. Введение добавки оксида меди приводит к снижению ТКЛР кобальтитов на всем интервале температур с  $21,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  до  $15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для системы  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ . Для системы  $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$  ТКЛР снижается с  $19,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для  $x=0$  до  $16,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  при  $x=1$ .

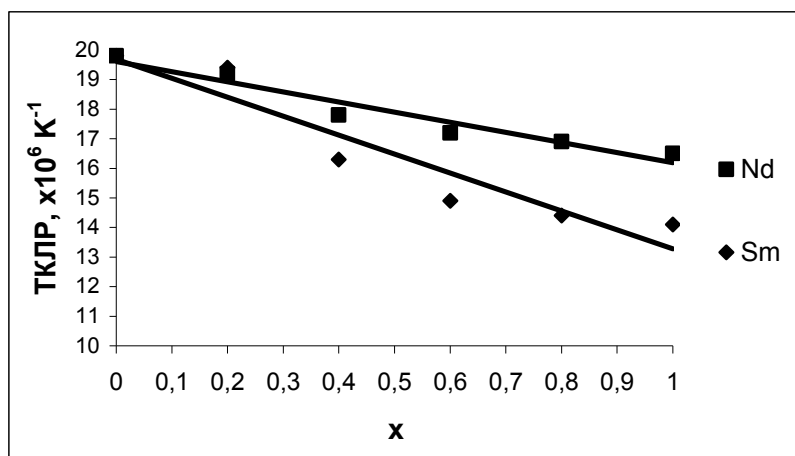


Рис. 1. ТКЛР  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$  и  $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$  в температурном интервале 20-900°C

Электропроводность образцов измеряли на воздухе четырехзондовым методом в интервале температур 500-900°C. Допирование медью снижает общую электропроводность кобальтитов, при этом наблюдается переход от металлического типа проводимости (снижение электропроводности с увеличением температуры) к полупроводниковому при  $x \geq 0,8$ . Эти результаты согласуются с литературными данными, где кобальтитокупраты с мольным соотношением меди и кобальта 1:1 определяются как полупроводники p-типа [2].

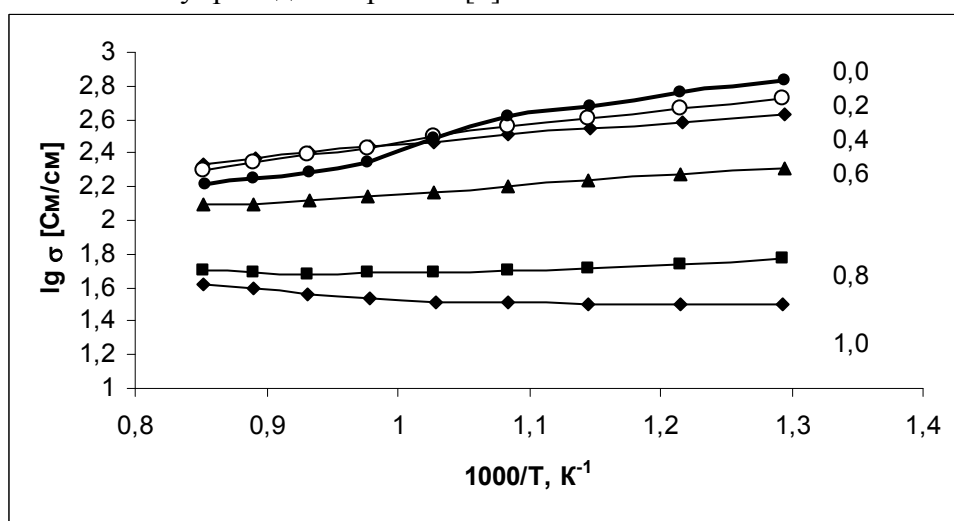


Рис.2. Температурная зависимость электропроводности системы  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, проект № 09-03-00181

### Литература

- [1] Lankhorst M.H.R., Bouwmeester H.J.M. // J. of Electrochemical Society, 1997, №144, p. 1261.
- [2] Klyndyuk A.I., Chizova E.A. // Physics of the Solid State, 2009, №4, p. 657-661.
- [3] Klyndyuk A.I. // Physics of the Solid State, 2009, №2, p. 270.

# Sr<sub>0.5</sub>(Sm,Gd)<sub>0.5</sub>Co<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> – novel cathode materials for solid oxide fuel cells

**O. Drozhzhin<sup>1\*</sup>, S. Istomin<sup>1</sup>, E. Antipov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Moscow State University, Russian Federation.  
mail: rapuque@gmail.com

Complex cobalt oxides with perovskite-like structure are often considered as materials for the cathodes of Solid Oxide Fuel Cells (SOFC). The main disadvantage of cobalt-contained perovskites is their high thermal expansion coefficient (TEC): 20-25 ppm\*K<sup>-1</sup>. Sr<sub>0.5</sub>Sm<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub> and Sr<sub>0.5</sub>Gd<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub> were found previously to exhibit high electrical and oxygen-ion conductivity [1]. The purpose of this work was to study the crystal structure, thermal expansion behavior, high-temperature transport properties and electrochemical characteristics of Sr<sub>0.5</sub>(Sm,Gd)<sub>0.5</sub>Co<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>, with different Co/Mn ratio.

Powder samples of Sr<sub>0.5</sub>(Sm,Gd)<sub>0.5</sub>Co<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>, x=0.25, 0.5 and 0.75, were obtained using citrate and polyacrilamide routes. Its' crystal structure was determined using X-ray analysis; it corresponds to GdFeO<sub>3</sub> type: a ≈ √2·a<sub>per</sub>, b ≈ 2·a<sub>per</sub>, c ≈ √2·a<sub>per</sub>. We found that electrical conductivity and TEC of the oxides Sr<sub>0.5</sub>Sm<sub>0.5</sub>Co<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>, 0.25 ≤ x ≤ 0.75 in air decreases with the manganese content (see Table 1).

**Table 1. Electrical conductivity and TEC of Sr<sub>0.5</sub>(Sm,Gd)<sub>0.5</sub>Co<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>, x=0.25, 0.5 and 0.75**

Composition	TEC, ppm*K <sup>-1</sup>	σ, 900°C, S/cm
Sr <sub>0.5</sub> Sm <sub>0.5</sub> Co <sub>0.75</sub> Mn <sub>0.25</sub> O <sub>3-δ</sub>	18.9 (100-200°C); 18.0 (200-500°C); 22.7 (500-800°C)	595
Sr <sub>0.5</sub> Sm <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>3-δ</sub>	14.7 (100-200°C); 15.5 (200-600°C); 17.0 (600-800°C)	179
Sr <sub>0.5</sub> Sm <sub>0.5</sub> Co <sub>0.25</sub> Mn <sub>0.75</sub> O <sub>3-δ</sub>	11.1 (100-200°C); 13.5 (200-800°C)	60
Sr <sub>0.5</sub> Gd <sub>0.5</sub> Co <sub>0.75</sub> Mn <sub>0.25</sub> O <sub>3-δ</sub>	14.78 (100-200°C); 16.77 (200-500°C); 23.77 (500-800°C)	437
Sr <sub>0.5</sub> Gd <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> O <sub>3-δ</sub>	15.09 (100-200°C); 15.56 (200-500°C); 22.70 (500-800°C)	159
Sr <sub>0.5</sub> Gd <sub>0.5</sub> Co <sub>0.25</sub> Mn <sub>0.75</sub> O <sub>3-δ</sub>	11.22 (100-200°C); 13.23 (200-650°C); 15.15 (650-800°C)	81

The obtained power and I-V characteristics of the model electrolyte-supported (≈0.5 mm thick YSZ) SOFC with Sr<sub>0.5</sub>Sm<sub>0.5</sub>Co<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.75</sub>O<sub>3-δ</sub> as a cathode and composite NiO-GDC as anode show better characteristics in comparison with well-known La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> (LSM) materials: 240 and 210 mWt/cm<sup>2</sup> at 900°C, respectively (Fig. 1).

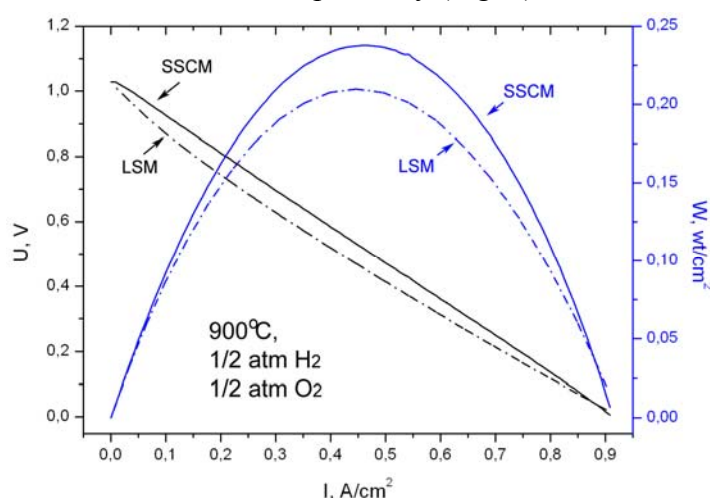


Fig. 1. Power (blue) and I-V (black) characteristics of electrolyte-supported SOFC with Sr<sub>0.5</sub>Sm<sub>0.5</sub>Co<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.75</sub>O<sub>3-δ</sub> (SSCM) and La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> (LSM) as a cathode

## References

[1]. H.Y. Tu, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, *Solid State Ionics* **100** (1997) 283-288.

# Эффекты допирования и электрофизические свойства двойных перовскитоподобных кобальтитов

**А.Ю.Сунцов<sup>1</sup>, Т.Б.Чарикова<sup>2</sup>, И.А.Леонидов<sup>1</sup>, М.В.Патракеев<sup>1</sup>, В.Л.Кожевников<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*ИХТТ УрО РАН, 620999, г. Екатеринбург, ул.Первомайская, д.91*  
<sup>2</sup>*ИФМ УрО РАН, 620041, г. Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, д.18*  
*mail: suntsov@ihim.uran.ru*

Сложные оксиды со структурой перовскита, содержащие ионы переходных металлов, находят применение в качестве катодных материалов твердооксидных топливных элементов. Склонность ионов кобальта к диспропорционированию, широкая область гомогенности по кислороду ( $0 \leq \delta \leq 1.0$ ), наличие фазовых и спиновых переходов обеспечивают многообразие структурных и электрофизических свойств двойных кобальтитов РЗЭ и бария  $\text{R}(\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta})$ . Введение допантов в подрешетку кобальта приводит к изменению дефектной структуры этих перовскитов и транспортных свойств.

В настоящей работе синтезированы двойные перовскиты  $\text{R}(\text{BaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{5+\delta})$ , где  $\text{R}=\text{Pr}, \text{Gd}$ ;  $\text{M}=\text{Mn}, \text{Cu}$ . Обнаружено, что область твердого раствора с медью лежит в пределах  $x=0-1$ . Твердые растворы с марганцем образуются до  $x=0.5$ . В пределах области гомогенности образцы имеют орторомбическую структуру (пр.гр.  $\text{Pnmm}$ ) с параметрами  $a_p \times 2a_p \times 2a_p$ , где  $a_p \approx 3.87 \text{ \AA}$ . Введение меди сопровождается ростом размеров элементарной ячейки, что связано как с большими радиусами ионов меди, по сравнению с размерами ионов кобальта, так и с уменьшением содержания кислорода в  $\text{R}(\text{BaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta})$ . Это приводит к более резкому увеличению параметра  $c$  по сравнению с изменениями параметров  $a$  и  $b$ . Такое поведение структурных параметров указывает на преимущественную локализацию вакансий в позициях  $\text{O}_3$  и формирование квадратных пирамид  $(\text{Cu}, \text{Co})\text{O}_5$ , ориентированных вдоль оси  $c$ , следствием чего является ослабление химического связывания и преимущественное "разбухание" кристаллической решетки в данном направлении.

Нелинейные зависимости электропроводности от температуры свидетельствуют о сложном механизме переноса. Резкий скачок проводимости около 300 К для состава  $\text{Gd}(\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta})$  соответствует фазовому переходу. Подобное поведение характерно для всех составов  $\text{R}(\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta})$  со средним содержанием кислорода близким к 5.5 [1]. Для изученных составов, где  $\delta \neq 0.5$ , такого перехода не наблюдается. Установлено, что при  $T < 300 \text{ K}$  зависимости электропроводности от температуры для допированных составов подчиняются закону Мотта и линеаризуются в координатах  $\log \sigma - (1/T)^{1/4}$ , что соответствует прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. При отклонении кислородной нестехиометрии от величины  $\delta=0.5$  в кристаллической структуре  $\text{R}(\text{BaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{5+\delta})$  образуются дефекты по кислороду, которые приводят к неравномерной концентрации носителей в плоскостях  $\text{CoO}_2$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов фундаментальных исследований, выполняемых в Уральском отделении РАН в 2009-2011 г.

## Литература

[1] Y.Moritomo, T.Akimoto, M.Takeo, A.Machida, E.Nishibori, M.Takata, M.Sakata, K.Ohoyama, A.Nakamura «Metal-insulator transition induced by a spin-state transition in  $\text{Tb}(\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta})$  ( $\delta=0.5$ )», *Phys. Rev. B.*, vol.61, N20, R13 325 – R13 328, (2000).



Синтез различными методами и свойства твердых растворов  
 $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{3-\delta}$  (M=Ca, Sr, Ba, Me=Mg, Zn, Fe).

**Ю.Г.Матейшина<sup>1,2</sup>, Н.Ф.Уваров<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*ИХТТМ СО РАН, 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе д.18*

<sup>2</sup>*НГУ, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д.2*

*mail: YuliaM@solid.nsc.ru*

Оксидные материалы с высокой ионной проводимостью интенсивно исследуются в связи с перспективами их применения в разнообразных электрохимических устройствах. Одними из наиболее перспективных ионных проводников среди оксидов со структурой перовскита  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_3$  считают твердые растворы на основе галлата лантана. Допирование галлата лантана катионами щелочноземельных металлов пониженной валентности приводит к формированию твердых растворов, обладающих высокими ионопроводящими свойствами и стабильностью в широком интервале парциального давления кислорода ( $10^{-5}$ – $10^{-17}$  Па) [1]. Известно, что для синтеза монофазных твердых растворов на основе галлата лантана необходимо длительное спекание при высоких температурах ( $>1400^\circ\text{C}$ ). Для формирования плотных керамических покрытий и тонких пленок необходимо использование субмикронных порошков. В настоящее время разработаны следующие методы получения субмикронных порошков галлата лантана: золь-гель, метод Печини, метод соосаждения и др. [2-3]. Недостатками этих методов является сложность получения однофазного продукта, сложности использования некоторых из этих методов для получения тонких пленок.

Целью настоящей работы являлась разработка методов синтеза твердых электролитов на основе галлата лантана как в виде порошков, используемых для последующего нанесения пленок, так и керамических материалов. В работе были исследованы перовскитоподобные твердые растворы  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_{3-\delta}$  (M=Ca, Sr, Ba, Me=Mg, Zn, Fe). Образцы были синтезированы различными методами:

– керамический метод: для этого реакционные смеси  $\text{A}_m\text{O}_n$  (A = La, Ca, Sr, Ba) и  $\text{B}_m\text{O}_n$ , (B = Ga, Fe, Mg, Zn) смешивались, прессовались в таблетки и спекались при температурах  $1200^\circ\text{C}$  10 ч,  $1450^\circ\text{C}$  10 ч;

– механохимический метод: смеси  $\text{A}_m\text{O}_n$  (A = La, Ca, Sr, Ba) и  $\text{B}_m\text{O}_n$ , (B = Ga, Fe, Mg, Zn) смешивались в агатовой ступке, затем подвергались механической обработке в планетарной шаровой мельнице АГО-2 в течение 5-30 минут. Активированные смеси были прогреты при  $1230^\circ\text{C}$  в течение 6 ч на воздухе в корундовых тиглях в печи с программируемым режимом термообработки, охлаждены, спрессованы в таблетки и затем спечены при  $1350^\circ\text{C}$  в течение 6 ч на воздухе;

– цитратный метод:  $\text{La}_2\text{O}_3$  и металлический Ga растворили в  $\text{HNO}_3$  при постоянном перемешивании, затем добавлены  $\text{Me}_2(\text{NO}_3)_2$  и расчетное количество лимонной кислоты при  $80^\circ\text{C}$ . После чего смесь нагрели до  $160^\circ\text{C}$ , полученный ксерогель затем прогрели при  $450^\circ\text{C}$  12 ч, перемешали и еще раз прогрели при  $1200^\circ\text{C}$  12ч. Таблетки для измерения транспортных свойств получали путем прессования с последующим прогревом при  $1300^\circ\text{C}$  1 ч.;

– метод самовоспламенения: синтез проводился с помощью экзотермических окислительно-восстановительных реакций между нитратами металлов и восстановителями (мочевинной или ацетатами). Экзотермическая реакция создает тепловые очаги в суспензии, что позволяет образовывать наноразмерные материалы, в общем, при более низких температурах. Для этого метода синтеза в качестве стартовых реагентов используют нитраты соответствующих металлов:  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Me}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Me= Fe, Mg, Zn, Ca, Sr, Ba. Исходные реагенты

смешивались в стехиометрических соотношениях с добавлением расчетного количества мочевины, нагревались на воздухе со скоростью 25°/мин до 700°С и выдерживались при этой температуре в течение 20 мин. Газовые продукты реакции откачивались из реакционной зоны.

Полученные материалы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов (РФА, химический анализ, ДСК, СЭМ, импедансная спектроскопия). После спекания все полученные образцы содержали примесные фазы  $M\text{LaGaO}_4$  или  $M\text{LaGa}_3\text{O}_7$ . Наиболее высокие значениями проводимости обладают образцы, полученные с использованием механической активации, при этом проводимость существенно зависит от плотности материала.

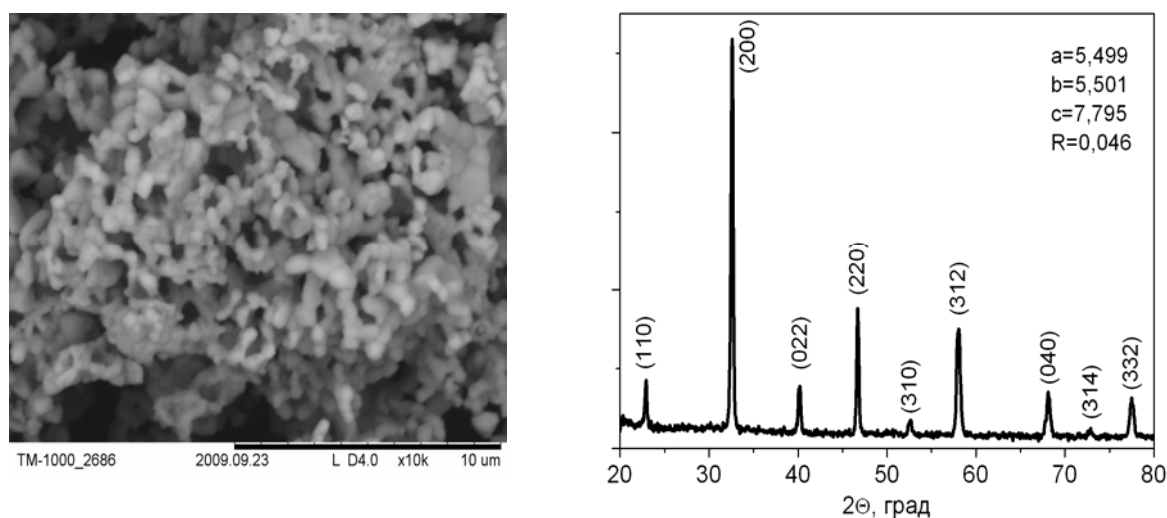


Рис. 1. Микроструктура (слева) и порошковая рентгеновская дифрактограмма (справа) образца  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ , полученного методом самовоспламенения

Наиболее мелкие порошки (с размерами областей когерентного рассеяния порядка 10 нм) были получены методом самовоспламенения (см. рис.1), однако полученные из них керамические материалы обладают относительно низкой плотностью и недостаточно высокой проводимостью. Вероятно, это связано со сложностью компактирования этих порошков методом обычного прессования. В настоящее время ведутся работы по нанесению пленок из полученных порошков и их спеканию.

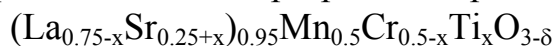
В работе обсуждается влияние метода синтеза на долю примесных фаз, транспортные свойства.

Работа выполнена при поддержке Интеграционного проекта № 57.

## Литература

- [1] Bonanos N., Knigh K.S., Ellis B. «Perovskite Solid Electrolytes: Structure, Transport Properties and Fuel Cell Applications», *Solid State Ionics*, V. 79, P. 161 (1995).
- [2] Ishihara T., Matsuda H., Takita Y. «Doped  $\text{LaGaO}_3$  Perovskite Type Oxide as a New Oxide Ionic Conductor», *J. Am. Chem. Soc.*, V. 116. P. 3801, (1994).
- [3] Zupan K., Ma ek J., Pejovnik S., Anzi B. «Lanthanum Gallate Preparation from a Mixed Reductant-Nitrate System», *Mater. Tehnol.*, V. 38, p. 171 (2004).

## Transport and electrode properties of perovskite-type



**V.A. Kolotygin<sup>1</sup>, E.V. Tsipis<sup>1,2</sup>, A.L. Shaula<sup>3</sup>, J.R. Frade<sup>1</sup>, E.N. Naumovich<sup>1</sup>,  
V.V. Kharton<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Department of Ceramics and Glass Engineering, CICECO, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal*

<sup>2</sup> *Chemistry Department, Instituto Tecnológico e Nuclear, CFMC-UL, Estrada Nacional 10, 2686-953 Sacavém, Portugal*

<sup>3</sup> *Department of Mechanical Engineering, SEG-CEMUC, University of Coimbra, P-3030-788 Coimbra, Portugal*  
*e-mail: kharton@ua.pt*

One important challenge in the developments of solid oxide fuel cells (SOFCs) and high-temperature electrolyzers relates to the search for electrochemically active electrode materials stable in both reducing and oxidizing gases. In addition to the electrochemical properties, critical requirements to such materials include a high electronic conductivity, thermodynamic stability under fabrication and operation conditions, catalytic activity towards oxidation of hydrocarbons and other C-containing species enabling to suppress carbon deposition, compatibility with solid-electrolyte ceramics, and low costs. The conventional Ni-based cermet anodes exhibit serious disadvantages, primarily fast coking in hydrocarbon-fueled SOFCs and large volume changes on redox cycling, leading to degradation. A relatively good stability and substantially high performance are known for (La,Sr)(Cr,Mn)O<sub>3</sub>-based perovskites (LSCM), such as (La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>)<sub>1-y</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> (y = 0–0.05). At the same time, diffusion and volatilization of Cr-containing species make it necessary to avoid the presence of chromium or, at least, to decrease its content in the SOFC materials in order to avoid poisoning of the electrochemical reaction zones and electrolyte degradation. This work is focused on the appraisal of (La<sub>0.75-x</sub>Sr<sub>0.25+x</sub>)<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x = 0–0.5) system. Primary emphasis is given to the properties relevant for the electrode applications, namely, phase stability and mixed ionic-electronic conductivity in various atmospheres, thermal and chemical expansion, and behavior of porous layers applied onto perovskite-type (La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>)<sub>0.98</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSGM) and apatite-type La<sub>10</sub>Si<sub>5</sub>AlO<sub>26.5</sub> solid electrolytes.

Increasing Sr<sup>2+</sup> and Ti<sup>4+</sup> concentrations in (La<sub>0.75-x</sub>Sr<sub>0.25+x</sub>)<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x = 0–0.5) was found to result in slightly higher thermal and chemical expansion, whereas the total conductivity activation energy tends to decrease. The average thermal expansion coefficients determined by controlled-atmosphere dilatometry vary in the range (10.8–14.5)·10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> at 373–1373 K, being almost p(O<sub>2</sub>)-independent. Analysis of the conductivity and Seebeck coefficient, studied in the oxygen partial pressure range 10<sup>-18</sup> to 0.5 atm, suggests that the electronic transport under oxidizing and moderately reducing conditions is dominated by p-type charge carriers and occurs via a small-polaron mechanism. Contrary to the hole concentration, the hole mobility decreases with increasing x. The oxygen permeation fluxes through dense ceramic membranes are quite similar for all compositions due to the very low level of oxygen deficiency, and are strongly affected by the grain-boundary diffusion and surface exchange. The porous (La<sub>0.75-x</sub>Sr<sub>0.25+x</sub>)<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> electrodes exhibit a considerably better electrochemical performance in contact with LSGM if compared to La<sub>10</sub>Si<sub>5</sub>AlO<sub>26.5</sub> electrolyte. At atmospheric oxygen pressure, strontium and titanium additions have no essential influence on the polarization resistance. In H<sub>2</sub>-containing gas mixture when the electronic conductivity of all (La<sub>0.75-x</sub>Sr<sub>0.25+x</sub>)<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskites becomes relatively low, co-doping leads to a moderately higher anodic polarization, which can be however decreased by infiltrating Ni and CeO<sub>2-δ</sub> into the porous electrode matrix.

# Электронное строение и электропроводящие свойства легированных галлатов лантана $\text{La}(\text{Sr})\text{Ga}(\text{M},\text{Mg})\text{O}_3$ ( $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}$ )

**Д.А. Королев, О.В. Глумов, Н.В. Чежина, И.В. Мурин**

Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет, 198504, Санкт-Петербург, Университетский пр. 26 e-mail: chemdim@mail.ru

Одними из наиболее перспективных электронно-ионных проводников на данный момент являются легированные галлаты лантана с перовскитоподобной структурой. Как правило, галлат лантана допируют щелочноземельными элементами в подрешетке лантана, и магнием наряду с 3d-элементом в подрешетке галлия.

Однако до сих пор мало внимания уделялось вопросу о том, какое влияние оказывает природа и концентрация допирующего элемента на строение сложных оксидов, в каком валентном и спиновом состояниях находятся атомы 3d-элемента и как они взаимодействуют между собой. Именно эти аспекты являются основополагающими при построении моделей электронного строения легированных галлатов лантана, позволяя, таким образом, наиболее адекватно объяснить изменение электрофизических характеристик систем, имеющих различный химический состав.

Цель работы заключалась в изучении электропроводящих характеристик твердых растворов на основе галлата лантана, содержащих атомы 3d-элементов, стронция и/или магния методом импедансной спектроскопии. В качестве объектов исследования выбраны системы  $\text{LaM}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$ ,  $\text{La}_{1-0.2x}\text{Sr}_{0.2x}\text{M}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$ ,  $\text{La}_{1-0.5x}\text{Sr}_{0.5x}\text{M}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$ ,  $\text{LaM}_x\text{Ga}_{1-1.2x}\text{Mg}_{0.2x}\text{O}_3$ ,  $\text{LaM}_x\text{Ga}_{1-1.5x}\text{Mg}_{0.5x}\text{O}_3$  и  $\text{La}_{1-0.2x}\text{Sr}_{0.2x}\text{M}_x\text{Ga}_{1-1.2x}\text{Mg}_{0.2x}\text{O}_3$ , ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}$ ;  $0.01 \leq x \leq 0.1$ ). Состояние атомов переходного металла исследовано методом статической магнитной восприимчивости. Показано, что введение стронция и/или магния в галлат лантана не приводит к увеличению степени окисления атомов переходного металла, как предполагается во многих работах. По данным импедансной спектроскопии разделены объемная и межзеренная составляющие импеданса. Спектры импеданса измерены в температурном интервале 25 – 600°C при различных парциальных давлениях кислорода (рис.1). Методом рентгенофлуоресцентного анализа определено количественное содержание переходного металла, стронция и магния.

В рамках модели кластеризации сделаны выводы о влиянии концентрации стронция и/или магния, природы 3d-элемента и парциального давления кислорода на величины электропроводности систем  $\text{La}(\text{Sr})\text{Ga}(\text{M},\text{Mg})\text{O}_3$  ( $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}$ ) [1].

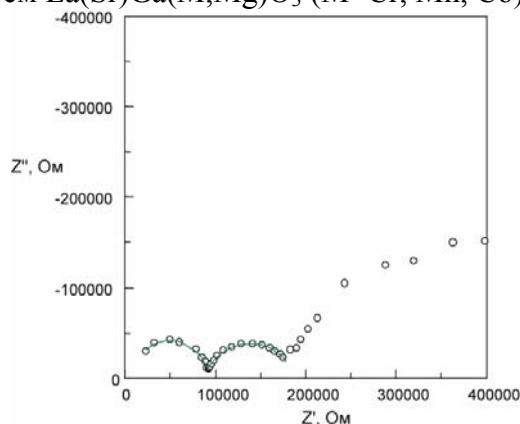


Рис.1. Вид спектра при температуре 130°C ( $p(\text{O}_2)=1$  атм) для системы  $\text{La}_{1-0.5x}\text{Sr}_{0.5x}\text{Cr}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$  ( $x=0.0223$ ): экспериментальные данные и расчет

## Литература

[1] Н.В. Чежина, Д.А. Королев, С.М. Сухаржевский, О.В. Глумов, «Влияние концентрации стронция на межатомные взаимодействия и проводимость в галлатах лантана, допированных стронцием и хромом», *ЖОХ*, Т. 80 (в печати) (2010).

# Электропроводность и коэффициент линейного термического расширения $Y_{0,9}Ca_{0,1}Cr_{1-X}Cu_XO_{3-\delta}$ ( $X=0,05-0,5$ )

**В.К. Гильдерман, Б.Д. Антонов**

*Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук. 620219, ГСП-146 г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22.  
mail: [V.Gilderman@ihte.uran.ru](mailto:V.Gilderman@ihte.uran.ru)*

Легированные хромиты иттрия вполне могут быть использованы в качестве материалов электродов и элементов коммутации, высокотемпературных электрохимических устройств с твердым электролитом на основе  $ZrO_2$  [1-3].

В данной работе приводятся результаты исследования структуры, электропроводности и коэффициента линейного термического расширения  $Y_{0,9}Ca_{0,1}Cr_{1-X}Cu_XO_{3-\delta}$  ( $X=0,05-0,5$ ).

Образцы были приготовлены твердофазным синтезом. Исходными материалами служили  $Cu_2O$  и  $CaCO_3$  квалификации – «ч.»,  $Cr_2O_3$  - ч.д.а.» и  $Y_2O_3$  – 99,5%. Смесь оксидов и углекислого кальция смешивали в спиртовой среде в ступке в течение 1 ч. Далее прессовали таблетки под давлением 196 МПа и проводили обжиг на воздухе при температуре  $1500^\circ C$  в течение 0,5 ч.

Рентгенофазовый анализ проводился на установке Rigaku  $D_{max}$ -2200 в медном  $K_\alpha$ -излучении. Синтезированные образцы  $Y_{0,9}Ca_{0,1}Cr_{1-X}Cu_XO_{3-\delta}$  имели структуру перовскита хромита иттрия до  $X=0,2$ , при больших значениях  $X$  они были двухфазными и содержали кроме  $YCrO_3$  фазу  $Y_2Cu_2O_5$ .

Образцы имели открытую пористость (7–10)%.

Коэффициент линейного термического расширения (КЛТР) образцов определяли с помощью кварцевого dilatометра. Коэффициент термического расширения определяли с помощью соотношения

$$КТЛР(\alpha) = (\nabla L/L)/\nabla T \quad (1)$$

Коэффициент линейного термического расширения  $Y_{0,9}Ca_{0,1}Cr_{1-X}Cu_XO_{3-\delta}$  изменяется при увеличении содержания меди в хромите иттрия незначительно и находится в интервале значений  $(7,5-11,6) \cdot 10^{-6} K^{-1}$  и близок к КЛТР твердого электролита на основе диоксида циркония  $(9-10) \cdot 10^{-6}$ . Это делает возможным использовать некоторые материалы в качестве элементов коммутации и электродов высокотемпературных электрохимических устройствах.

Электропроводность исследовали четырехзондовым методом на постоянном токе. Токоотводы и потенциометрические зонды были изготовлены из платины. Плотность тока находилась в пределах  $(3-8) \cdot 10^{-2} A/cm^2$ .

На рис.1 приведены зависимости электропроводности  $Y_{0,9}Ca_{0,1}Cr_{1-X}Cu_XO_{3-\delta}$  на воздухе от величины добавки меди при различных температурах.

Видно, что электропроводность образцов  $Y_{0,8}Ca_{0,2}Cr_{1-Y}Cu_YO_3$  вначале увеличивается с увеличением  $X$ , достигает максимум при  $Y=0,1$ . Далее электропроводность  $Y_{0,9}Ca_{0,1}Cr_{1-X}Cu_XO_{3-\delta}$  уменьшается с увеличением содержания меди.

Такую зависимость проводимости от состава можно объяснить следующей формулой  $Y_{0,9}^{3+}Ca_{0,1}^{2+}Cr_{0,9-XY+2\delta}^{3+}Cr_{0,1+XY-2\delta}^{4+}[Cu_{1-Y}^{3+}Cu_Y^{2+}]_X O_{3-\delta}$  и появлением дополнительной фазы  $Y_2Cu_2O_5$  (кроме перовскита  $YCrO_3$ ).

Энергии активации электропроводности образцов определяли из следующего выражения:

$$\sigma_T = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

где  $E_a$  – энергия активации проводимости;  $\sigma_0$  – постоянная величина для образца исследуемого состава.

Энергия активации проводимости  $Y_{0,9}Ca_{0,1}Cr_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$  мала и находится в интервале значений ( $E_a=0,18-0,26$ эВ). Это характерно для прыжкового механизма проводимости. Энергии активации проводимости составов  $Y_{0,9}Ca_{0,1}Cr_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$  ( $X=0,05,0,1$  и  $0,15$ ) и составов  $Y_{0,9}Ca_{0,1}Cr_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$  ( $X=0,2-0,5$ ) находятся в диапазоне значений  $E_a=0,18-0,21$  эВ и  $E_a=0,21-0,26$  эВ, соответственно.

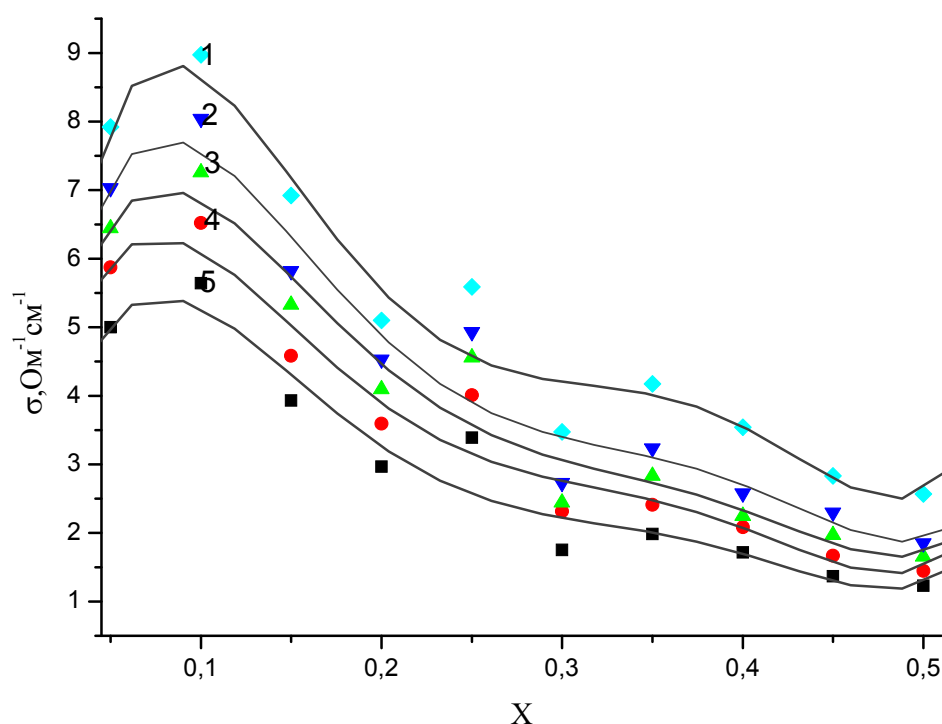


Рис.1. Зависимость электропроводности  $Y_{0,9}Ca_{0,1}Cr_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$  от содержания меди при температурах 1000 (1), 900 (2), 800 (3), 700 (4) и 600 °C (5)

### Литература

- [1] В.К.Гильдерман, И.Д. Ремез, Е.И. Бурмакин “Исследование электрофизических и электрохимических свойств  $Y_{1-x}Ca_xCr_{1-y}Me_yO_3$  (Me = Mg, Cu)” *Электрохимия*, Т.43, N 4. С.500-503. (2007).
- [2] В. К.Гильдерман “Физико-химические свойства  $Y_{0,85}Ca_{0,15}Cr_{1-y}Co_yO_3$ .” *Четвертая российская конф. Физические проблемы водородной энергетики*. Санкт-Петербург. С.75-77. (2007).
- [3] В.К.Гильдерман “Легированный хромит иттрия, в качестве материала коммутации высокотемпературных ЭХУ” *Вторая российская конф. Физические проблемы водородной энергетики*. Санкт-Петербург. С.95-97. (2005).

# Структурные исследования соединения $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ ( $x=0.05-0.50$ )

**В.Д. Седых<sup>1</sup>, В.С. Русаков<sup>2</sup>, И.И. Зверькова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка*

<sup>2</sup> *Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва*

Методами мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии проведено систематическое исследование особенностей структурных превращений в  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  ( $x = 0.05-0.50$ ) в зависимости от содержания Са. Показано, что для  $x=0.05$  и  $0.10$  синтезируется ромбоэдрическая фаза (пространственная группа  $R-3c$ ). Начиная с  $x=0.20$ , исходные синтезированные образцы имеют орторомбическую структуру  $PnmaI$  (пространственная группа  $Pnma$ ). При варьировании условий термообработки (отжиг в вакууме и на воздухе), происходят обратимые фазовые переходы. С ростом содержания кальция фазы последовательно подавляются. Для концентрации кальция до 20% можно получить весь набор фаз с обратимыми структурными переходами  $PnmaII \leftrightarrow PnmaI \leftrightarrow R-3c$  при соответствующей термообработке. При  $x = 0.20$  подавляется ромбоэдрическая фаза. Когда концентрация Са выше 20% перестает формироваться фаза  $PnmaII$ , в результате остается фаза  $PnmaI$ , стабильная при любых термообработках, в которой концентрация  $\text{Mn}^{4+}$  равна количеству кальция.

На основании анализа полученных экспериментальных данных можно заключить, что обратимость фазовых переходов возможна только при наличии избыточного кислорода, занимающего междоузлия в решетке. Если избыточный кислород занимает только вакантные позиции в решетке, фазовые переходы отсутствуют.

Можно предположить, что с прикладной точки зрения наибольший интерес должен представлять состав с концентрацией кальция в области 30%, так как при термообработках в разных условиях (на воздухе и в вакууме) получаемая орторомбическая фаза стабильна и в ней не происходят фазовые переходы.

Проведено сравнение особенностей формирования фаз в легированном кальцием соединении  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$  и в базовом соединении  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ .

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 09-02-00767-а и Программы РАН «Физика конденсированных сред».



# Влияние добавок нанопорошков NiO и CuO, полученных электрическим взрывом проволоки, на характеристики электродов твердооксидных топливных элементов

**А.В. Багазеев<sup>1</sup>, Б.Л. Кузин<sup>2</sup>, Н.М. Богданович<sup>2</sup>, Ю.А. Котов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт электрофизики УрО РАН, 620016 Екатеринбург, ул. Амундсена 106, Россия

<sup>2</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,

620219 Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской 2, Россия

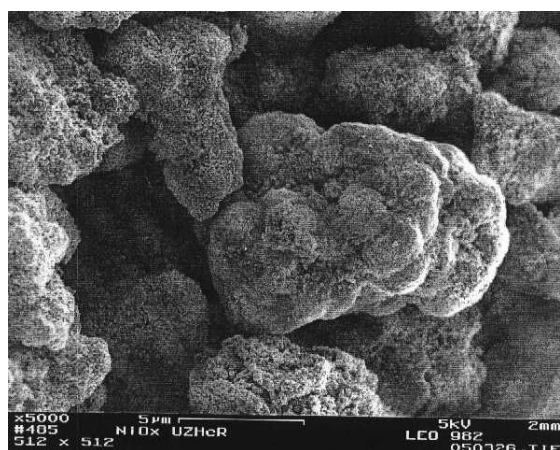
mail: bagazeev@mail.ru

Развитие технологий изготовления твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) обусловлено, во-первых, высокой степенью преобразования энергии (70–80%), по сравнению с традиционными энергетическими установками (20–40%), вследствие прямого превращения химической энергии топлива в электроэнергию, и, во-вторых, значительно более низким уровнем загрязнений, создаваемых такими устройствами. Эффективность работы ТОТЭ во многом определяется скоростями электродных процессов на аноде и катоде, которые в свою очередь определяются использованными при синтезе электродов материалами.

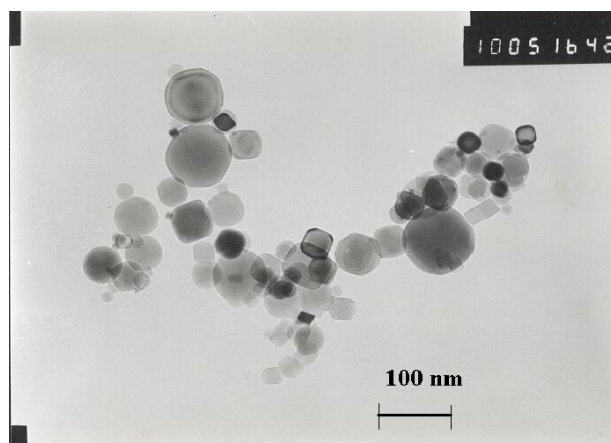
Выбор NiO в качестве материала анода в композиции с электролитными порошками обеспечивает возможность работы при высоких рабочих температурах топливной ячейки (850–900°C) [1]. При этом собственно частицы NiO восстанавливаются в токе водорода, обуславливая появление проводящей фазы в аноде. Отсюда следует, что качество такого анода напрямую связано с качеством используемого порошка NiO, т.е. с размером, морфологией и степенью агрегированности частиц.

Современный рынок предлагает сравнительно дешевые порошки NiO, получаемые химическими методами. В данной работе мы провели сравнение характеристик анода, изготовленного на основе микропорошков оксида никеля квалификации «ч.» (удельная поверхность  $S=6,8 \text{ м}^2/\text{г}$ , размер частиц  $d_{\text{ВЕТ}} \approx 120 \text{ нм}$ , в предположении о сферической форме), выпускаемых отечественной промышленностью (УЗХР, г. В.Пышма) и на основе нанопорошков ( $S = 40$  и  $17 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $d_{\text{ВЕТ}} \approx 20$  и  $50 \text{ нм}$ , соответственно), полученных нами методом электрического взрыва проволоки (ЭВП) [2].

Электронная микроскопия показала (рис.1а), что половина частиц микропорошка находится в спекшихся агломератах с размером до 20 мкм. Вследствие этого композиции на основе этого порошка приходится изготавливать с предварительным синтезом электродных масс при температуре 1300°C и последующим помолом.



а)



б)

Рис. 1. Характерные микрофотографии микропорошка (а) и нанопорошка NiO-ЭВП (б)



Частицы нанопорошка NiO-ЭВП (рис.1б) слабо агрегированы, имеют сферическую (иногда кубическую) форму. Благодаря этому композиции на их основе готовили простым ультразвуковым диспергированием исходных компонентов в этиловом спирте. Результаты исследований показали, что электроды на основе NiO-ЭВП нанопорошков имеют высокую плотность упаковки частиц на стадии нанесения и низкое слоевое сопротивление после припекания ( $<0,1$  Ом). При этом можно уменьшить долю металла в кермете с одновременным снижением удельного сопротивления до  $(3,6-13) \cdot 10^{-4}$  Ом·см, также увеличивается термомеханическая устойчивость электродов в контакте с электролитом. Электроды имеют высокую электрохимическую активность, сохраняющуюся в течение 1000 ч. Использование нанопорошков NiO-ЭВП также позволило снизить температуру припекания анода до 1200°C.

Положительное воздействие на свойства LSFC-катада ( $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,3-\delta}$ ) оказывает добавка нанопорошка CuO-ЭВП (рис. 2). Уже при содержании 0,5% нанопорошка CuO слоевое сопротивление LSFC-катада уменьшается почти на порядок, существенно улучшается адгезия катада к электролиту, а температура припекания снижается примерно на 100°C. Максимум электрохимической активности имеют катады с 2% нанопорошка CuO при температуре спекания 1000°C.

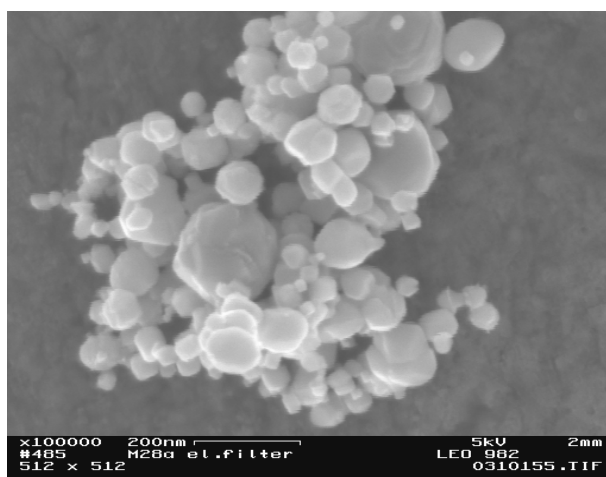


Рис. 2. Характерная микрофотография нанопорошка CuO

Таким образом, несмотря на более высокую стоимость нанопорошков, получаемых ЭВП-методом, по сравнению с получаемыми традиционными (химическими) способами, их использование при синтезе электродной системы топливной ячейки существенно улучшает ее характеристики. А благодаря отсутствию спеченности частиц между собой (слабой агрегации), ЭВП-нанопорошки [3] хорошо смешиваются с электролитными порошками, исключая дополнительные стадии спекания и помола, что, учитывая также малость их добавок, должно, вероятно, даже снизить стоимость изготовления ТОТЭ.

### Литература

- [1] Minh N.Q., Takahashi T. «Science and technology of ceramic fuel cells», *Amsterdam: Elsevier*, 1995.
- [2] Котов Ю.А., Багазеев А.В., Бекетов И.В. и др. «Характеристики нанопорошков оксида никеля, полученных электрическим взрывом проволоки», *ЖТФ*, 2005, т.75, №10, с.39-43;
- [3] Ю.А. Котов «Электрический взрыв проволоки – метод получения слабоагрегированных нанопорошков», *Ж. Российские нанотехнологии*, 2.

## Микроструктура, газопроницаемость и электропроводность несущих анодов на основе Ni для ТОТЭ

**А.А. Куртеева<sup>1</sup>, Д.И. Бронин<sup>1</sup>, Д.А. Осинкин<sup>1</sup>, Б.Л. Кузин<sup>1</sup>, Н.М. Богданович<sup>1</sup>,  
Г.К. Вдовин<sup>1</sup>, С.М. Береснев<sup>1</sup>, В.Д. Журавлев<sup>2</sup>, Т.А. Демьяненко<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ИВТЭ УрО РАН, 620219, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской 22

<sup>2</sup>ИХТТ УрО РАН, 620219, г. Екатеринбург, ул. Первомайская 91

e-mail: kurtteyeva@ihte.uran.ru

Высокотемпературные твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) получили дальнейшее развитие при использовании пористых электродов – топливного или кислородного, в качестве несущей конструкционной основы. Микроструктура несущего электрода во многом определяет возможность получения на нем пленки твердого электролита тем или иным способом [1], электрохимическую активность ТОТЭ и эффективность работы устройства в целом.

В данной работе рассмотрено влияние условий получения исходных Ni-керметных порошков и температуры спекания на микроструктуру, газопроницаемость и электропроводность несущих анодов.

Порошки материалов 55мас.% NiO + 45мас.% YSZ, 56мас.% NiO + 44мас.% SSZ, 56,4мас.% NiO + 43,6мас.% SDC, используемые для изготовления несущих анодов, изготавливали стандартным керамическим способом, а порошок состава 55мас.% NiO + 45мас.% YSZ – также синтезом сжигания. Исходными веществами при керамическом синтезе являлись NiO квалификации «ч»,  $Zr_{0,835}Y_{0,165}O_{1,918}$  (YSZ) и  $Zr_{0,835}Sc_{0,165}O_{1,918}$  (SSZ), изготовленные в ВостИО (г. Екатеринбург),  $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$  (SDC), изготовленный в ИВТЭ УрО РАН. Электродная масса состава 55мас.% NiO + 45мас.% YSZ (ИХТТ УрО РАН) получалась также совместным сжиганием полимерно-солевых композиций [2]. Для получения пленочного электролита на несущих анодах использовали порошок  $Zr_{0,835}Sc_{0,165}O_{1,94}$  (SSZ) (ЧМЗ, г. Глазов).

Образцы для исследований свойств несущих анодов изготавливали в виде дисков диаметром около 15 мм и прямоугольных брусков размерами около 4,5×2,5×19 мм методом прессования и спекали при температурах от 1250 до 1450°C с последующим восстановлением в увлажненном водороде при температуре 950°C.

Плотность полученных образцов определяли, исходя из их массы и геометрических размеров. Электропроводность образцов измеряли четырехзондовым методом при комнатной температуре. Газопроницаемость воздуха через диски до и после восстановления измеряли при комнатной температуре согласно методике [3].

Установлено, что способность к спеканию несущих анодов, изготовленных из порошков, полученных методом сжигания, выше, чем у образцов из анодных масс, изготовленных по керамической технологии. После спекания при температуре 1400–1450°C образцы, изготовленные из порошков, полученных как методом сжигания, так и керамическим способом, имеют близкую общую пористость из-за более низкой первоначальной плотности «сырых» образцов, изготовленных из порошков, полученных методом сжигания.

Способность к спеканию несущих анодов может быть снижена за счет предварительного спекания анодных масс путем уменьшения удельной поверхности порошков, использования исходного порошка твердого электролита, синтезированного при высоких температурах и за счет введения порообразователя (графита). Данные приемы позволяют получать несущие аноды с общей пористостью в восстановленном состоянии 35–55% при достаточно высокой температуре спекания 1400–1450°C.

При керамическом методе получения исходных порошков электропроводность несущих анодов является электронной и монотонно возрастает с уменьшением общей

пористости образцов. Увеличение общей пористости образцов с 30-32% до 55% приводит к снижению электропроводности от 9000 См/см до 1000 См/см. При увеличении дисперсности электролита, входящего в состав композиции, при одной дисперсности исходного оксида никеля электропроводность несущих анодов с близкой общей пористостью снижается, что наблюдали и другие исследователи [4].

При получении анодных композиций методом сжигания электропроводность образцов в большей степени зависит от температуры спекания, чем от величины общей пористости. В ряде случаев образцы, спеченные при температурах 1300–1350°C, не проявляют электронную проводимость и при комнатной температуре являются изоляторами. Несущие аноды, изготовленные из порошков, полученных методом сжигания, после спекания при температурах 1400–1450°C имеют электропроводность в 1,5-2 раза ниже, чем образцы с такой же общей пористостью, изготовленные из анодных масс, полученных керамическим методом.

В окисленном состоянии общая пористость и газопроницаемость несущих анодов состава NiO-YSZ, спеченных при одинаковой температуре, линейно возрастает с увеличением количества введенного графита. В отличие от образцов, изготовленных из порошков, полученных керамическим методом, газопроницаемость несущих анодов, изготовленных из порошков, полученных синтезом сжигания, в большей степени зависит от величины пористости. После восстановления несущих анодов их общая пористость увеличивается в 1,3–1,8 раз, а газопроницаемость – в 2,5–10 раз. Как следствие, изменяется и характер зависимости газопроницаемости от общей пористости с линейного на степенной.

Изготовлены единичные топливные элементы с пленочным SSZ электролитом на несущем аноде состава 49мас.% Ni + 51мас.% YSZ, развивающие при 0,7 В удельную мощность 1,0 Вт/см<sup>2</sup> при 850°C.

Установлено, что поляризация анода зависит от его толщины, что обусловлено транспортными затруднениями в поставке топлива (отводе продуктов реакции) к (от) трехфазной границе никель – электролит – газовая фаза.

## Литература

- [1] T. Kawada, H. Yokokawa «Materials and characterization of solid oxide fuel cell», Key engineering materials, Vol. 125-126, pp. 187-248 (1997).
- [2] В.Д. Журавлев, А.А. Куртеева, Н.В. Сулова, Н.М. Богданович, К.В. Нефедова, Д.И. Бронин «Синтез анодных масс Ni-YSZ», тезисы докл. 7-ого сем. СО РАН «Термодинамика и материаловедение». Новосибирск: ИНХ СО РАН, с. 112 (2010).
- [3] В.П. Брусенцов, В.В. Куранов, А.В. Брусенцов «Исследование водородопроницаемости некоторых материалов твердооксидных топливных элементов» Сб. «Твердооксидные топливные элементы». Снежинск: РФЯЦ-ВНИИТФ, сс. 223-232 (2003).
- [4] H. Itoh, T. Yamamoto, M. Mori «Configurational and electrical behavior of Ni-YSZ cermet with novel microstructure for solid oxide fuel cell anodes», J. Electrochem. Soc., Vol. 144, pp. 641-646 (1997).

## Электрофизические свойства $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta} + x \text{Al}_2\text{O}_3$ ( $x=0-0.2$ )

**Е.Ю.Пикалова, А.В.Прошина, В.В.Сальников, А.А.Панкратов, Л.А.Кузьмина**

*ИВТЭ УрО РАН, 620990, г. Екатеринбург, ул.С.Ковалевской/Академическая, д.22/20  
mail: e.pikalova@rambler.ru*

$\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$  рассматривается в настоящее время, как один из перспективных электролитов для работы в области температур (600-800°C). Успешному применению его в электрохимических устройствах препятствует, наряду с возникновением электронной составляющей проводимости в области низких значениях  $P_{\text{O}_2}$ , его недостаточно высокие термические и механические свойства. В настоящей работе внимание обращено на влияние микронных и наноразмерных добавок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на микроструктуру, электропроводность и оптические и механические свойства  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ .

Фазовый состав и кристаллическую структуру образцов определяли методом РФА в интервале углов  $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ . Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки JCPDS и программного пакета Peak Find v.1.03. Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Общую электропроводность измеряли 4-зондовым методом на постоянном токе в интервале температур 600-900°C в атмосфере воздуха. Эллипсометрические измерения выполнены на воздухе при комнатной температуре. Эллипсометрические углы  $\Delta$  и  $\Psi$  измеряли в разных участках образца путем сканирования луча лазера по поверхности образца. Полученный массив данных  $\Delta$  и  $\Psi$  усредняли. Оптические параметры рассчитывали посредством методики, опубликованной ранее.

Композиты  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x$  мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $x=0-0.20$ ), а также с добавлением 1 мол.%  $\text{Co}_2\text{O}_3$  синтезированы методом твердофазного синтеза. Наноразмерный порошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  был синтезирован методом испарения мишени посредством излучения  $\text{CO}_2$ -лазера. Удельная поверхность порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляла микронного ( $3.2 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и наноразмерного ( $72 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Рентгенограммы образцов  $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  ( $x=0-0.20$ ) показывают флюоритоподобную структуру. Установлено, что растворимость  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$  составляет менее 1%. Вторая фаза была идентифицирована как  $\text{GdAlO}_3$ .

В широкой области изменения концентраций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  изучены зависимости  $\log\sigma-1/T$  и определены энергии активации. Максимальную электропроводность и минимальную энергию активации на воздухе проявляет композит с 2 мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Изучено поведение общей проводимости электролита в зависимости от изменения  $P_{\text{O}_2}$ . Показано, что  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  ( $x=0-0.2$ ) в широкой области изменений  $P_{\text{O}_2}$  является кислород-ионным проводником. Допирование оксидом алюминия более 2 мол.% приводит к уменьшению общей проводимости и сдвигает границу электролитической области с низким  $P_{\text{O}_2} = 10^{-15}$  для недопированного до  $10^{-19}$  МПа для допированных образцов.

В изученной области составов добавка наноразмерного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  существенно влияет на оптические свойства композита. Изменение диэлектрических постоянных и тангенса угла диэлектрических потерь согласуется с изменением параметра решетки композита. Добавление 1 мол.%  $\text{Co}_2\text{O}_3$  в состав композита не нарушает выявленную закономерность изменения оптических свойств. Исследование поверхности композитов методом СЭМ показывает, что наноразмерный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  активирует спекание композита и увеличивает его микротвердость. Важно отметить, что уменьшение температуры спекания приводит к увеличению плотности образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-00181).

## Ceria electrolytes for IT-electrochemical devices

**E. Yu. Pikalova<sup>1</sup>, A. A. Murashkina<sup>1</sup>, V. G. Bamburov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of High Temperature Electrochemistry, 22 S. Kovalevskoy, 620219 Ekaterinburg, Russia*

<sup>2</sup>*Institute of Solid State Chemistry, 91Pervomayskaya, 620990 Ekaterinburg, Russia*  
*mail: e.pikalova@rambler.ru*

Solid state solutions with fluorite structure  $Ce_{1-x-y}M_xM_yO_{2-\delta}$  (M, M': rare-earth or alkaline-earth cations), have been attracting increasing interest as electrolytes in intermediate temperature electrochemical devices (SOFC, sensors, catalytic membranes), due to their higher ionic conductivity with respect to stabilized zirconia. [1-4]. However, despite the abundance of information, we did not find the work, which were presented systematic investigations such important properties solid electrolytes based on  $CeO_2$  as total conductivity in a wide range of oxygen partial pressures and the electrolytic domain boundaries values. Since these properties of the electrolyte depends on such factors as the method of synthesis and sintering regime a comparison of the characteristics listed in the works of different research groups are often ineffective.

The present work aims at the investigation of the influence of different dopants' ionic radius and concentration on the lattice parameters and the density of  $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-\delta}$  ( $x=0-0.20$ ; Ln=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb) solid solutions, multi-component  $Ce_{(1-x)}M_{x/2}M'_{x/2}O_{2-\delta}$  ( $x=0-0.20$ ; M=Sm, La, Gd and M'=Dy, Nd, Y) and  $Ce_{(1-x-y)}Sm_xM_yO_{2-\delta}$  (M=Ca, Sr, Ba) systems. The electrical conductivity measurements of the samples were carried out employing the four-point dc technique in different atmospheres. Temperature and oxygen partial pressure were varied automatically by means of microprocessor system ZIRKONIA-318 in range of 623–1173 K and  $0.1-10^{-23}$  MPa, respectively.

To describe the electrolytic properties of solid electrolytes often used the notation of the EDB («electrolytic domain boundary») - the critical oxygen partial pressure ( $P_{O_2}^*$ ) at which the values of the electronic and ionic component of conductivity are equal. In this work for different compositions values of the critical partial pressure of oxygen at 1023 K were calculated and presented.

This work was supported by the Russian Fund of Fundamental Research (RFFR), the Project No. 09-03-00181.

### References

- [1] S. Omar, E.D. Wachsman, J.C. Nino, “Higher conductivity  $Sm^{3+}$  and  $Nd^{3+}$  co-doped ceria-based electrolyte materials”, *Solid State Ionics*, vol. 178, N 37-38, pp. 1890-1897 (2008).
- [2] T. Mori, H. Yamamura, “Preparation of an Alkali-Element or Alkali-Earth-Element-Doped  $CeO_2-Sm_2O_3$  System and Its Operation Properties as the Electrolyte in Planar Solid Oxide Fuel Cells.” *J. Mat. Synth. Proces.*, vol. 6 (3), pp. 175-179 (1998).
- [3] M. Dudek, “Ceramic oxide electrolytes based on  $CeO_2$  – Preparation, properties and possibility of application to electrochemical devices”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, vol. 28, pp. 965-971 (2008).
- [4] X. Sha, Z. Lü, X. Huang, J. Miao, L. Jia, X. Xin, W. Su, “Preparation and properties of rare earth co-doped  $Ce_{0.8}Sm_{0.2-x}Y_xO_{1.9}$  electrolyte materials for SOFC”, *J. Alloys Comp.*, vol. 424, pp. 315-321 (2006).

Микроструктура, электрические и оптические свойства электролита  
 $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $x = 0.10 - 0.40$ )

**В.В.Сальников, Е.Ю.Пикалова**

*ИВТЭ УрО РАН, 620990, г. Екатеринбург, ул.С.Ковалевской/Академическая, д.22/20  
mail: V.Salnikov@ihite.uran.ru*

$\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Gd}$ ) рассматриваются в настоящее время как наиболее перспективные электролиты для работы в области температур (600–800°C). Недостатком, препятствующим их успешному применению в так называемых IT-SOFC устройствах, являются его недостаточно высокие термические и механические свойства. Представляло интерес изучить в широкой области концентраций допанта микроструктуру, свойства электропроводности и оптические свойства  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ .

Твердый раствор  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$  получали методом твердофазного синтеза. Конечную стадию синтеза осуществляли в атмосфере воздуха при 1580°C, в течение 3 часов. Фазовый состав и кристаллическую структуру образцов определяли методом РФА в интервале углов  $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ . Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки JCPDS и программного пакета Peak Find v.1.03. Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) посредством растрового электронного микроскопа. Общую электропроводность измеряли 4-зондовым методом на постоянном токе в интервале температур 600–900°C в атмосфере воздуха. Эллипсометрические измерения выполнены на воздухе при комнатной температуре посредством нуль-эллипсометра L-117 Gaertner. Эллипсометрические углы  $\Delta$  и  $\Psi$  измеряли в разных участках образца путем сканирования луча лазера по поверхности образца. Полученный массив данных  $\Delta$  и  $\Psi$  усредняли. Расчет величин оптических постоянных осуществляли с помощью пакета программ.

Результаты РФА показали, что все образцы однофазны и имеют структуру флюорита (пространственная группа  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ). Определены параметры решетки и теоретическая плотность. В широкой области изменения концентраций допанта изучены зависимости  $\log\sigma-1/T$  и определены энергии активации высокотемпературной и низкотемпературной составляющей проводимости. Максимальную электропроводность проявляют образцы состава  $\text{Ce}_{0.78}\text{Sm}_{0.22}\text{O}_{2-\delta}$ . Изучено поведение общей проводимости электролита в зависимости от изменения  $\text{P}_{\text{O}_2}$ . Показано, что  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $x=0.1-0.4$ ) в широкой области изменений  $\text{P}_{\text{O}_2}$  является кислород-ионным проводником.

Исследование поверхности электролита методом СЭМ показывает, что хорошо структурированными являются образцы состава ( $x=0.15, 0.20$  и  $0.30$ ). Показано, что оптические свойства электролита зависят от количества вводимого допанта. Определены диэлектрические постоянные  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ , а также тангенс угла диэлектрических потерь,  $\text{tg}\sigma$ . Существенное изменение оптических свойств наблюдается в области составов 0,15; 0,20; и 0,35 мол.% Sm. Высказано предположение что изменение диэлектрических потерь в электролите, обусловлено возникновением структурных дефектов (например, образованием зерен, кристаллитов, пористости) при изменении концентрации допанта. Наблюдаемая корреляция изменения морфологии поверхности и оптических свойств электролита в зависимости от концентрации допанта, подтверждает эту гипотезу.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-00181).

# Структурные и электрические свойства системы $\text{Ce}_{0,8}(\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_{2-\delta}$ ( $x=0,0-1,0$ )

Пикалова Е.Ю., Мурашкина А.А.

Институт Высокотемпературной Электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, ул  
С.Ковалевской, 22

Известно, что системы на основе  $\text{CeO}_2$ , допированные редкоземельными элементами обладают высокой кислородной проницаемостью, в области высоких активностей кислорода на два порядка бóльшей, чем у циркониевого электролита, высокой ионной проводимостью при температурах ниже  $800^\circ\text{C}$  [1]. Ограниченный интерес к данным материалам был вызван тем, что эти системы считались непригодными для применения в ТОТЭ, поскольку в восстановительных атмосферах происходит восстановление  $\text{Ce}^{4+}$  до  $\text{Ce}^{3+}$ , которое приводит к существенному возрастанию электронной проводимости и к ухудшению керамических свойств материала. Однако при пониженных температурах восстановление церия происходит в значительно меньшей степени, и при  $500 - 700^\circ\text{C}$  использование электролитов на основе  $\text{CeO}_2$  достаточно перспективно [2]. Важным является поиск новых составов твердых электролитов на основе  $\text{CeO}_2$ , обладающих высокими эксплуатационными характеристиками: высокая кислородионная проводимость, устойчивость в восстановительной атмосфере, улучшенные механические свойства, низкая температура получения газоплотной керамики и т.п.

В рамках данной работы провели синтез и аттестацию образцов системы  $\text{Ce}_{0,8}(\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_{2-\delta}$  ( $x = 0,0 - 1,0$ ) и исследовали температурную зависимость электропроводности в интервале температур  $573 - 1173$  К. Исследуемые образцы являются однофазными во всем интервале составов и имеют кубическую структуру типа флюорита, плотность полученных образцов составляет  $92 - 98\%$  от теоретической.

С ростом температуры происходит увеличение электропроводности, т.е. проводимость в данных системах является термически активируемым процессом. Введение добавки приводит к увеличению общей проводимости, максимум проводимости соответствует составу  $\text{Ce}_{0,8}(\text{Sm}_{0,9}\text{Ca}_{0,1})\text{O}_{2-\delta}$ . Со-допирование трехвалентного допанта ( $\text{Sm}^{3+}$ ) катионами низшей валентности ( $\text{Ca}^{2+}$ ) приводит к увеличению количества кислородных вакансий. Кроме того, растворение кальция в решетке  $\text{CeO}_2$ , имеющего эффективный ионный радиус больший, чем  $\text{Ce}^{4+}$ , приводит к ее расширению, что, во-первых, может облегчить миграцию ионов кислорода, и, во-вторых, минимизировать влияние изменения параметров решетки при смене окислительных условий на восстановительные.

[1] Ceria-based materials for solid oxide fuel cells / V. V. Kharton, F. M. Figueiredo, L. Navarro, E. N. Naumovich, A. V. Kovalevsky, A. A. Yaremchenko, A. P. Viskup, A. Carneiro, F. M. B. Marques, J. Frade. // Journal of Materials Science. - 2001. - Vol. 36, N 5. - P. 1105-1117.

[2] Steel, B. C. H. Appraisal of  $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$  electrolytes for IT-SOFC operation at  $500^\circ\text{C}$  / B.C.H. Steel // Solid State Ionics. - 2000. - Vol.129, N 1-4. - P. 95-110.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, грант номер 09-03-00181.

## Исследование твердооксидных топливных элементов с тонкопленочным электролитом методом импедансной спектроскопии.

**А.А.Соловьев<sup>1</sup>, Н.С.Сочугов<sup>1</sup>, А.В.Шипилова<sup>1</sup>, К.Б.Ефимова<sup>2</sup>, А.Е.Тумашевская<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*ИСЭ СО РАН, 634055, г. Томск, пр.Академический д.2/3*

<sup>2</sup>*Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр. Ленина, 30  
mail: andrewsol@mail.ru*

Целью работы было исследование методом импедансной спектроскопии планарных топливных ячеек среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и выявление связи полученных характеристик со структурой и параметрами синтеза  $ZrO_2:Y_2O_3$  (YSZ) электролита. Для формирования тонкопленочного (толщиной 3-5 мкм) электролита использовался разработанный нами комбинированный метод, включающий в себя реактивное магнетронное распыление ZrY катода и импульсную электронно-пучковую обработку.

Для сравнительного анализа были отобраны 3 образца единичных ячеек топливных элементов (ТЭ) изготовленных по следующей технологии. Образец №1 представлял собой пористый анод Ni/YSZ, на который методом импульсного реактивного магнетронного распыления  $Zr_{0,86}Y_{0,14}$  катода был нанесен слой электролита толщиной 5 мкм. Осаждение YSZ электролита проводилось в  $Ar/O_2$  атмосфере при давлении 0.2-0.3 Па на нагретые подложки до температуры 600°C подложки. Использовался импульсный режим работы магнетрона с частотой 50 кГц и мощностью разряда 1.5 кВт. Катод формировался методом нанесения и высушивания пасты из  $LaSrMnO_3$  (Fuelcellmaterials, USA).

При изготовлении образцов №2 и 3 на пористый анод сначала наносился подслоя YSZ электролита толщиной 0.35 и 1.5 мкм, соответственно. После этого образцы подвергались импульсной электронно-пучковой обработке (ЭПО) со следующими параметрами пучка: энергия электронов 10-12 кэВ, ток пучка ~15 кА, длительность импульса 2-3.5 мкс, плотности энергии пучка 0.8 Дж/см<sup>2</sup>, число импульсов 2-3. Затем на облученный подслоя наносился основной слой электролита толщиной ~2.5 мкм и намазывался  $LaSrMnO_3$  катод.

Исследование электрических характеристик ячеек проводилось в устройстве ProboStat<sup>TM</sup> фирмы NorECs в диапазоне рабочих температур 550-800°C. В качестве топлива для ТОТЭ использовался водород, в качестве окислителя – воздух или кислород. Измерения спектров импеданса проводились с помощью импедансметра Z – 500 PX (ООО «Элинс», Черноголовка) в диапазоне частот от 1 Гц до 30 кГц с амплитудой 1 мВ.

С помощью сканирующей электронной микроскопии было показано, что у ТЭ №1 YSZ электролит, нанесенный магнетронным распылением, имеет хотя и плотную, но столбчатую структуру. В то же время было показано, что ЭПО подслоя YSZ электролита у ТЭ №2 и 3 приводит к его высокоскоростному плавлению и рекристаллизации. В результате этого формирование второго слоя YSZ электролита происходит уже без столбчатой структуры, что немаловажно с точки зрения получения газонепроницаемого слоя.

Годографы импеданса, полученные для образцов №1 и 2 при температурах 600-700°C, приведены на рис. 1. Сопротивление электролита, определялось по точке пересечения высокочастотной области годографа с действительной осью импеданса. Так для образца №1 сопротивление электролита увеличивалось с 0.25 до 1.8 Ом при снижении температуры с 800 до 600°C. Для образцов №2 и 3 в этом же температурном диапазоне сопротивление электролита увеличивается со снижением температуры с 0.27 до 0.92 и 0.42 Ом, соответственно. Т.о. при температуре 800°C сопротивление электролита исследуемых образцов примерно одинаково и равно 0.25-0.27 Ом, но при



снижении температуры у образцов с подслоем электролита, обработанным электронным пучком наблюдается существенно меньшее сопротивление электролита. При этом разница в сопротивлении слоя YSZ образца №1 и образцов №2,3 тем больше, чем ниже температура. Более низкие сопротивления электролита сформированного с использованием ЭПО по-видимому связаны с возможностью импульсного плавления формировать слои с ультрамелкозернистой и нанокристаллической структурой [1].

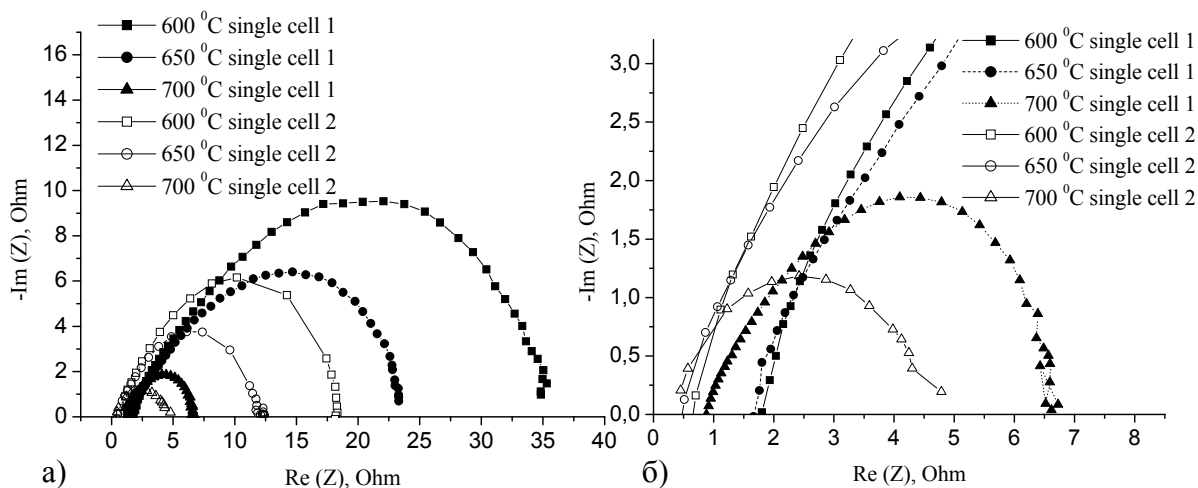


Рис. 1. Спектры импеданса топливных ячеек № 1 и 2 , измеренные при 600, 650 and 700°C на воздухе (а), увеличенный фрагмент высокочастотной части импеданса (б)

Анализ спектров импеданса исследуемых ячеек показал, что при высоких температурах (около 800°C) годографы представляют собой полуокружности с центром, располагающимся ниже действительной оси импеданса. Для описания таких спектров используют эквивалентные схемы с элементом постоянной фазы [2].

При снижении температуры ниже 800°C для ТЭ №1 и ниже 700-750°C для ТЭ №2 и 3, годографы начинают описываться двумя частично перекрывающимися полуокружностями. Как правило, импедансный спектр поликристаллических материалов в комплексной плоскости, имеющий две полуокружности, свидетельствует о вкладе в общую проводимость материала объема зерен и их границ [3]. Такие спектры моделируются последовательным соединением двух параллельных цепочек из емкости и сопротивления. Изменение характера импедансных спектров со снижением рабочей температуры связано, по-видимому, с тем, что начинает проявляться зеренная структура электролита. При этом для ТЭ №2 и 3 она начинает сказываться при меньших температурах вследствие меньшего размера зерен в пленке электролита.

Перспективность использования ЭПО при формировании YSZ электролита среднетемпературных твердооксидных топливных элементов также была подтверждена измерением вольт-амперных и мощностных характеристик. При 650°C ТЭ №1 продемонстрировал удельную мощность 70 мВт/см<sup>2</sup> на воздухе, в то время как удельная мощность образцов №2 и 3 при тех же условиях составила 180 мВт/см<sup>2</sup>.

## Литература

- [1] V. Rotshtein, Yu. Ivanov, A. Markov «Surface treatment of materials with low-energy, high-current electron beams». Chapter 6 in Book “Materials surface processing by directed energy techniques” p. 205-240. Ed. by Y. Pauleau, Elsevier, 2006, 736 p.
- [2] Е.С. Буянова, Ю.В. Емельянова «Импедансная спектроскопия электролитических материалов», Уральский государственный университет, Екатеринбург, 2008, 70 с.
- [3] С.В. Гнеденков, С.Л. Синебрюхов «Импедансная спектроскопия в исследовании процессов переноса заряда», *Вестник ДВО РАН*, № 5, 6-16, (2006).

## Особенности формирования тонких пленок электролита YSZ методом ЭФО на пористых катодах

**Е.Г. Калинина<sup>1</sup>, А.П. Сафронов<sup>2</sup>, Ю.А. Котов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт электрофизики УрО РАН, 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 106

<sup>2</sup>Уральский государственный университет, 620083, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51  
mail: kalinina@iep.uran.ru

Одним из направлений улучшения эксплуатационных характеристик электрохимических генераторов на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является использование тонких ( $\leq 10$  мкм) газоплотных слоёв твёрдых электролитов, нанесённых на электроды. Преимущества, создаваемые переходом к тонким плёнкам электролита стимулируют интенсивный поиск методов, позволяющих получать газоплотные тонкие плёнки с приемлемой стоимостью в массовом производстве. Для получения тонких керамических покрытий привлекательно выглядит метод электрофоретического осаждения (ЭФО), который интенсивно исследуется, начиная с 1992 года. Технология ЭФО включает приготовление устойчивой суспензии дисперсного керамического материала в жидкости и его нанесение на покрываемую поверхность действием постоянного электрического поля напряженностью 10–200 В/см. Метод достаточно прост в аппаратном оформлении, практически индифферентен к форме покрываемой поверхности, имеет высокую производительность и хорошо адаптируется к массовому производству.

Методом испарения - конденсации при нагреве мишени излучением импульсного  $\text{CO}_2$ -лазера был получен нанопорошок  $\text{ZrO}_2$ , стабилизированный 9.8 мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (YSZ), Удельная поверхность порошка YSZ была определена объемным вариантом метода БЭТ по низкотемпературной равновесной сорбции паров азота из смеси с гелием на вакуумной сорбционной установке Micromeritics TriStar 3000 и составила  $54.6 \text{ м}^2/\text{г}$ . На просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2100 были получены электронные микрофотографии частиц YSZ (рис.1), и числовое распределение частиц по размерам. При этом средний диаметр, определенный по измерению 4013 частиц составил 10.9 нм ( $\sigma = 1.7$ ).

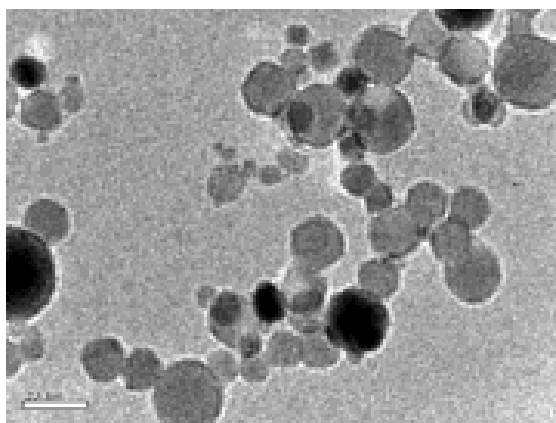


Рис.1. Микрофотография образца нанопорошка YSZ (JEOL JEM 2100)

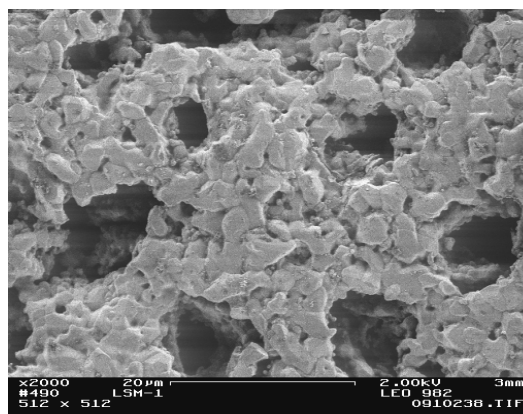


Рис.2. Электронная микрофотография пористого  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSM) катода

Особенностью использования метода ЭФО для получения тонкого слоя твердооксидного электролита ТОТЭ является то, что в качестве подложки, на которой происходит процесс осаждения наночастиц, является пористый катод. Пористость необходима для обеспечения подвода газообразного кислорода к трехфазной границе, на

которой происходит его восстановление и дальнейший транспорт через пленку электролита. Поэтому к морфологии катода предъявляются высокие и во многом противоположные требования: с одной стороны, необходимо обеспечить наибольшую пористость для облегчения диффузии газа, с другой стороны, пористость является препятствием для получения однородного газоплотного покрытия методом ЭФО.

На рис.2 представлена электронная микрофотография использованного пористого LSM катода, из которой видно, что LSM катоды характеризуются неоднородной структурой, в которой присутствуют крупные поры размером 5-15 мкм. Была измерена газопроницаемость LSM катодов. Коэффициент газопроницаемости определяли на манометрической установке, измеряя кинетику спада разряжения со 100 мм рт.ст. в стандартном объеме в результате натекания воздуха через пористую структуру LSM катода заданной площади и толщины. Показано, что спад разряжения происходит по экспоненциальному закону. Характеристическое время натекания позволило рассчитать коэффициент газопроницаемости пористого материала по закону Дарси, который составил  $11,4 \cdot 10^{-3}$  мкм<sup>2</sup>.

Поскольку размер пор катода почти на два порядка превышал диаметр наночастиц YSZ, при ЭФО происходило не на поверхности, а в порах катода и слой электролита на катоде не образовывался. Для обеспечения тонкопористой структуры в поверхностном слое катода методом ЭФО проводили электрофоретическое осаждение шихты LSM для того, чтобы закрыть крупные поры катода. Перед нанесением шихты LSM мололи на диссольтвере DISPERMAT (Германия) со скоростью 300 об./мин 3 часа в изопропиловом спирте до обеспечения удельной поверхности 13 м<sup>2</sup>/г. Нанесенный слой шихты нагревали до 1050°C на воздухе с изотермической выдержкой 15 мин. На подготовленную таким образом поверхность катода электрофоретически осаждали YSZ, в результате чего на поверхности пористого катода был получен 4 мкм слой YSZ с промежуточным 25 мкм подслоем LSM (рис. 3). Полученные результаты показывают,

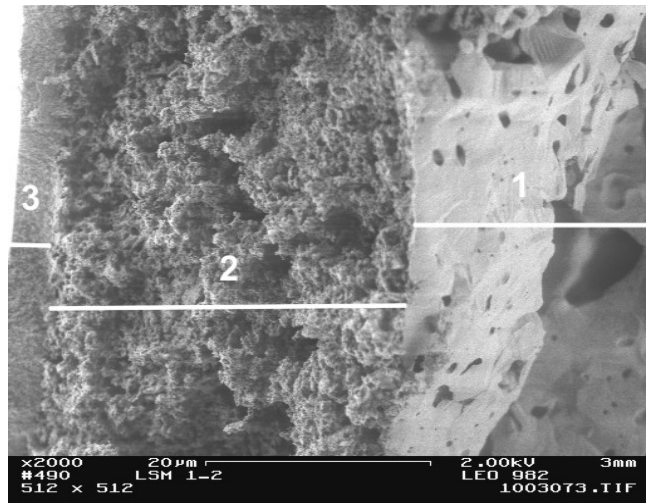


Рис.3. Микрофотография образца LSM катода (1) с ЭФО слоями LSM (2) и YSZ (3)

что наибольшим размером пор, который еще не приводит к заметному проникновению нанопорошка YSZ внутрь электрода, является величина 1 мкм. Эта величина на два порядка превышает средний размер наночастиц и на порядок – средний размер агрегатов. Показано, что при использовании для ЭФО наночастиц средним размером 10–20 нм максимальный размер пор на покрываемой поверхности не должен превышать 0.5 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП № П 1752 и программы президиума РАН «Основы фундаментальных исследования нанотехнологий и наноматериалов».

### Литература

[1] А.П. Сафронов, Е.Г. Калинина, Ю.А. Котов, А.М. Мурзакаев, О.Р. Тимошенкова, “Электрофоретическое осаждение нанопорошков на пористой поверхности”, *Ж. Российские нанотехнологии*, Т.1. №1-2, С.162-169 (2006).

# Сравнительное исследование транспортных и механических характеристик твердого электролита $ZrO_2$ , допированного скандием

Курицына И.Е., Бредихин С.И., Коровкин Е.В., Сеницын В.В.

Институт физики твердого тела РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

Хорошо известно, что допирование  $ZrO_2$  скандием приводит к заметному повышению ионной проводимости по сравнению с твердым раствором на основе иттрия. Это позволяет существенно понизить рабочую температуру электрохимического устройства при сохранении высокой проводимости разделительной мембраны, что весьма важно для увеличения ресурса эксплуатации и надежности электрохимических реакторов, таких как твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), электролизеров, сенсоров и ряда других.

В данной работе нами были отработаны режимы получения газоплотных мембран ряда соединений на основе диоксида циркония, допированного скандием, и изучены их транспортные и механические свойства. Исследования проводились на промышленных порошках (Sumitomo Corporation, Chemical Department) составов  $ZrO_2+10\text{mol}\%Sc_2O_3+1\text{mol}\%Y_2O_3$  (10Sc1YSZ),  $ZrO_2+10\text{mol}\%Sc_2O_3+1\text{mol}\%Ce_2O_3$  (Sc1CeSZ),  $ZrO_2+10\text{mol}\%Sc_2O_3$  (10ScSz), которые являются перспективными материалами в качестве разделительных

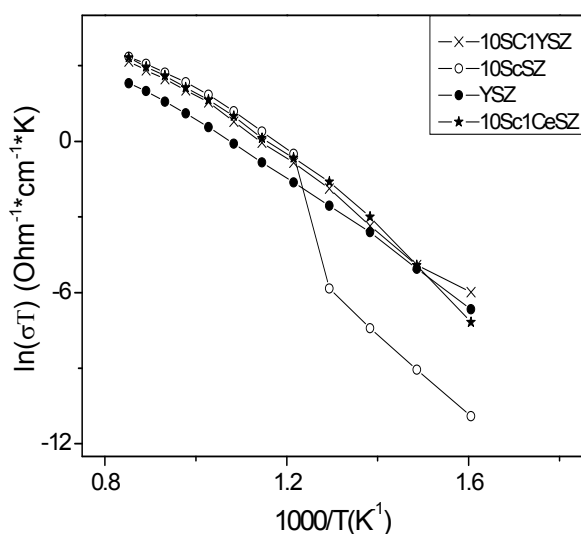


Рис.1. Температурные зависимости проводимости скандий-допированных образцов в сравнении с YSZ

мембран ТОТЭ.

Газоплотные мембраны получали путем прессования исходных порошков соответствующих составов до давлений  $\sim 5\text{--}10$  МПа с последующим отжигом при температуре  $1550^\circ\text{C}$ . Структурную аттестацию полученных образцов проводили рентгеновским и электронно-микроскопическим методами. Установлено, что образцы составов 10Sc1YSZ и 10Sc1CeSZ имеют кубическую структуру, тогда как 10ScSz – ромбоэдрическую. Плотность электролитических мембран определяли гидростатическим взвешиванием и она составляла  $\sim 90\text{--}94\%$  от рентгеновской.

Объемную проводимость вычисляли из импедансных спектров, измеренных в частотном диапазоне 40 Гц–15 МГц. На рис. 1 показаны температурные зависимости скандий-допированных образцов в сравнении с «классическим» YSZ. Видно, что ионная проводимость соединений 10Sc1YSZ и 10Sc1CeSZ при температурах выше  $700^\circ\text{C}$  примерно в 2.5–3 раза превышает ионную проводимость YSZ. Для состава 10ScSz на температурной зависимости проводимости при  $T=550^\circ\text{C}$  обнаружена скачкообразная аномалия, связанная с фазовым переходом. Калориметрические исследования образца этого состава также подтверждают существование при этих температурах фазового перехода с эндотермическим тепловым эффектом  $\Delta Q=1.17$  кДж/моль и скачком энтропии  $\Delta S=1.42$  Дж/моль·К. Установлено, что механическая прочность (напряжение разрушения) скандий-допированных образцов 10ScSz, 10Sc1YSZ и 10Sc1CeSZ и YSZ монотонно

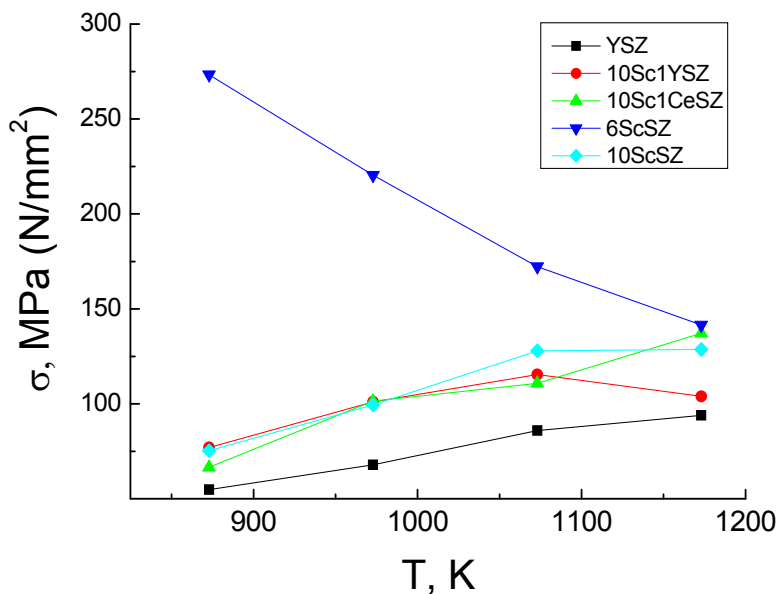


Рис.2. Температурная зависимость предела прочности  $\sigma$  для исследованных в данной работе образцов

активации на базе этой модели качественно согласуются с экспериментальными данными.

увеличивается с температурой, тогда как для  $ZrO_2+6mol\%Sc_2O_3$  (6ScSZ) наблюдается обратная зависимость (рис.2).

Сравнительный анализ транспортных характеристик исследованных образцов позволяет предположить, что наблюдаемое повышение ионной проводимости связано с так называемым, химическим давлением, возникающим в результате разницы ионных радиусов допированных элементов.

Сделанные нами оценки энтальпии

# Роль ионов $Sc^{3+}$ в формировании фазового состава керамики 89 мол.% $ZrO_2$ - 10 мол.% $Sc_2O_3$ - 1 мол.% $CeO_2$

**Г.Я Акимов, Ю. А. Комыса, Г.А.Маринин**

*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург-72, 83114, г. Донецк-114, Украина  
mail: gencer47@ukr.net*

Среди бинарных оксидных систем на основе  $ZrO_2$  наибольшей проводимостью обладает керамика состава  $ZrO_2 + Sc_2O_3$  (8-11 мол.%) [1,2]. Использование данного материала в качестве электролита топливных элементов (ТЭ, SOFC) позволяет снизить рабочую температуру с 1000 до 700°C. Однако авторы многих работ [3-6] указывают на высокую чувствительность проводимости данной керамики к содержанию  $Sc_2O_3$ , а так же к предыстории создания образца. В настоящей работе приведены результаты исследования влияния характеристик исходного порошка на формирование электропроводных свойств керамики 89 мол.%  $ZrO_2$  - 10 мол.%  $Sc_2O_3$  - 1 мол.%  $CeO_2$ , полученной с использованием холодного изостатического прессования (ХИП).

В работе для изготовления образцов использовались два порошковых материала состава 89 мол.%  $ZrO_2$  - 10 мол.%  $Sc_2O_3$  - 1 мол.%  $CeO_2$ : DKKK (Япония) и DFТИ (ДонФТИ НАН Украины). На рисунке 1 представлены микрофотографии исходных порошковых материалов. Судя по данным снимкам, исходные порошки существенно отличаются как по размеру кристаллитов, так и по степени агломерации.

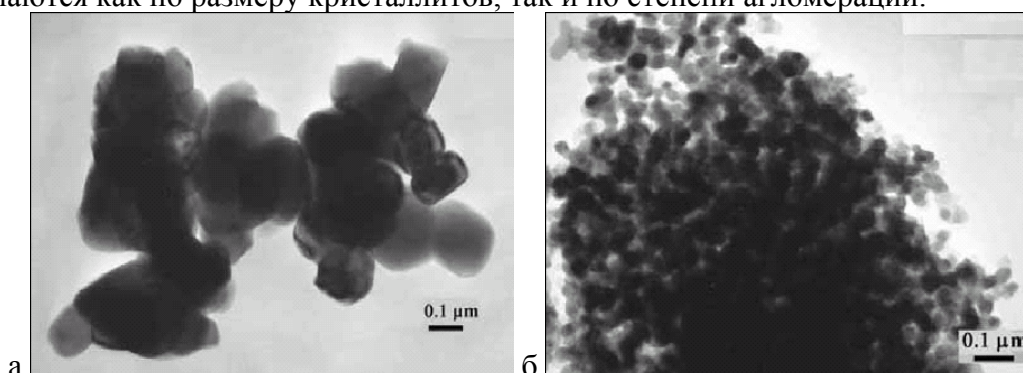


Рис. 1. Микрофотографии порошков: а – DKKK, б – DFТИ.

Образцы прессовали в бумажной пресс-форме давлением ХИП 1ГПа. Спекание образцов проводилось при температуре 1550°C на воздухе в течение 3-х часов. Плотность образцов измерялась геометрическим методом. Размер зерен керамики, а также поэлементный состав определялся на изломе с помощью сканирующего микроскопа JSM-6490LV(Япония). Фазовый состав образцов определялся при комнатной температуре рентгенографическим методом с помощью автоматической съемки дифрактограмм на аппаратно-програмном комплексе ДРОН-3 в  $CoK\alpha$ -излучении.

Электропроводность измерялась по двухзондовой схеме с помощью RLC-метра E7-13 с рабочей частотой 1 кГц.

В таблице 1 приведены данные о плотности, размере зерен, фазовом составе, а также элементном составе образцов.

Таблица 1. Характеристики исследуемых образцов.

Образец	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\langle d \rangle$ , мкм	$Sc^{3+}$ , %	$Ce^{4+}$ , %	T*, %	R**, %	F***, %
DFТИ	4.7	5	11.0	1.1	11	24	65
DKKK	5.1	14	9.3	1.13	0	0	100

\* - тетрагональная фаза, \*\* - ромбоэдрическая фаза, \*\*\* - кубическая фаза

После спекания образец DKKK, согласно таблице 2, имеет однородную кубическую структуру. Образец DFTI, напротив, имеет более сложный фазовый состав, обнаруживается даже тетрагональная модификация, нехарактерная для 10 мол.% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

На рисунке 3 представлены графики температурной зависимости проводимости образцов.

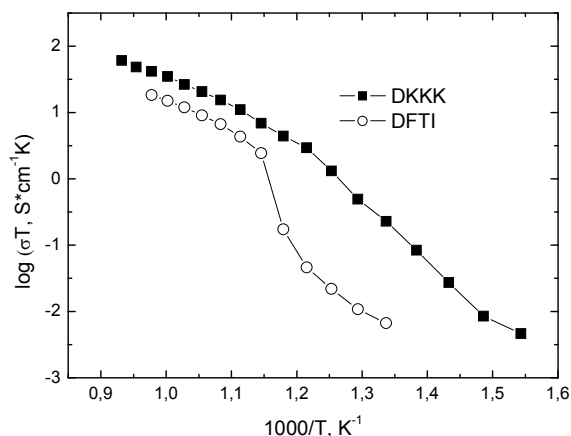


Рис. 2. Кривые Аррениуса для исследуемых образцов

Кривая, соответствующая образцу DKKK, имеет классический для данного типа материалов вид, чего нельзя сказать об образце DFTI, на температурной зависимости которого наблюдается перегиб в области 600°C. Как известно, такие перегибы являются характерными для чистой керамики ZrO<sub>2</sub> + Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (т.е. системы, не содержащей стабилизирующей добавки CeO<sub>2</sub>). Они обусловлены изменением энергии активации проводимости в температурной области выше 600°C в результате фазового перехода R→F. Т.о., можно предположить, что ионы церия Ce<sup>4+</sup> распределились крайне неравномерно по объему зерен материала DFTI. То же самое можно сказать об ионах Sc<sup>3+</sup>. В последнем случае могла реализоваться ситуация, когда ионы скандия сегрегируются в приграничных областях зерен. Более высокое содержание ионов стабилизирующей примеси в границе зерен уже наблюдалось авторами работы [7] на системе ZrO<sub>2</sub> + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Учитывая меньший радиус ионов скандия Sc<sup>3+</sup> по сравнению с Y<sup>3+</sup>, преимущественное расположение Sc<sup>3+</sup> на границе зерен кажется вполне правдоподобным. Т.о., в керамике DFTI, реализуется ситуация, когда в приграничной области возможно избыточное содержание стабилизирующей примеси, что, в свою очередь, может приводить к тому, что граница зерен находится преимущественно в ромбоэдрической модификации.

Список литературы:

- [1] Пальгуйев С.Ф., Нейумин А.Д., Стрекаловский В.Н. // Электрохимия расплавленных солевых и твердых электролитов. 1966. Вып. 9. С. 149.
- [2] M. Dixon, I.D. Lagrange, U. Merten, C.F. Miller, J.T. Porter // J. Electrochem. Soc. 1963. Vol. 110 (4). P. 276.
- [3] R. Ruth, H.J. Garret, R.F. Domagala, V.A. Patel // J. Am. Ceram. Soc. 1977. Vol. 60 (9-10). P. 399.
- [4] C. Haering, A. Roosen, H. Schichl, M. Schnöller // Solid State Ionics. 2005. Vol. 176. P. 261.
- [5] Dokyol Lee, Insung Lee, Youngsuck Jeon, Rakhyun Song // Solid State Ionics. 2005. Vol. 176. P. 1021.
- [6] S. Hui, J. Roller, S. Yick, X. Zhang, C. Deces-Petit, Y. Xie, R. Maric, D. Ghosh // Journal of Power Sources. 2007. Vol. 172. P. 493.
- [7] K. Matsui, Y. Horikoshi, M. Ohgai // J. Am. Ceram. Soc. 2003. Vol. 86 (8). P. 1401.

Электропроводность керамики состава  
90,5 mol.% ZrO<sub>2</sub> + 9 mol. % Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 0,5 mol. % La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
в окрестности полиморфного фазового перехода

**В.И. Барбашов, Е.В. Несова**

*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины,  
ул. Р.Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина,  
mail: [v.barbashov@mail.ru](mailto:v.barbashov@mail.ru)*

Кубическая фаза диоксида циркония, обладающая наивысшей ионной проводимостью среди других полиморфных фаз, может быть стабилизирована различными примесями оксидов металлов, среди которых важное место занимают оксиды трехвалентных металлов, поскольку помимо стабилизирующего воздействия они создают в кристаллической решетке диоксида циркония анионные вакансии. В качестве стабилизирующей примеси наиболее широко используются Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, причем последний демонстрирует более высокую удельную проводимость [1].

Одним из наиболее существенных недостатков системы ZrO<sub>2</sub> - Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является деградация ее высоких проводящих свойств при характерных температурах эксплуатации топливных элементов 1000-1200 К, которая связана с уменьшением концентрации ионов скандия в объеме зерен вследствие его миграции на поверхность и в границы зерен. С целью уменьшения коэффициента диффузии скандия материал дополнительно допируется ионами, имеющими больший радиус по сравнению с ионами циркония. Идея исследования заключалась в замене катионов церия в системе ZrO<sub>2</sub>-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> эквивалентным количеством катионов лантана. При этом принималось во внимание три обстоятельства: первое, что при примерно равных массах ионный радиус лантана больше ионного радиуса церия ( $r_{La}=1.30 \text{ \AA}$ ,  $r_{Ce}=1.11 \text{ \AA}$ ); во-вторых, использование в качестве дополнительного «стабилизатора» трехвалентных ионов лантана должно приводить к росту концентрации кислородных вакансий и, следовательно, к увеличению ионной проводимости и, в-третьих, поскольку в электродах топливных элементов часто используются соединения, содержащие лантан, то стабильность работы устройств в высокотемпературной области будет, предположительно, достаточно высокой.

В экспериментах исследовалась керамика составов 89 mol.% ZrO<sub>2</sub> + 10 mol. % Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1 mol. % CeO<sub>2</sub> (порошок фирмы DKKK) и 90,5 mol.% ZrO<sub>2</sub> + 9 mol. % Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 0,5 mol. % La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученного по методики обратного совместного осаждения.

Керамические образцы после компактирования с использованием гидростатического давления 0,6 GPa спекались при температуре 1550 °С в течение 2-х часов. Плотность спеченной керамики изученных составов, средний размер зерна и энергия активации для выделенных температурных интервалов приведены в Таблице I. Нагрев и охлаждение образцов осуществлялись со скоростью не превышающей 2 К/мин.

**Таблица I.**

**Плотность, размер зерна и энергия активации исследуемых образцов**

№ образца	Состав	$\rho$ , g/sm <sup>3</sup>	$d$ , mkm	$E$ , eV	
				$T < 700 \text{ K}$	$T > 900 \text{ K}$
1	89 mol.% ZrO <sub>2</sub> + 10 mol. % Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1 mol. % CeO <sub>2</sub>	5.4	16	1.54	1.19
2	90,5 mol.% ZrO <sub>2</sub> + 9 mol. % Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,5 mol. % La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,27	2	1.19	1.58



На Рис. 1 приведены аррениусовские зависимости удельной проводимости от обратной температуры для исследуемых образцов в режимах медленного нагрева или охлаждения со скоростью  $\leq 2$  K/min. Из рисунка видно, что на зависимостях  $\lg(\sigma T) - 1/T$  для образца (2) обнаруживается скачкообразное изменение удельной проводимости, носящее гистерезисный характер (переход из ромбоэдрической фазы в кубическую). Удельная проводимость в области гистерезиса изменяется более чем на порядок. Для керамики изготовленной из порошка фирмы ДККК на кривой зависимости проводимости от обратной температуры обнаруживается только точка излома при  $T=713$  К. Гистерезисных свойств указанный материал не проявляет, что может быть следствием двух причин: отклонением фактических значений концентраций  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и  $\text{CeO}_2$  от заявленных в исходном составе в сторону меньших значений, и/или существенно большим размером зерен и, следовательно, малой величиной лапласова давления. Для образца (2) величина этого давления равна 0.1 ГПа.

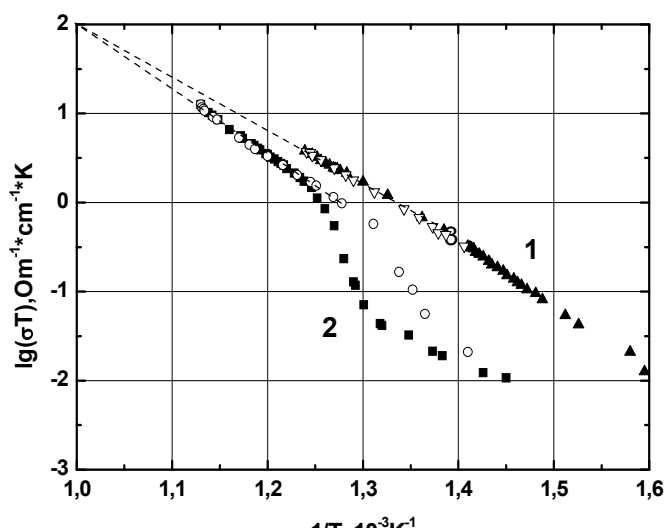


Рис. 1. Зависимость удельной проводимости образцов: 1- ДККК, 2- допированных  $\text{La}_2\text{O}_3$ : темные значки – нагрев, светлые – охлаждение

Заслуживающим внимание является большая чувствительность удельной проводимости к изменению температуры в области высоких температур для керамики допированной  $\text{La}_2\text{O}_3$ , следствием такой высокой чувствительности является соответственно большая величина энергии активации, табл.1. Как показывают экстраполяционные прямые для образцов, при температурах выше 1000К менее плотная керамика стабилизированная лантаном будет иметь более высокую удельную проводимость по сравнению с керамикой из порошка ДККК, что делает ее перспективным материалом для топливных элементов.

Анализ физических характеристик керамики состава 90,5 mol.%  $\text{ZrO}_2$  + 9 mol.%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  + 0,5 mol.%  $\text{La}_2\text{O}_3$ , выполненный на основе барической модели, показывает, что она имеет, по-видимому, еще резерв по повышению удельной проводимости. В частности, это может быть достигнуто созданием более плотной керамики и уменьшением примерно до 8,5 mol.% содержания  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Снижение в используемой керамике концентрации скандия будет способствовать ее удешевлению, что является дополнительным аргументом в пользу использования лантана в качестве допирующей примеси.

## Литература

- [1] S. P. S. Badwal, F. T. Ciacchi, D. Milosevic «Scandia–zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell operation», *Solid State Ionics*, vol. 91, pp. 136-137, (2000).
- [2] В.И. Барбашов, Ю.А. Комыса., Е.В. Несова «О барическом механизме ионной проводимости в диоксиде циркония », *ФТВД*, 18, 148-153, (2008).

# Структурная и термическая устойчивость кислородных проводников BIMEVOX

**А. Н. Шатохина<sup>1</sup>, М. В. Морозова<sup>1</sup>, В. В. Хисаметдинова<sup>1</sup>, Ю. В. Емельянова<sup>1</sup>,  
Е. С. Буянова<sup>1</sup>, В. М. Жуковский<sup>1</sup>, С. А. Петрова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Уральский государственный университет им. А. М. Горького, 620083, Екатеринбург,  
пр. Ленина, 51

<sup>2</sup>Институт металлургии УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101  
mail: hn1986@mail.ru

Семейство твердых электролитов с общей формулой  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$ , получившее в научной литературе название BIMEVOX, показывает достаточно высокие значения кислородно-ионной проводимости в среднетемпературном интервале 550-950К. Для применения в качестве мембран электрохимических устройств материалы должны обладать структурной и термической устойчивостью в широком интервале термодинамических параметров и длительных временных выдержках.

В настоящей работе представлена комплексная информация о процессах формирования и устойчивости структурных модификаций ультрадисперсных порошков твердых растворов  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$  (BIFEVOX), где  $x=0.05-0.6$  и  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cu}_{x/2}\text{Ti}_{x/2}\text{O}_{11-x}$  (BICUTIVOX), где  $x=0.025-0.50$ . Синтез соединений проводили по стандартной керамической технологии и с использованием жидких прекурсоров в температурном интервале 770-1070К. Методами лазерной дифракции и оптической микроскопии показано, что средний размер зерен полученных порошков варьируется в пределах 0.4-5 мкм (синтез через жидкие прекурсоры) и 1-15 мкм (твердофазный синтез). С помощью РФА установлены границы областей гомогенности твердых растворов BIMEVOX и областей существования полиморфных модификаций при комнатной температуре. При небольшом содержании МЕ твердые растворы кристаллизуются в моноклинной или орторомбической модификации, при увеличении концентрации допанта происходит образование тетрагональной  $\gamma$ -модификации. Уточнение кристаллической структуры, расчет координат атомов и расстояний металл-кислород для твердых растворов различных модификаций проведено методом полнопрофильного анализ Ритвелда. С использованием дилатометрических измерений определены условия спекания керамических мембран из полученных порошков, установлены значения КТР.

Температуры фазовых переходов и изменение структурных параметров в процессах нагревания-охлаждения и варьировании парциального давления кислорода оценивали методами высокотемпературного РФА, ДСК и дилатометрии. Например, твердый раствор состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.9}\text{Cu}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{11-\delta}$  при нагревании претерпевает два фазовых перехода, что сопровождается изменением вида дифрактограмм в соответствующих температурных интервалах и наличием перегибов на дилатометрических кривых и кривых ДСК. Исследование кристаллической структуры тетрагонального  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$  в зависимости от температуры и парциального давления кислорода выявило значительную устойчивость данной модификации в достаточно широком интервале термодинамических параметров. В некоторых случаях (например, для состава  $\text{Bi}_4\text{Fe}_{0.6}\text{V}_{1.4}\text{O}_{11-\delta}$ , имеющего орторомбическую решетку) при изменении температуры выявлено нелинейное изменение параметра  $c$  при монотонном изменении других параметров, включая объем элементарной ячейки. При этом ход зависимостей воспроизводится в циклах нагрев-охлаждение, что совместно с отсутствием переходов на кривых ДСК и термического расширения свидетельствует о стабильности составов BIFEVOX. При варьировании парциального давления кислорода выявлено, что изменение структуры тетрагональной модификации BIFEVOX в орторомбическую, происходит в среде с низким содержанием кислорода (при  $\lg P_{\text{O}_2} = -18.0$  (атм.)) и при

температуре выше 770К. Однако, во всем исследованном интервале температур  $298 \leq T, K \leq 1073K$  и парциальных давлений кислорода  $-18 \leq \lg P_{O_2} \leq -0.667$  (атм) не происходит разложения образца.

Для оценки структурной и термической устойчивости BIMEVOX на воздухе при длительных временных выдержках, образцы отжигались при температурах 723, 823, 923, 973, 1023, 1083К в течение двух недель в прямом и обратном порядке. Для всех исследованных составов BICUTIVOX замечено изменение симметрии ячейки и наличие фазовых переходов при осуществлении длительных циклов нагрева-охлаждения. Кроме того, происходит частичное разложение некоторых составов с образованием примесей. Например, у состава  $Bi_4V_{1.95}Cu_{0.025}Ti_{0.025}O_{10.95}$  после 2 недель отжига при 823К появляются примеси  $BiVO_4$  (порядка 4%) и  $Bi_{3.5}V_{1.2}O_{8.25}$  (порядка около 1%). Смесь полностью трансформируется в твердый раствор BICUTIVOX при 923К. При дальнейшем увеличении температуры до 1083К моноклинная модификация  $Bi_4V_{1.95}Cu_{0.025}Ti_{0.025}O_{10.95}$  трансформируется в тетрагональную. При выдержке образца при температуре 1023К высокотемпературная  $\gamma$ -модификация вновь переходит в более низкосимметричную моноклинную.

Для твердых растворов BIFEVOX наблюдается иная картина. При увеличении температуры до 823К (2 недели отжига) в составе образцов  $Bi_4V_{1.95}Fe_{0.05}O_{10.95}$  и  $Bi_4V_{1.9}Fe_{0.1}O_{10.9}$  (отнесенных после синтеза к  $\alpha$ -модификации), кроме основных твердых растворов BIMEVOX также появляются примеси состава  $BiVO_4$  (порядка 4%) и  $Bi_{3.5}V_{1.2}O_{8.25}$  (около 1%). Смесь полностью трансформируется обратно в BIFEVOX при 923К для обоих составов.

Для  $Bi_4V_{2-x}Fe_xO_{11-\delta}$  с  $x=0.3; 0.4$ , аттестованных как  $\gamma$ -модификация, и с  $x=0.6$ , имеющего орторомбическую симметрию элементарной ячейки, во всем температурном диапазоне не выявлено изменения структуры или появления дополнительных фаз. Это свидетельствует об устойчивости данной серии твердых растворов при проведении термоциклических процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы»).

## Исследование состояние межзеренных границ ионопроводящей керамики 9YSZ с субмикронным масштабом структуры

**В.Р.Хрустов, А.С.Липилин, В.В.Иванов, А.М.Мурзакаев, А.В.Таранов\*,  
Е.Н.Хазанов\***

*Институт Электрофизики УрО РАН, г.Екатеринбург, 620016, ул. Амундсена, 106;  
\*Институт радиотехники и электроники РАН, Москва, 125009, ул. Моховая, 11, корп.7  
e-mail: khrustov@iep.uran.ru*

Состояние межзеренных границ (МГ) в поликристаллических материалах является одним из важнейших параметров, определяющих макро свойства материала. Еще большее значение МГ приобретают в нанокерамиках – в том случае, если средний размер зерна много меньше микрона – в диапазоне 10–300 нм. Относительно ионопроводящих керамик этот вопрос становится еще более актуальным, так как электропроводность границ может определять общую электропроводность керамики. Тем не менее, влияние масштаба структуры на ионотранспортные свойства керамик остается неопределенным. В соответствии с классическими моделями, электропроводность керамики убывает с уменьшением размера зерна. Однако, по недавним данным [1] электропроводность МГ растет при уменьшении среднего размера зерна с 300 до 100 нм.

В настоящей работе в керамиках с размером зерна от 100 до 1000 нм состояние границ зерен кубического 9YSZ (твердый раствор  $Y_2O_3$  (9 мол. %) в  $ZrO_2$ ) было исследовано методом фоновой спектроскопии, который основан на анализе транспорта слабо неравновесных тепловых фононов [2]. Электропроводность МГ была исследована методом импедансной спектроскопии. Были выделены парциальные сопротивления границ и объема зерен керамики и рассчитаны парциальные величины энергий активации.

Варьированием режимов спекания были получены образцы керамики с различным размером зерна и сформированы МГ различного "качества". Фоновой спектроскопией показано, что свойства МГ в зависимости от размера зерна различны и отличаются от свойств объема зерна, при этом проницаемость МГ зависит от размера зерна. С другой стороны, электросопротивление МГ начинает убывать при уменьшении среднего размера зерна менее 270 нм. Энергия активации переноса ионов через объем зерен максимальна при том же значении среднего размера зерна.

Анализ совокупности полученных экспериментальных данных позволил сделать вывод о том, что в зернах существует приповерхностный слой, механизм переноса ионов кислорода и фононов в котором отличается от механизма переноса через кристаллической объём. Его вклад растет с уменьшением размера зерна и ожидается, что общая электропроводность керамики с масштабом структуры менее 100 нм может быть выше, чем у применяемых ныне керамик с размером зерна в микронном диапазоне.

### **Литература**

- [1] Иванов В.В., Шкерин С.Н., Ремпель Ал.А., Хрустов В.Р., Липилин А.С., Никонов А.В. "Электропроводность твердого электролита на основе диоксида циркония с размером зерна керамики в субмикронном диапазоне" *Доклады Академии Наук, Физическая химия*, в печати.
- [2] Барабаненков Ю.Н., Иванов В.В., Иванов С.Н., Саламатов Е.И., Таранов А.В., Хазанов Е.Н., Хасанов О.Л. "Распространение фононов в нанокристаллических керамиках  $ZrO_2:Y_2O_3$ " *ЖЭТФ*, т. 129, вып. 1. - сс. 131 - 138, (2006).

## **Перспектива использование фианитов для твердооксидных топливных элементов**

**Е.Е. Ломонова<sup>1</sup>, М.А. Борик<sup>1</sup>, А.С. Липилин<sup>2</sup>, В.А. Шмаков<sup>1</sup>, И.Е. Сигалов<sup>3</sup>,  
А.В. Спирин<sup>2</sup>, А.В. Никонов<sup>2</sup>, С.Н. Паранин<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт электрофизики УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия*

<sup>3</sup>*Центр развития Нанотехнологий и Наноматериалов, г. Москва, Россия*

Развитие высоконапряженных твердооксидных топливных элементов с удельной мощностью более 0,6–1,0 Вт/см<sup>2</sup> ставит перед разработчиками задачу отвода тепловой энергии от зоны её генерирования. Использование для этих целей стальных пластин токопроходов в планарной конструкции, развитие поверхности сброса тепла, приводят к уменьшению объемных характеристик (Вт/см<sup>3</sup>), снижению привлекательности планарных ТОТЭ, т.к. снижается плотность упаковки батареи – её объема к рабочей площади (V/S, см). Теплопроводность применяемого поликристаллического материала на основе диоксида циркония составляет 1,7-3 Вт/м·К, в зависимости от технологии получения. Одним из путей решения проблемы теплоотвода является использование в качестве несущего твердого электролита фианита. Монокристаллы на основе кубического диоксида циркония того же состава, что и керамический твердый электролит ТОТЭ, обладает более высокой теплопроводностью благодаря отсутствию границ зерен, пористости и других дефектов. Учитывая то, что организовано крупнотоннажное производство, и монокристаллы фианита выращивают достаточно крупных размеров для изготовления из них подложек для эпитаксии, становится очевидным, что они могут быть использованы и в качестве несущего твердого электролита ТОТЭ, для которых такое качество поверхности совершенно не обязательно. Интересно, что стоимость килограмма монокристаллов приближается к 100 US\$. Заметим, что стоимость порошков ведущих японских фирм Tosoh и DKKK, используемых для ТОТЭ, составляет около 110 US\$/кг, но они требуют дополнительной подготовки, стоимость же слабо агрегированных порошков для ТОТЭ на рынке примерно 2000 US\$/кг).

Одним из наиболее перспективных путей решения задачи разработки технологии крупных кристаллов фианитов с низкой себестоимостью является создание мощных установок с большим диаметром холодного контейнера при использовании прямого высокочастотного нагрева. В последние годы в ИОФ РАН создана экспериментальная установка «Кристалл-403М» с диаметром холодного контейнера 700 мм, что позволило получать фианиты с поперечным сечением до 100 мм и длиной до 120 мм.

## Использование герметиков для соединения узлов металл – керамика в ТОТЭ

**А.В.Валенцев<sup>1</sup>, А.С.Липилин<sup>1</sup>, Б.М.Бочков<sup>2</sup>, В.Г.Елисеев<sup>2</sup>.**

<sup>1</sup>ИЭФ УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена д. 106

<sup>2</sup>ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ», 456770, Снежинск, ул. Васильева, д. 13

mail: walw@yandex.ru

Применение в конструкциях ТОТЭ электролита YSZ и токопроводов из жаростойких сталей приводит к необходимости герметизации соединения токопровод – электролит (металл – керамика). Это связано с созданием газоплотного соединения для разделения газовых пространств между анодом и катодом. Для этой цели используются высокотемпературные герметики. В связи с этим герметики должны обладать рядом свойств: газонепроницаемостью; химической стойкостью в окислительной и восстановительной среде; кривая КЛТР должна находиться между кривыми высокохромистой стали и твердым электролитом YSZ; ограниченное химическое взаимодействие с соединяемыми материалами; хорошая смачивающая способность при склейке; сохранение герметичности швов при рабочей температуре в течение всего срока службы и возможность термоциклирования (нагрев-охлаждение) в процессе работы ТОТЭ.

В ходе данной работы были синтезированы десять герметиков и измерены их КЛТР. Также были измерены КЛТР высокохромистых сталей Crofer22APU и 15X25T используемых для токопроводов и электролит YSZ. Измерение КЛТР проводили в атмосфере воздуха на dilatометре Dil402C Netzsch при скорости нагрева 5°C/мин. Максимальная температура нагрева – 1150°C. Кривые КЛТР приведены на рис. 1.

В качестве наиболее подходящего герметика для соединения высокохромистых сталей и электролита YSZ мы выбрали два герметика СтЭФ-2 и СтЭФ-8 (кривые 2, 4).

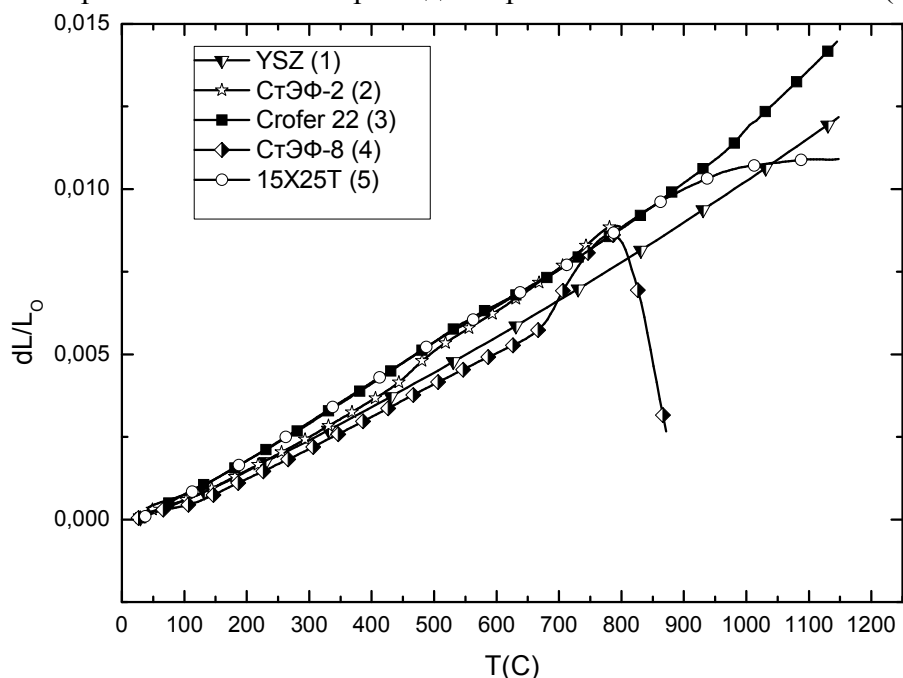


Рис. 1. Кривые КЛТР материалов используемых в ТОТЭ

Для моделирования клееных швов использовали материал токопровода в виде металлических дисков  $\varnothing$  15 мм и толщиной 1 мм из сталей Crofer22APU и 15X25T и материал твердого электролита YSZ, выпускаемого ОАО «ЧЕПЕЦКИЙ МЕХАНИЧЕСКИЙ ЗАВОД» в виде трубки  $\varnothing$  14 мм, длиной 30 мм, с толщиной стенки

0,8 мм. В случае формирования соединительного шва керамика-керамика использовали пластинки из твердого электролита YSZ. Склеивание деталей герметиками СтЭФ-2 и СтЭФ-8 производили в атмосфере воздуха при температуре 960°C и 1050°C соответственно. Склеенные макеты были помещены в печь, где их нагревали в атмосфере воздуха до 900°C со скоростью 300°C/час и выдержкой при этой температуре 30 мин, затем охлаждали до температуры 25°C и т.д. После пяти циклов проводили проверку склеенных швов на герметичность. Для этого в макете создавалось разряжение  $-0,25 \text{ кгс/см}^2$  и по истечении 10 минут снимали показания вакуумметра. После проведенных 100 термоциклов все склеенные швы макетов оставались герметичны.

Для проведения испытаний герметичности узлов конструктивно приближенных к ТОТЭ использовали соединения ОТ14, состоящие из трубки (из диоксида циркония) и металлической втулки (из стали марки 15Х25Т) с газоводом. В Институте Электрофизики УрО РАН произведено склеивание деталей узла герметиком СтЭФ-2. Склеенные узлы были проверены на герметичность и переданы в РФЯЦ-ВНИИТФ для проведения испытаний. Термоциклирование проводили в шахтной печи в режиме: нагрев до температуры 950°C со скоростью 2,3°C/мин, выдержка 10 минут при данной температуре и охлаждение вместе с печью. После охлаждения узлы испытывали на герметичность давлением воздуха  $P_{изб.} \approx 0,5 \text{ кгс/см}^2$  с погружением в воду. После 10 термоциклов склеенные узлы оставались герметичны.

## Получение, структура и свойства пористых металлических трубок для ТОТЭ аксиальной геометрии

**В.П. Коржов, С.И. Бредихин, М.И. Карпов, А.А. Жохов**

*ИФТТ РАН, 142 432, Черноголовка, Московской обл., ул. Институтская, д. 2*

При разработке твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) аксиальной геометрии возможен такой вариант их конструкции, когда несущим остовом мембранно-электродного блока служит газопроницаемая (пористая) металлическая трубка.

В данной работе описан простой и производительный способ получения таких трубок из порошка ферритной нержавеющей стали марки 14X17H2. Ситовой анализ порошка показал, что наибольшая (~64%) доля порошка приходилась на фракцию с размером частиц меньше 40 мкм. Использовались также порошки фракций 60-100 и 100-160 мкм. Размеры трубок: длина 75-80 и 300-320 мм, внутренний диаметр ~10 мм, наружный диаметр ~12 мм, толщина стенки 1,0-1,5 мм.

Трубки получали методом порошковой металлургии, исключавшем использование наполнителей при формировании порошковой заготовки. Для ее изготовления требовался следующий набор предметов: кварцевая труба, металлическая труба, две заглушки и воронка оригинальной конструкции. Внутренний диаметр кварцевой трубы формировал наружный диаметр порошковой заготовки, а наружный диаметр металлической трубы – ее внутренний диаметр. Кварцевая и металлическая трубы центрировались друг относительно друга с помощью заглушки и воронки, металлический порошок засыпался в пространство между ними. Уплотнение порошка производилось на вибростенде. Воронка заменялась второй заглушкой, и внутрь металлической трубы засыпался крупнокристаллический порошок окиси алюминия. Завершающей операцией было удаление металлической трубы. В окончательном варианте конструкция, помещаемая в печь для спекания, состояла из кварцевой трубы, стержня из порошка оксида алюминия насыпной плотности и порошковой заготовки. Заглушки заменялись пробками из каолиновой ваты.

Спекание проводилось при 1050–1100°C в течение 1 ч в потоке водорода или вакууме. После спекания оксид алюминия высыпался, а спеченная заготовка освобождалась от кварцевой трубы. Дополнительная термообработка трубок проводилась в вакууме при температурах от 1150 до 1450°C в засыпке из порошка  $Al_2O_3$ .



Встраивание блоков ТОТЭ в батареи предусматривало наличие на торцах трубок металлических наконечников. Отдельные экземпляры таких трубок с одним или двумя наконечниками приведены на рис. 1.

Рис. 1. Общий вид трубок длиной 80 мм из порошка фракции 60-100 мкм

Наружная поверхность трубок (рис. 2, а и б) была достаточно гладкой и равномерно упакована частицами порошка. Так как порошок не просеивался для отбора наиболее крупных частиц, то на поверхности трубок нередко обнаруживались частицы размером до 20-40 мкм и более. Основная же масса частиц порошка имела размер менее 5 мкм. Видно, что частицы порошка хорошо спеклись между собой. Микроструктура наружной поверхности трубок, спеченных из порошков фракций 60-100 и 100-160 мкм, представлена на рис. 2, в и г. На поверхности трубки из более крупного порошка видны впадины протяженностью до нескольких сотен микрон (см. рис. 2, з). В значительно меньшей степени этот дефект присутствовал на поверхности трубок из порошка



размером 60-100 мкм. Поры на поверхности этой трубки чаще всего представляли собой щели длиной 100-200 мкм и толщиной ~10 мкм (см. рис. 2, в).

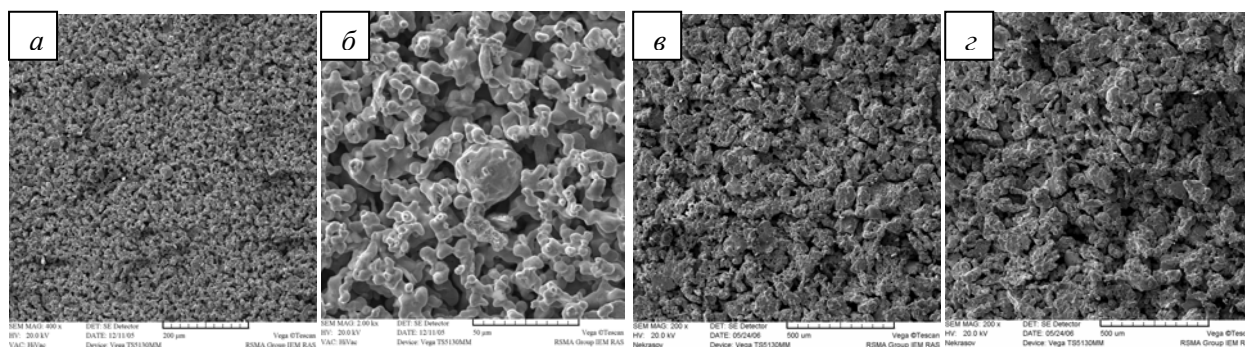


Рис. 2. Микроструктура наружной поверхности трубок, спеченных из порошка, не подвергавшегося разделению по фракциям, при двух различных увеличениях (а и б) и трубок, спеченных из порошков фракций 60-100 (в) и 100-160 мкм (г). Температура спекания: 1050-1100°C

Изменение открытой пористости  $P_o$  в зависимости от температуры спекания и последующих отжига приведено на рис. 3. После спекания трубки из более мелкого порошка имели  $P_o=55-65\%$ . При этом плотность  $\rho$  трубок равнялась 2,5–3,4 г/см<sup>3</sup>. После отжига уже при 1200°C,  $P_o$  понижалась до 40–55%, а  $\rho$  повышалась до 3,6–4,6 г/см<sup>3</sup>. В отличие от этого аналогичный отжиг трубок из крупного порошка не изменял ни  $P_o$  (рис. 3, б), ни  $\rho$ . Значения этих свойств, примерно равные свойствам первых трубок в результате отжига при 1200°C, достигались лишь после термообработки при 1400–1450°C.

Предел прочности при изгибе трубок из более мелкого порошка после спекания при 1100°C составлял ~50 МПа, после дополнительного отжига-спекания при 1200°C он заметно повышался, хотя разброс значений был достаточно большой – от 55–60 до 130–140 МПа.

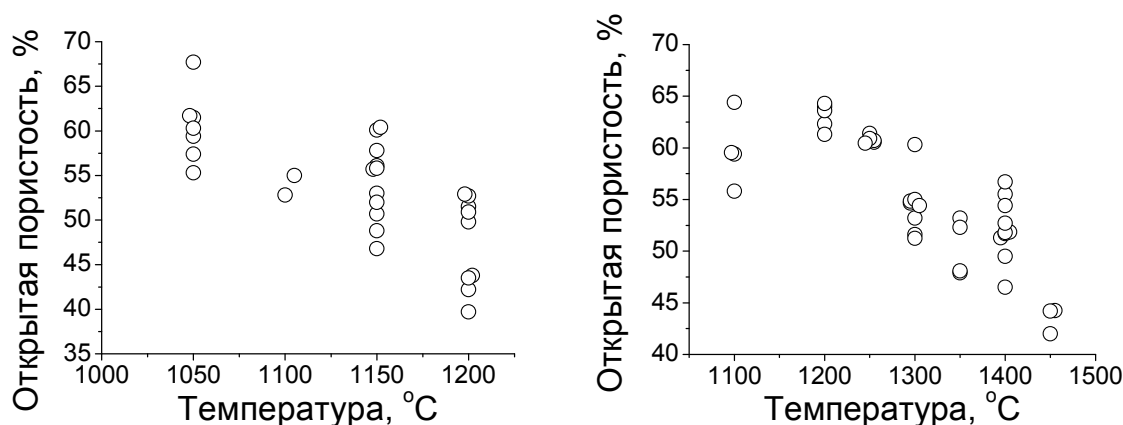


Рис. 3. Зависимость открытой пористости от температуры спекания и отжига для трубок из порошка с 64%-м содержанием частиц размером 40 мкм (а) и порошка размером 100-160 мкм (б)

Прочностные испытания на изгиб образцов трубок из порошка размером 100-160 мкм проводились при комнатной температуре и 500°C. Прочность на изгиб после спекания при 1200°C, независимо от температуры испытания, была не выше 5–10 МПа. После спекания при 1400°C предел прочности повышался до 30–40 и 55–65 МПа, соответственно, для испытаний при 1400°C и комнатной температуре.

Электросопротивление при увеличении температуры спекания монотонно уменьшалось с 4 при 1200°C до 1,2–2,2 мОм/см при 1400°C, что свидетельствовало о все более лучшем спекании частиц порошка между собой.

# Защитные покрытия из марганец-кобальтовой шпинели с добавкой иттрия для токопровода ТОТЭ

**А.С. Каменецких, Н.В. Гаврилов, А.С. Липилин, А.В. Никонов**

*ИЭФ УрО РАН, 620016, Екатеринбург, Свердловской обл., ул.Амундсена д.106  
mail: pulsar@iep.uran.ru*

Добавка редкоземельных металлов (РЗМ) в покрытия снижает скорость окисления высокохромистых сталей и улучшает адгезию оксидного слоя [1]. Покрытие из Mn-Co-O шпинели с добавкой 0,7 ат.% церия на стали AISI 441 исследовалось в [2], Mn-Co-O покрытие с содержанием иттрия 1,4 ат.% на стали Crofer22APU изучалось в [3]. В испытаниях продолжительностью 500-1000 ч при 800°C в воздухе для этих покрытий получены значения удельного сопротивления (ASR) покрытия 6-7 мОм·см<sup>2</sup>. Испытуемые покрытия были получены методом восстановления – окисления компонентов шпинели, нанесенных в виде пасты на поверхность образцов.

В нашей работе MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> покрытие с добавкой иттрия (Co:Mn:Y = 2:1:x, где x = 0,001; 0,01 и 0,1) наносилось методом импульсного реактивного магнетронного распыления металлических мишеней, изготовленных из смеси порошков Mn, Co, Y [4]. Покрытия наносились в кислородно-аргоновой среде при давлении ~0,3 Па. Методика нанесения включает этап очистки поверхности образцов ионным распылением и ионное сопровождение процесса нанесения покрытия. Скорость нанесения покрытия составляет 2-3 мкм/ч, толщина покрытия – 5 мкм. Затем образцы с покрытием подвергались отжигу в воздухе при 800°C в течение 72 ч. В результате в покрытии формировалась однофазная структура шпинели, содержание Mn и Co в которой соответствует составу распыляемых мишеней. В качестве материала подложки использовались ферритные стали Crofer22APU и AISI 430.

Гравиметрические измерения проводились в наиболее жестком термоциклическом режиме. Образцы помещались в печь, нагревались в воздушной среде до 800°C и выдерживались 72 ч. Охлаждение образцов до комнатной температуры происходило в печи. После измерения привеса цикл повторялся. Из полученных зависимостей удельного привеса от числа циклов (рис. 1) видно, что добавка Y существенно снизила скорость окисления AISI 430. Для стали Crofer22APU, в состав которой входит La в количестве 0,04-0,2 вес.%, влияние Y проявляется с некоторым запаздыванием. В обоих случаях наибольший эффект достигается при максимальном (1,4 ат.%) содержании Y в покрытии.

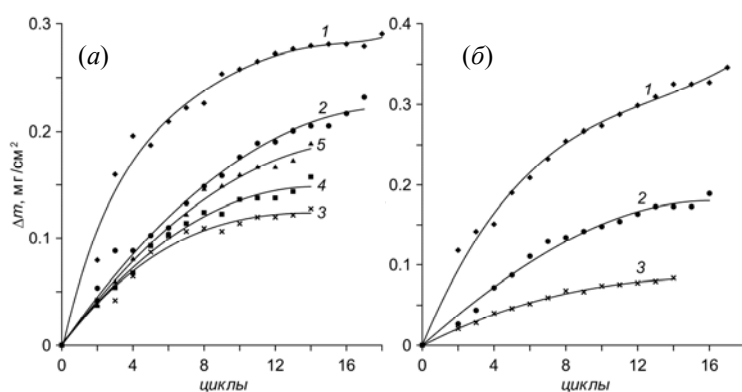


Рис. 1. Изменение удельной массы образцов из стали (а) Crofer22APU, (б) AISI 430 без покрытия 1 и с защитными покрытиями с добавкой Y: 2 – 0; 3 – 1,4; 4 – 0,14; 5 – 0,014 ат. %

Измерения ASR проводились в электродной структуре, в которой между наружными стальными дисками с Mn-Co-O покрытием устанавливался LSM-катод, спрессованный из порошка La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub> и спеченный при 1200°C, в средней плоскости которого был расположен потенциальный зонд. Катод и покрытие контактировали через слой пасты на основе LSM (контактол). С наружной стороны пластин устанавливались два токовых

зонда, с помощью которых через структуру пропускался ток с плотностью  $0,5 \text{ А/см}^2$ , и два потенциальных зонда. Для образцов с основой из Crofer22APU и максимальным содержанием Y величина ASR шпинельного покрытия снижается с  $25 \text{ мОм}\cdot\text{см}^2$  до нескольких  $\text{мОм}\cdot\text{см}^2$  (рис. 2).

Рентгеноструктурные измерения показали, что методом реактивного магнетронного нанесения с высокой плотностью тока ионного сопровождения ( $3 \text{ мА/см}^2$ ) непосредственно в процессе нанесения формируется фаза кубической шпинели с дефицитом по кислороду, который устраняется отжигом в воздухе.

Результаты количественного энергодисперсионного микроанализа распределения элементов по толщине покрытия после выдержки образцов в течение 860 ч при  $800^\circ\text{C}$  в воздухе, показаны на рис. 3. Исходное покрытие характеризовалось равномерным распределением Mn и Co по глубине (5 мкм). После испытаний концентрация этих элементов убывает по глубине, а в покрытии обнаруживается значительное содержание железа. Очевидно, что добавка Y приводит к ускорению процессов диффузии атомов между покрытием и подложкой, поэтому для сохранения низкой ASR в течение более длительного времени необходимо увеличивать толщину покрытия, высокая прочность соединения которого с основой обеспечивается формированием протяженного интерфейса в процессе высокотемпературной выдержки.

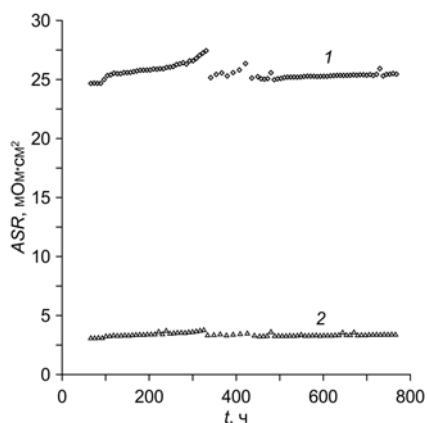


Рис. 2. Зависимости ASR образцов из стали Crofer22APU с покрытием  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ , содержащем: 1 – 0; 2 – 1,4 ат.% Y, от времени выдержки в воздухе при  $800^\circ\text{C}$ .

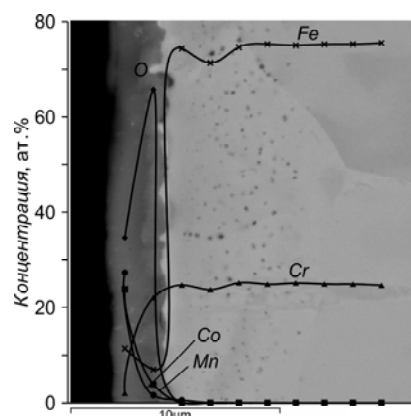


Рис. 3. Распределение элементов в поверхностном слое токородода из стали Crofer22APU с покрытием  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  с добавкой Y 1,4 ат.% после выдержки в течение 860 ч при  $800^\circ\text{C}$ .

Исследования частично финансировались по проекту РФФИ № 09-08-00706-а. Элементный анализ покрытий выполнен в Лаборатории структурных методов анализа и свойств материалов и наноматериалов Центра коллективного пользования УГТУ-УПИ.

## Литература

- [1] S. Chevalier, G. Bonnet, J.P. Larpin, J.C. Colson. “The combined effect of refractory coatings containing reactive elements on high temperature oxidation behavior of chromia-forming alloys”, *Corrosion Science*, vol.45, pp.1661-1673 (2003)
- [2] Z. Yang, G. Xia, Z. Nie, J. Templeton, J. W. Stevenson “Ce-Modified  $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$  Spinel Coatings on Ferritic Stainless Steels for SOFC Interconnect Applications” *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol.11, No.8, B140-B143 (2008)
- [3] X. Xin, S. Wang, Q. Zhu, Y. Xua, T. Wen “A high performance nano-structure conductive coating on a Crofer22APU alloy fabricated by a novel spinel powder reduction coating technique”, *Electrochemistry Communications*, vol.12, No.1, pp.40-43 (2009)
- [4] Н.В.Гаврилов, В.В.Иванов, А.С.Мамаев, Д.Р.Емлин, Н.Н.Коваль, Ю.Ф.Иванов, М.В.Кузнецов, А.С.Липилин, А.И.Медведев, Ал.А.Ремпель. «Структура и свойства защитных Mn-Co-O покрытий на ферритной хромистой стали, нанесенных магнетронным распылением композитных мишеней» *Физика и химия обработки материалов*, №5, 2007, с. 23-31.

# Установка для нанесения Mn-Co-O покрытий на металлический токопровод ТОТЭ магнетронным распылением

**А.С. Каменецких, Н.В. Гаврилов**

*ИЭФ УрО РАН, 620016, Екатеринбург, Свердловской обл., ул.Амундсена д.106  
mail: pulsar@iep.uran.ru*

Метод нанесения покрытий из Mn-Co шпинели на высокохромистую сталь импульсным реактивным магнетронным распылением металлических мишеней, изготовленных из смеси порошков Mn и Co, описан в [1]. Лабораторная установка позволяла наносить покрытия на образец с площадью не более нескольких см<sup>2</sup>. В настоящей работе описана установка, предназначенная для нанесения покрытий на небольшую партию (12 шт.) трубчатых токопроводов длиной до 120 мм. Использование манипулятора для размещения большого числа образцов увеличило долю осаждаемых на образцы частиц из потока распыленных атомов. Однако, для сохранения оптимального отношения плотностей потоков газовых ионов и осаждаемых атомов, при котором достигается плотная микроструктура покрытия, потребовалось увеличение тока газовых ионов и изменение условий их генерации в объеме рабочей камеры.

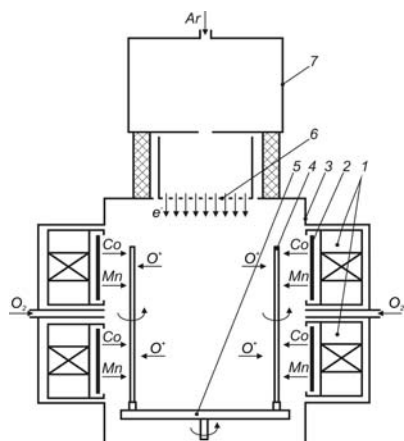


Рис. 1. Схема установки для нанесения покрытий. 1 – магнетроны, 2 – мишень, 3 – вакуумная камера, 4 – образцы, 5 – манипулятор, 6 – сетка, 7 – полый катод.

камерой, формируется широкий пучок (30 см<sup>2</sup>) электронов с энергией ~100 эВ и током пучка до 4 А, который производит ионизацию газа (Ar) в объеме камеры. На образцы подается импульсное отрицательное напряжение смещения (1 кВ, 50 кГц, 10 мкс). Продолжительность процесса очистки при плотности ионного тока ~3 мА/см<sup>2</sup> составляет 20 мин. Во время нанесения покрытий образцы находятся под потенциалом вакуумной камеры. Покрытия наносятся в Ar-O<sub>2</sub> среде (Ar:O<sub>2</sub>=35:8) при общем давлении порядка 0,3 Па. Магнетроны работают в импульсном режиме (50 кГц, 10 мкс, 1,5 А). Продолжительность процесса нанесения покрытий толщиной 5 мкм составляла 2 ч. Затем образцы с покрытием подвергаются отжигу в атмосфере при температуре 800°С в течение 72 ч. В результате в покрытии (обычно MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> или Mn<sub>1,5</sub>Co<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>) формируется однофазная структура шпинели, соотношение Mn и Co в которой соответствует составу распыляемых мишеней.

РЭМ изображение микроструктуры покрытия в поперечном сечении, полученном методом хрупкого скола, показано на рис. 2. Использование источника электронов для

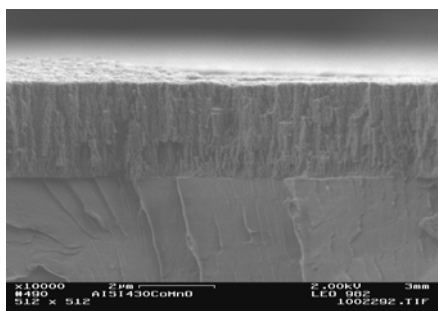


Рис. 2. Микроструктура покрытия MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> до отжига.

увеличения плотности ионного тока приводит к формированию плотной столбчатой структуры с размером микрокристаллитов ~100 нм.

Для определения оптимальных условий формирования шпинели были проведены рентгеноструктурные исследования покрытий непосредственно после нанесения и после доокислительного отжига. Установлено, что при высокой плотности тока ионного сопровождения непосредственно в процессе осаждения формируется однофазная наноструктурная шпинель с дефицитом по кислороду (рис. 3).

Доокислительный отжиг формирует шпинель стехиометрического состава. Важность формирования шпинельной структуры непосредственно при напылении покрытия показана в экспериментах с нанесением металлического Mn-Co покрытия с последующим окислением в воздухе. Измерения показали, что в результате также формируется шпинель стехиометрического состава, однако соотношение элементов в таком покрытии нарушается, а толщина оксидного подслоя значительно больше. Результаты элементного анализа этих двух вариантов нанесения покрытий показаны на рис. 4. Поскольку металлическое покрытие не обладает барьерными свойствами шпинели, диффузионные процессы на стадии отжига металлического покрытия протекают с большей интенсивностью.

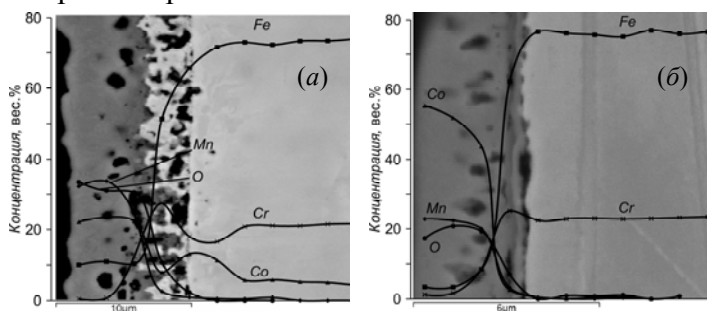


Рис. 4. Распределение элементов в образцах из стали Crofer22APU с покрытием, сформированном в безкислородном (а) и реактивном режиме (б), после выдержки в течение 72 ч при температуре 800°

Относительная простота получения магнетронным методом многокомпонентных и многослойных покрытий, а также покрытий с градиентом состава по глубине была использована для нанесения шпинельных покрытий с различным содержанием добавки иттрия (0,014-1,4 ат.%), а также двухслойных покрытий с подслоем из иттрия и подслоем из Mn-Co-O шпинели с повышенным (до 10 %) содержанием иттрия. Шпинель с

добавкой 1,4 ат.% показала в испытаниях низкие значения удельного поверхностного сопротивления и скорости окисления [2].

## Литература

[1] Н.В.Гаврилов, В.В.Иванов, А.С.Мамаев, Д.Р.Емлин, Н.Н.Коваль, Ю.Ф.Иванов, М.В.Кузнецов, А.С.Липилин, А.И.Медведев, Ал.А.Ремпель. «Структура и свойства защитных Mn-Co-O покрытий на ферритной хромистой стали, нанесенных магнетронным распылением композитных мишеней», Физика и химия обработки материалов, №5, 2007, с. 23-31

[2] А.С. Каменецких, Н.В. Гаврилов, А.С. Липилин, А.В. Никонов. «Защитные покрытия из марганец-кобальтовой шпинели с добавкой иттрия для токопровода ТОТЭ», см. настоящий сборник.

## Получение и свойства защитных покрытий на основе Mn-Co шпинели для токовых коллекторов ТОТЭ

Н.В. Ледуховская, Е.А. Фролова, В.В. Сеницын, Е.В. Коровкин, С.И.Бредихин

*ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Моск. обл., ул. Институтская д.2  
mail: ladyan@issp.ac.ru*

Ферритные нержавеющие стали широко используются в качестве материалов для токовых коллекторов твердооксидных топливных элементов ТОТЭ, работающих в области умеренных (750-850°C) температур. Одними из наиболее перспективных защитных покрытий ферритной стали, которые улучшают коррозионную устойчивость, ограничивают испарение хрома и обладают достаточной электрической проводимостью, являются покрытия на основе (MnCo)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> шпинели [1]. В настоящей работе покрытия на основе Mn-Co шпинели на детали токовых коллекторов из сталей Crofer22APU (Thyssen Krupp) и 08X18T1 (Челябинск) наносились модифицированным методом электростатического спрей-пиролиза [2]. Нанесение защитных покрытий на основе Mn-Co шпинели проводилось методом спрей-пиролиза, заключающимся в распылении аэрозоли металлоорганического комплекса на разогретый до 250-550°C образец. Аэрозоль получается путем отрыва мелких капель от поверхности раствора карбоксилата в результате приложения электростатического напряжения (20-25 кВ) между раствором карбоксилата и образцом. Формирование защитного покрытия осуществлялось при последующем отжиге при 800°C на воздухе в течение 1-2 часов. Проведенные исследования показали, что покрытия, полученные методом спрей-пиролиза, имеют равномерную толщину по всей площади и хорошую адгезию к ферритным нержавеющим сталям Crofer22APU и 08X18T1. На рис. 1 приводится электронно-микроскопическое изображение покрытия из Mn-Co шпинели, нанесенного на поверхность образца ферритной нержавеющей стали. Рентгенофазовый анализ покрытия показывает наличие фаз MnCoO<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> и MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при соотношении Mn/Co=1/1 в растворе металлоорганических комплексов (карбоксилатов Mn, Co).

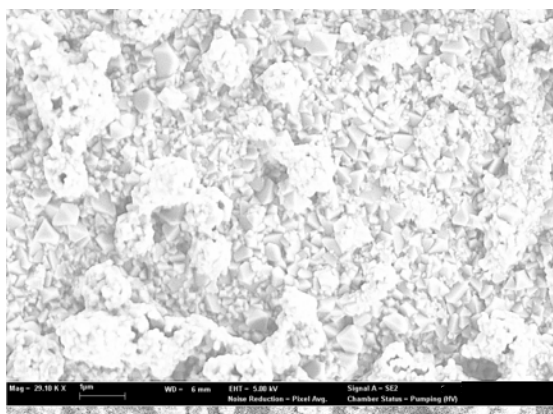


Рис 1. Электронно-микроскопическое изображение поверхности покрытия, нанесенного методом электростатического спрей-пиролиза на образец стали Crofer22APU при температуре 550°C и последующего кратковременного отжига при 800°C

В ходе выполнения настоящей работы изучено влияние температуры подложки на микроструктуру осаждаемых покрытий. Показано, что при температурах подложки выше 520°C осаждаемые покрытия получаются сплошными, плотными (рис1).

Исследования электросопротивления переходов {ферритная сталь с покрытием}/{катодный материал (LSM)} были проведены на пятислойных сборках {ferritic steel}/{Mn-Co spinel type coating}/{La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> (LSM)}/{Mn-Co spinel type coating}/{ferritic steel}. В процессе исследований через сборки пропускался постоянный ток плотностью 0.5 А/см<sup>2</sup> при температуре 850°C. Для исследования электрохимических характеристик защитных покрытий и для сравнения образцов чистой стали без покрытия, находящихся под длительной токовой нагрузкой при температуре 850°C, проведены длительные ресурсные испытания (рис.2).

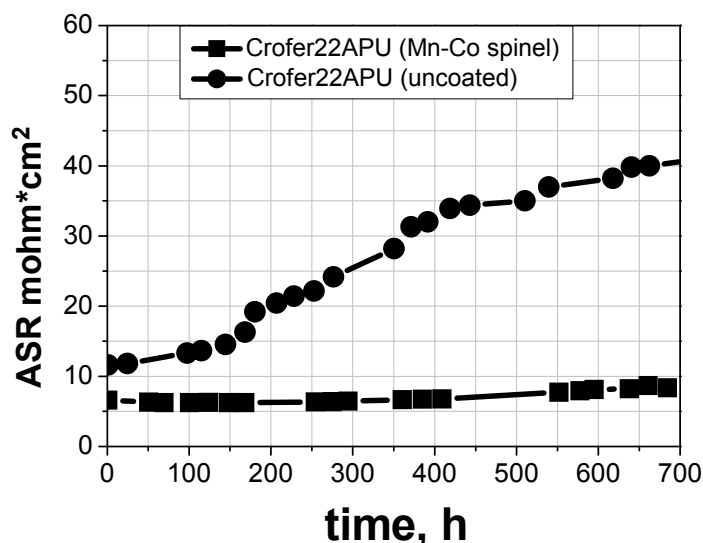


Рис.2. Зависимость величины удельного сопротивления перехода «токовый коллектор – катод» от времени нахождения под токовой нагрузкой 0.5 А/см<sup>2</sup> для ферритной нержавеющей стали Crofer22APU

В работе проведены подробные рентгеноструктурные и электронно-микроскопические исследования защитных покрытий на основе Mn-Co шпинель на разных этапах ресурсных испытаний. Показано, что Mn-Co шпинель препятствует образованию непроводящего окисла Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на поверхности стали за счет формирования Cr<sub>1+x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> шпинели.

**Авторы выражают благодарность** Министерству образования и науки Российской Федерации, Федеральному агентству по образованию и науке за финансовую поддержку в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 - 2013 годы», мероприятие 1.2.1 «Проведение научных исследований научными группами под руководством докторов наук» (ГК НК-574П/1).

### Литература

1. Zhenguo Yang, Guan-Guang Xia, Xiao-Hong Li, Jeffrey W. Stevenson, (Mn,Co)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spinel coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications, (2007).
2. Бредихин С.И., Жохов А.А., Фролова Е.А., Ледуховская Н.В., Курицына И.Е., Сеницын В.В., Коровкин Е.В., «Защитные покрытия на основе Mn-Co шпинели для токовых коллекторов ТОТЭ» Электрохимия, 45, №5, 555-561, (2009).

## Дельта-трубчатый ТОТЭ. Модифицированный планарный элемент

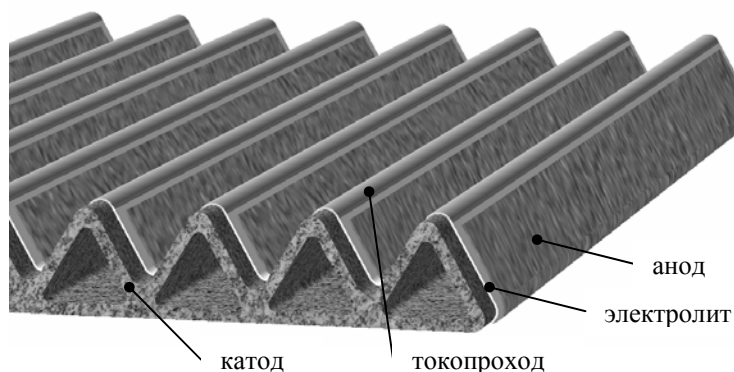
**А.В. Спирин<sup>1</sup>, В.И. Крутиков<sup>1</sup>, А.В. Никонов<sup>1</sup>, А.С. Липилин<sup>1</sup>,  
С.Н. Паранин<sup>1</sup>, В.Ф. Чухарев<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург

<sup>2</sup>Российский федеральный ядерный центр ВНИИТФ, Снежинск

В докладе приведено развитие трубчатой и планарной конструкций ТОТЭ. На основе трубчатой (пробирочной) конструкции элемента с несущим электролитом был реализован впервые в СССР в 1989 году электрохимический генератор мощностью 1 кВт. При этом был использован токопровод по образующей, как и в революционной конструкции Westinghaus, только не сплошной керамический, а дискретный проволочный. Дальнейшее развитие позволило реализовать энергоустановку для систем электрохимической защиты газопроводов с использованием распределенного – порошкового токосъема. Эта работа показала, что повышение мощности энергоустановки более 5 кВт требует увеличения рабочей площади элементов. Исследователи для повышения удельных характеристик (кВт/л) предлагали использовать планарную конструкцию с гофрированным твердым электролитом и плоским твердым электролитом. Последний вариант уже дошел до коммерческого уровня развития. Гофрированный, кроме красивой по идее монолитной конструкции, изготавливаемой колондрованием, практически не реализован. Его возрождением можно назвать появление оптимизированного элемента Δ-8 фирмы Siemens. Разрабатываемый ими элемент объединил гофрированный ТОТЭ с плоским керамическим токопроводом [1]. Delta 8 Cell – 15 см шириной и 100 см длиной, имеет 2600 см<sup>2</sup> активной площади и может генерировать 700 – 1000 Вт электрической мощности.

В Институте электрофизики УрО РАН был разработан элемент для энергоустановок на ТОТЭ мощностью 10-100 кВт [2]. Предложенный элемент состоит из двух типов планарного электрохимического элемента, гофрированного и плоского.



Конструктивно он объединяет преимущества планарной и трубчатой конструкций. По своей сути это delta-трубчатый элемент, имеющий при тех же размерах, что и Delta 8 Cell примерно на 30% большую рабочую площадь. При этом токопроводы организованы на гребнях гофрированной части дельта-трубчатого элемента.

Рис. Схематичный вид дельта-трубчатого элемента.

### Литература

[1] Patent US №20080003478, Inventors: H. Greiner, J. Grosse, W. Kleilein, N. Landgraf, W. Merz.

[2] Патент РФ №2367065, приоритет 30.05.2008, авторы: А.С. Липилин, А.В. Спирин, Ал.А. Ремпель, А.В. Никонов, В.Ф. Чухарев, С.Н. Паранин.



# Исследования возможностей повышения эффективности ГТЭ-10/95 при совместной работе с ТОТЭ

**Лоскутников А. А., Горюнов И. М., Бакиров Ф. Г., Липилин А. С.**

*Уфимский государственный авиационный технический университет*

В качестве модернизируемого объекта предложена энергетическая установка ГТЭ-10/95 (ОАО "НПП "Мотор" г. Уфа), установленная в микрорайоне "Шакша" г. Уфы, электрической мощностью 8-10 МВт и тепловой производительностью 17-19 Гкал/час.

Тепловая схема газотурбинной установки ГТЭ-10/95 (г. Уфа) приведена на рис. 1.

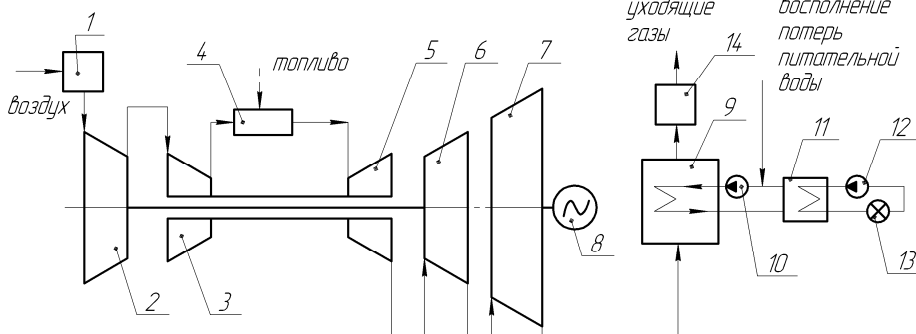


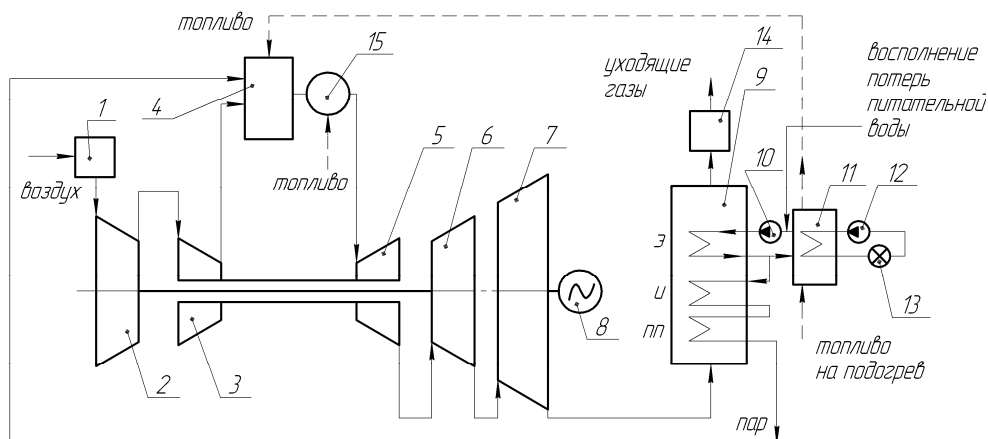
Рисунок 1 – Тепловая схема ГТЭ-10/95

- 1- комплексное воздухоочистительное устройство (КВОУ); 2 – КНД; 3 – КВД; 4 – ОКС; 5 – ТВД; 6 – ТНД; 7 – СТ; 8 – электрогенератор; 9 – КУ; 10 – насос питательной воды; 11 – бойлер; 12 – насос сетевой воды; 13 – потребитель тепловой энергии; 14 – выхлопное устройство

В соответствии с методикой Горюнова И. М. (УГАТУ) и тепловой схемой, создана математическая модель ГТЭ-10/95 в среде DVIGwT, идентичность которой подтверждена данными ОАО "НПП"Мотор" на режимах электрической мощности 8, 6, 4 и 2 МВт. Недостатком данной ЭУ является относительный небольшой электрический КПД 22,57 % (при  $N_3 = 8$  МВт). Рассмотрим две схемы повышения эффективности ГТЭ-10/95 применением ТОТЭ.

## 1) Схема, в которой ОКС ГТЭ заменена на ЭХГ

Ввиду того, что в ТОТЭ температура продуктов реакции практически соответствует температуре газов на выходе из ОКС на расчетном режиме, рассмотрим способ повышения эффективности ЭУ заменой ОКС на ЭХГ из ТОТЭ (см. рисунок 2).



- Рисунок 2 – Тепловая схема КЭУ на базе ГТЭ-10/95, в которой ОКС заменена на ЭХГ на базе ТОТЭ  
 1- комплексное воздухоочистительное устройство (КВОУ); 2 - КНД; 3 - КВД; 4 - ЭХГ; 5 - ТВД; 6 - ТНД; 7 - СТ; 8 - электрогенератор; 9 - КУ; 10 - насос питательной воды; 11 - бойлер; 12 - насос сетевой воды; 13 - потребитель тепловой энергии; 14 - выхлопное устройство; 15 - камера дожигания; э - экономайзер; и - испаритель; пп - пароперегреватель

Особенностью схемы является замена ОКС на ЭХГ и камеру дожигания, обеспечивающую подогрев продуктов реакции ЭХГ до температуры продуктов сгорания ОКС (для подачи в ТВД). В ЭХГ подается топливо, прошедшее предварительную пароводяную конверсию. Требуемый для ПВК пар генерируется в котле-утилизаторе.

## 2) Схема ЭУ с ЭХГ на ТОТЭ, работающим на отборе воздуха за КНД

В работах Захаренкова Е.А. показано, что оптимальная степень повышения давления окислителя на входе в ТОТЭ составляет примерно 3 атм. (давление за КНД ГТЭ-10/95). Введем ЭХГ, состоящий из ТОТЭ, питающийся воздухом, отобранном за КНД. Продукты химической реакции сбрасываются в газоход перед силовой турбиной (см. рисунок 3).

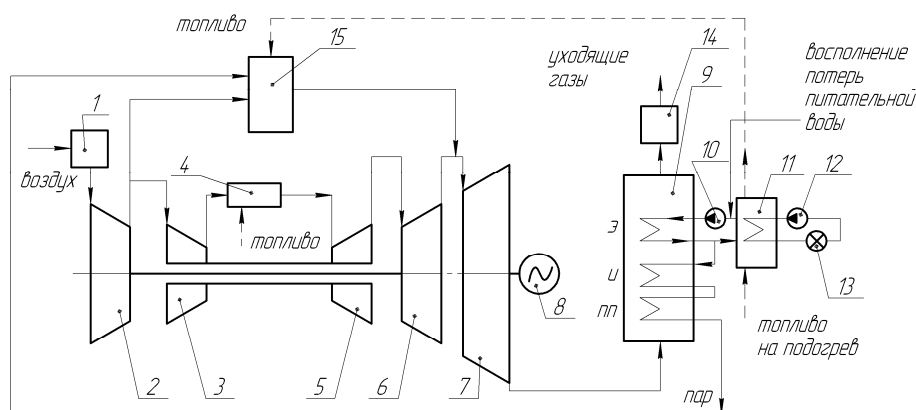


Рисунок 3 – Тепловая схема КЭУ на базе ГТЭ-10/95 ”Шакша”, в которой имеется ЭХГ на базе ТОТЭ, работающий на отборе воздуха за КНД

1- комплексное воздухоочистительное устройство (КВОУ); 2 – КНД; 3 – КВД; 4 – ОКС; 5 – ТВД; 6 – ТНД; 7 – СТ; 8 – электрогенератор; 9 – КУ; 10 – насос питательной воды; 11 – бойлер; 12 – насос сетевой воды; 13 – потребитель тепловой энергии; 14 – выхлопное устройство; 15 – ЭХГ; э – экономайзер; и – испаритель; пп – пароперегреватель

В среде DVIGwT были разработаны математические модели трех вышеописанных схем и выполнены расчетные исследования по повышению эффективности базового ГТЭ-10/95. Были получены следующие результаты:

Сравниваемые параметры	ГТЭ-10/95 ”Шакша”	КЭУ по схеме №1	КЭУ по схеме №2
$N_{ГТУ}$ , кВт	8000	8049,6	8003,5
$N_{ЭХГ}$ , кВт	-	20161,7	848,7
Расход тепла потребителем, кВт	21433,2	17621,9	22635,4
$G_{Т общ}$ , кг/с	0,718	1,365	0,762
$G_{В}$ , кг/с	55,27	55,09	53,57
$T_{реакции ГЭ}$ , К	-	1293,02	1264,05
Степень повышения давления в компрессоре	2,771 (НД) 2,637 (ВД)	2,776 (НД) 2,636 (ВД)	2,500 (НД) 2,773 (ВД)
$\eta_{Э}$ , %	22,65	42,02	23,61

Таким образом, наиболее эффективный путь модернизации ГТЭ-10/95 является схема, в которой ОКС заменена на ЭХГ, при этом электрическая мощность ЭУ возросла до 28211,3 кВт при КПД по выработке электроэнергии, равным 42,02 %.

## Литература

- Горюнов И.М. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук: спец. 05.07.05 – Тепловые, электроракетные двигатели и энергоустановки летательных аппаратов / И.М. Горюнов; ГОУ ВПО УГАТУ, Уфа, 2007, 267 с.
- Захаренков, Е. А. Автореферат на соискание ученой степени кандидата технических наук: спец. 05.14.01 – Энергетические системы и комплексы / Е.А. Захаренков, МЭИ (ТУ), Москва, 2009, 20 с.

## Кислородный насос на твердооксидном электролите

**А.В. Спирин, А.С. Липилин, А.В. Никонов, С.Н. Паранин, В.Р. Хрустов,  
Н.В. Гаврилов, А.С. Мамаев, А.В. Валенцев**

*Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург*

В работе приведены научные и технические основы разработки генераторов кислорода медицинского назначения на основе твердооксидных элементов (ТОЭ). Способ получения кислорода из смеси газов или воздуха кислородными насосами (КН) в устройствах на основе ТОЭ является одним из наиболее экономичных [1]. Принцип их работы основан на способности твердооксидного электролита, основного компонента ТОЭ, проводить ионный ток благодаря переносу по кристаллической структуре ионов кислорода. Высокая ионная проводимость электролита достигается при температурах 600-800°C. Прикладываемая к электродам ТОЭ, на катоде происходит его ионизация, перенос в виде иона через электролит к противоположному электроду – аноду, где ионы молекулируются, отдавая электроны во внешнюю цепь. В герметичной анодной полости накапливается кислород. Таким образом, самим принципом гарантируется практически эталонная чистота получаемого кислорода (загрязнения 0,1-1,0 ppm). Кроме того, рабочая температура ТОЭ обеспечивает его медицинскую стерильность. Отсутствие в конструкции КН вращающихся систем и стабильность твердотельных элементов делают его бесшумным, компактным и долговечным.

Авторами впервые разработан действующий макет кислородного насоса на основе наноструктурных трубчатых ТОЭ без применения в конструкции благородных металлов. Использовали традиционные материалы твердого электролита –  $ZrO_2$ , стабилизированный 8,5 мол.%  $Y_2O_3$ , и симметричных электродов – манганит лантана-стронция LSM ( $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-x}$ ). Токопроводы, токовые коллекторы и шины изготавливали из стали Crofer22APU. Для изготовления ТОЭ использовали слабо агрегированный нанопорошок твердого электролита 8,5YSZ ( $d_{cp} \sim 17$  нм), полученный методом лазерной абляции, и мелкодисперсный порошок LSM, полученный пиролизом. Из нанопорошков компонентов ТОЭ с использованием технологии tape casting изготавливали пленки с полимерным связующим. Структуру ТОЭ формировали радиальным магнитно-импульсным прессованием заготовок из пленок его компонентов. Совместным спеканием пленочных композиций при температуре 1200°C были изготовлены тонкостенные, 210 мкм, трубчатые ТОЭ на несущем электролите диаметром ~12 мм и длиной 31 мм (рис. 1). Электролит характеризовался масштабом кристаллической структуры ~400 нм, относительной плотностью более 0,98 и толщиной стенки 170 мкм. Толщина и пористость совместно спеченных с ним пористых LSM-электродов составляла ~20 мкм и ~30%, соответственно.

Три таких элемента были объединены в батарею КН. Элементы в батарее соединяли последовательно по току с использованием проволочных токопроводов, выполняющих также функцию токовых коллекторов. Для снижения коррозии



Рис. 1. ТОЭ на несущем электролите YSZ (170 мкм) с LSM-электродами (20 мкм).

токопроводов и образования плохо проводящих оксидов хрома в области контакта с электродами на них предварительно наносили защитные покрытия на основе шпинели  $(Mn-Co)_3O_4$  толщиной ~7 мкм с использованием установки импульсного магнетронного распыления мишени Mn-Co с ионным сопровождением и последующим доокислением в воздухе (установка разработки ИЭФ УрО РАН). Покрытия характеризовались сплошностью структуры и

высокой адгезией к стали. Склейку и герметизацию 3-х элементной батареи осуществляли высокотемпературным стеклогерметиком. Для улучшения контакта токоъемов с электродами использовали контактол на основе электродного материала. Внутренняя (анодная) полость батареи являлась коллектором кислорода и его вывод в холодную зону осуществлялся керамической трубкой. Выходы проволочных токопроводов были соединены с соосно расположенными трубчатыми шинами, к концам которых подпаивали медные провода с клеммами. На рис. 2 приведен внешний вид электрохимической части макета КН.

В демонстрационном макете электрохимическая часть размещалась в цилиндрической печи, снабженной терморегулятором. Питание ячейки осуществлялось

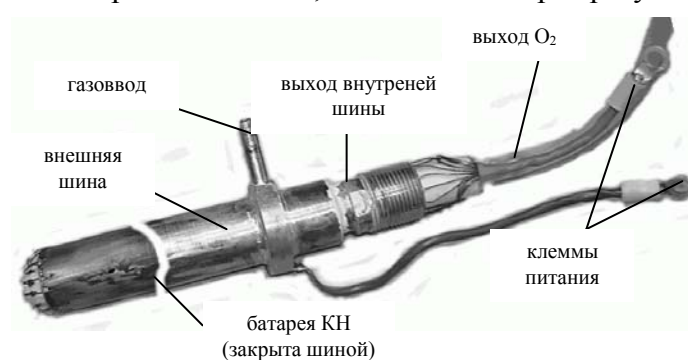


Рис. 2. Внешний вид электрохимической части макета КН (усечена по длине).

встроенным блоком электронной нагрузки с возможностью плавного регулирования тока. Подача воздуха организована малогабаритным компрессором. Питание макета от сети 220 В/50 Гц. Внешний вид макета КН представлен на рис. 3. Исследована его вольт-амперная характеристика и определена зависимость выхода кислорода от затрачиваемой мощности при температуре 800°C. Показано, что

при плотности тока 1,1 А/см<sup>2</sup> достигается производительность 9 лО<sub>2</sub>/час. Энергозатраты на электрохимической части демонстрационного макета на производство 1 м<sup>3</sup>О<sub>2</sub> составили 6 кВт·ч.

На основе проведенных исследований и по нашим оценкам, можно говорить, что при использовании наноструктурных ТОЭ и увеличении производительности



Рис. 3. Внешний вид демонстрационного макета КН.

кислородного насоса до 1 - 5 м<sup>3</sup>О<sub>2</sub>/час при плотности тока 0,6 А/см<sup>2</sup> удельные энергозатраты не будут превышать 0,5 кВт·ч/м<sup>3</sup>О<sub>2</sub>. Отметим, что энергозатраты на производство кислорода в промышленно изготавливаемых концентраторах кислорода на основе «молекулярных сит» при производительности до 1 м<sup>3</sup>О<sub>2</sub>/час составляют более 2,2 кВт·ч/м<sup>3</sup>О<sub>2</sub>. При этом чистота получаемого ими кислорода не превышает 90-95%, а на максимальной производительности падает до 55% [2].

В ближайшей перспективе, 5-10 лет, ожидается широкая коммерциализация устройств на ТОЭ с занятием большого сегмента рынка производства медицинского кислорода. К сожалению, на сегодняшний день устройств отечественных разработчиков и производителей на данном сегменте рынка не представлено вовсе.

Работа выполнена при финансировании ООО НПО «Центр промышленных нанотехнологий» и РФФИ (проект 09-08-00706).

### Литература

[1] Кузин Б.Л., Демин А.К., Липилин А.С., Перфильев М.В. Электрохимия, 1986, Т. 22, стр. 1264-1266.

[2] <http://www.o2-generator.ru>.

## Состояние разработок высокотемпературных топливных элементов на Украине

**Баклан В.Ю.<sup>1</sup>, Макордей Ф.В.<sup>1</sup>, Щадных Н.М.<sup>1</sup>, Васильев О.Д.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, проблемная научно-исследовательская лаборатория топливных элементов, 65082, Одеса, ул. Дворянская, 2

<sup>2</sup>Институт проблем материаловедения имени И.М. Францевича НАН Украины, 03680, Киев, ул. Крижановского, 3

mail: v\_baklan@ukr.net; v\_baklan@mail.ru

Проблемная научно-исследовательская лаборатория топливных элементов (ПНИЛ ТЭ) Одесского национального университета им. И.И. Мечникова, основанная еще в 1962 году известным ученым в области топливных элементов (ТЭ), д.т.н., профессором Давтяном Оганесом Карапетовичем (рис.1), является одной из ведущих организаций на Украине по разработке, изучению и внедрению в народное хозяйство новых химических источников тока, к которым относятся ТЭ, полутопливные элементы системы металл-воздух и аккумуляторы. Созданы батареи водородно-кислородных топливных элементов мощностью 100, 200, 500, 1000 ватт, проведены испытания однокиловаттного электрохимического генератора на испытательном стенде в ПНДЛ ТЭ и в Московском институте атомного машиностроения для снятия пиковых нагрузок на атомных электростанциях. Кроме того, разработаны и испытаны Al-воздушная батарея в 1 кВт на автомобиле УАЗ в г. Черкассы (Украина) и цинк-воздушная батарея на Львовском мотороллерном заводе.



Рис. 1.

Проф. Давтян О. К. со своей ученицей Баклан В. Ю. на II Фрумкинском симпозиуме в г. Москве, 1981 год

В последнее время в ПНИЛ ТЭ ведутся интенсивные исследования высокотемпературных топливных элементов (ВТТЭ) совместно с профессором Васильевым А.Д. из института проблем материаловедения НАН Украины, Киев. ВТТЭ с циркониевым электролитом – наиболее перспективны для Украины, занимающей первое место в Европе и третье в мире по залежам песка-циркония

(Днепропетровская и Донецкая области), который является сырьем для изготовления циркониевой керамики. Украина имеет также залежи скандия, необходимые для обеспечения высокой претворяющей способности циркония. Украина имеет также залежи скандия, необходимые для обеспечения высокой претворяющей способности циркония

Сердцем ВТТЭ является электролит из диоксида циркония, легированного оксидами иттрия, скандия, церия, которые изготовлялись в лаборатории из обогащенной циркониевой руды: это  $ZrO_2$ , легированный 5-10% оксидами иттрия (YSZ),  $ZrO_2$ , легированный 5-10% оксида скандия (ScSZ) и  $ZrO_2$ , легированный 10% оксидом скандия и 1% оксида церия (10Sc1CeSZ). Последний имеет самую высокую стабильность и ионную проводимость, поэтому мы на нем в дальнейшем остановились (этот электролит назван – UKR).

Высокая температура и окисляющая атмосфера в ВТТЭ создают существенные трудности в выборе материалов анода и катода. Опыт ПНИЛ ТЭ показывает, что главный интерес представляют аноды, сделанные из пористых материалов с высокой электронной проводимостью и катоды из оксидных материалов с дырочной проводимостью.

Для вышеназванных электролитов использовали анод –  $\text{Ni-ZrO}_2$ , так как практика показывает, что для долгосрочного срока службы ВТТЭ необходимо использовать анод, содержащий никель, чтобы в процессе рабочего режима проходило его восстановление в атмосфере водорода, а в качестве катода использовали перовскит лантана, стронция и марганца –  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ .

Анод изготавливали несколькими способами:  $\text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{ТОЭ}$ ;  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{ТОЭ}$ ;  $\text{Ni}(\text{COOH})_2 + \text{ТОЭ}$ ,  $\text{Ni}(\text{CO}_3) + \text{ТОЭ}$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{ТОЭ}$ , где ТОЭ – твердооксидный электролит из легированного  $\text{ZrO}_2$  в соотношении с соединениями никеля 1:1 с последующим спеканием при  $1000^\circ\text{C}$ .

Сначала анод прессовали в виде диска из смеси оксида никеля или его солей (62 %) и ТОЭ (38 в.%) с помощью связующего стеарино-бутадиенового латекса в этаноле, старательно перемешивали, высушивали и термообработывали перед прессованием, потом спекали, но анод не был прочным, поэтому мы перешли на соотношение – 50 в.% на 50 в. %, а в качестве связующего использовали раствор поливинилового спирта. Давление прессования –  $5-7 \text{ т/см}^2$ .

В качестве катодных катализаторов в лаборатории проводились исследования серебра, платины и сложных оксидов типа перовскитов. Необходимо отметить, что серебро, платина и палладий, которые являются высокоактивными катализаторами реакции ионизации кислорода, в ВТТЭ имеют недостаточную стабильность по причине выпаривания этих металлов при высоких температурах.

В ВТТЭ широко используются перовскиты, методы изготовления которых разработаны, продолжается их усовершенствование, одним из направлений которых является получение наноразмерных кристаллов катализатора. Нами был получен катодный материал на основе перовскита  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ .

Синтез этого перовскита проводился из смеси растворов нитратов лантана, стронция и марганца, взятых в определенном соотношении. В смесь растворов добавлялась яблочная кислота в молярном соотношении 3:2 ( для образования комплексных соединений в виде гомогенной фазы). Смесь высушивалась при перемешивании и выдерживалась при  $300^\circ\text{C}$  для разложения органической составляющей. Затем полученный материал размельчался и выдерживался при  $800^\circ\text{C}$  (6 часов) и  $900^\circ\text{C}$  (6 часов) для формирования перовскитной фазы, а для появления стабильности фазы - при  $1200^\circ\text{C}$  (1 час).

Полученные порошки функциональных материалов использовали для формирования ВТТЭ с помощью современных методов, таких как электронно-пламенное напыление, трафаретное печатание: на изготовленный анод толщиной в 2 мм, выполняющий роль держателя, напыляется электролит  $10\text{Sc}1\text{CeSZr}$  в 20 мкм, на который наносится катод толщиной в 1 мм методом трафаретного печатания. Испытания ВТТЭ проводили на испытательном стенде, полученном по программе НАТО «Наука для Мира». Получены технические характеристики ВТТЭ при температуре  $600^\circ\text{C}$ , подаче топлива 0,25 л/час и окислителя 1,5 л/мин, плотность тока ТЭ при напряжении 0,7 В в настоящее время составляет  $100-150 \text{ мА/см}^2$  [1].

## Литература

[1] Баклан В.Ю., Хитрич В.Ф., Полищук. Высокотемпературный топливный элемент. Тезисы 9-го совещания «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», Черноголовка, С. 235 (2008).

## Каким быть экологически чистому городскому автомобилю? Перспективы использования ТОТЭ на автомобильном транспорте

**С.И.Нефедкин<sup>1</sup>, А.С.Липилин<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Московский энергетический институт (технический университет),  
111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д.14, mail: snefedkin@mail.ru*

<sup>2</sup> *Институт электрофизики УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия  
620016, Екатеринбург, ул. Амудсена д.106, mail: lipilin@iep.uran.ru*

Существенная часть мировых топливных ресурсов (30-40% добываемой нефти) потребляется автотранспортом. Количество транспортных средств в мире превысило 700 млн.ед., число новых автомобилей ежегодно растет почти на 50 млн. ед., увеличиваются и цены на углеводородное топливо. В процессе эксплуатации автомобиля в атмосферу выбрасывается целый спектр токсичных веществ, ухудшающих экологическую обстановку, особенно, в крупных городах. Например, в г. Москве доля автотранспортных средств (АТС) в загрязнении атмосферного воздуха достигает более 80%.

Анализ патентной и научно-технической литературы показывает, что сегодня с разной степенью приоритета в мире наметилось несколько направлений по созданию автомобиля, отвечающего высоким требованиям по нормам токсичности:

1. Усовершенствование автомобилей с двигателем внутреннего сгорания (ДВС)
2. Гибридные автомобили.
3. Автомобили с ДВС на водороде и битопливных водородных композициях
4. Электромобили
5. Автомобили на накопителях энергии.
6. Автомобили с энергоустановками на топливных элементах (ТЭ):
  - низкотемпературные с твердым полимерным электролитом (ТПТЭ)
  - низкотемпературные с щелочным электролитом (ЩЭТЭ)
  - среднетемпературные с фосфорнокислым электролитом (ФКТЭ)
  - высокотемпературные с расплавленным карбонатным электролитом (РКТЭ) и твердооксидным электролитом (ТОТЭ).

Рассмотрим возможность использования на автотранспорте энергоустановок на твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ), по международной терминологии SOFC (Solid Oxide Fuel Cells). Энергоустановки на ТОТЭ рассматриваются в числе наиболее перспективных энергоустановок для стационарного применения и имеют два основных преимущества перед другими ТЭ: могут работать на метане, синтезгазе или другом конвертируемом топливе и не используют благородных металлов.

Энергоустановки на базе ТОТЭ уже работают на автомобильном транспорте. Фирма «Delphi» разработала транспортную вспомогательную энергосистему на базе ТОТЭ мощностью 800 Вт (пиковая 1,3 кВт) для обеспечения большегрузной техники. Грузовики теперь могут отключать основной ДВС на стоянках, а потребность по теплу и электроснабжению берет на себя бесшумная и экологически чистая установка на ТОТЭ, питаемая от конвертированного в синтезгаз основного топлива.

Следует признать, что технологии реализации ТОТЭ сложнее, чем для других ТЭ, т.к. требования к материалам (электроды, электролиты, соединяющие композиции), работающим при высоких температурах (700-950°C), существенно выше. Однако работы по совершенствованию ТОТЭ активно ведутся за рубежом и в России. Новая молодая компания Violet Fuel Cell Stick (США) заявила о достижении удельной мощности запатентованной ими конструкции SOFC Stick™: 15 кВт/л. Авторы опубликовали сравнительный анализ плотности упаковки различных конструктивных исполнений

ТОТЭ и удельной объемной мощности. По их мнению, худшими удельными характеристиками (~0,8 кВт/л) обладает трубчатая конструкция, несколько лучше (~1,0 кВт/л) планарная конструкция, затем идет микротрубчатая – ~7,0 кВт/л и, конечно, предложенная и испытанная авторами SOFC Stick™ – ~15,0 кВт/л. Авторы считают, что для батарей SOFC вполне достижима объемная удельная мощность более 70,0 кВт/л.

Перечисленные выше обстоятельства позволяют рассмотреть вариант использования ТОТЭ в качестве основной установки АТС. На наш взгляд, имеет перспективы автомобиль, использующий следующую схему:

- энергоблок на ТОТЭ в качестве основной силовой установки (базовый режим работы)
- маневренная аккумуляторная батарея (АБ) для режимов запуска, разгона и начального периода движения, питаемая от ТОТЭ;
- система хранения и подачи топлива (сжиженный или сжатый природный газ).

Можно отметить преимущества энергоустановки на ТОТЭ по сравнению с энергоустановкой для автомобилей на ТПТЭ, коммерциализация которых сегодня сдерживается высокой ценой (более 1000 \$/кВт), необходимостью использования платины (более 0,5 г/кВт) и отсутствием инфраструктуры водородных заправочных станций (чистота водорода 99,995%):

- Наличие инфраструктуры заправок. Сегодня в 60 странах мира на газе работают более 3,5 миллионов автомобилей. Уже построено более 6,5 тыс. автомобильных газонаполнительных компрессорных станций (АГНКС), еще более 1,5 тыс. АГНКС находятся в стадии проектирования и строительства. Все более популярными становятся установки индивидуального пользования (АГНКУ). В России сеть пропановых АГЗС и метановых АГНКС насчитывает 5,8 тыс. станций, расположенных в 180 городах. Цена газового топлива в РФ установлена примерно в 2 раза ниже, чем нефтяного топлива и является скорее категорией политической, а не рыночной. Себестоимость газового моторного топлива значительно ниже, т.к. не предполагает переработки.

- Отсутствие драгметаллов и относительно невысокая стоимость (до 400 \$/кВт). ТОТЭ эффективно работают при температурах 700–950°C, поэтому для достижения высоких скоростей протекания электродных реакций не требуется использование дорогостоящих катализаторов. Все используемые в ТОТЭ материалы (керамика на основе ZrO<sub>2</sub>, аноды на основе никелевого кермета и оксидные катоды на основе, например, манганита лантана стронция) достаточно распространены в земной коре. Ресурсные испытания единичных элементов, проводимые за рубежом, к 2005 году превысили 80000 тысяч часов, испытания батарей элементов (модулей, стеков) – 40000 тысяч часов, т.е. вполне можно рассчитывать на срок службы энергоустановок в течение 10 – 15 лет.

- Высокие значения рабочей удельной мощности до 0,6 Вт/см<sup>2</sup> и электрического КПД (до 50 %)

- Отсутствие климатических ограничений (работа при отрицательных температурах)

Вместе с тем, необходимо понимать, что использование ТОТЭ на автомобиле ограничивается переходными режимами выхода на рабочие температуры. Поэтому такие энергоустановки целесообразно использовать в базовом режиме работы вместе с маневренной, заряжаемой от ТОТЭ аккумуляторной батареей. Следует отметить, что совершенствование технологии ТОТЭ в последнее десятилетие происходит высокими темпами, а использование высоких температур (как и в ДВС) необходимо рассматривать не как недостаток, а как преимущество, позволяющее нивелировать недостатки низкотемпературных топливных элементов и в будущем реализовать на практике достоинства прямого преобразования химической энергии доступного моторного топлива (газа) в электрическую энергию.



# Опыт и перспективы применения твёрдоэлектролитных сенсоров ЭКОН

**Е.И. Чернов<sup>1</sup>, М.Е. Чернов<sup>1</sup>, А.С. Липилин<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ЗАО «Экон», 249030, г. Обнинск, Калужской обл., пл. Бондаренко, д. 1

<sup>2</sup>Институт электрофизики УрО РАН, 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 106

Закрытое акционерное общество «Экон» (г. Обнинск Калужской обл.), более 12 лет занимается разработкой и производством газоанализаторов кислорода на твёрдых электролитах. В результате разработаны, сертифицированы и серийно производятся стационарные беспробоотборные газоанализаторы кислорода для котлоагрегатов.

Основа датчика - твёрдоэлектролитный сенсор (рис.1) из диоксида циркония, стабилизированный оксидом иттрия, разработанный и изготавливаемый на предприятии.



Рис. 1 Сенсор



Рис. 2. Газоанализатор кислорода ЭКОН

Газоанализаторы кислорода ЭКОН с погружным зондом - датчиком (рис.2) предназначены для непрерывного дистанционного измерения содержания кислорода в газовых средах технологических установок, использующих любое углеводородное топливо (природный газ, коксовый газ, уголь, мазут), в инертных газовых средах (азот и др.), а также могут быть использованы в системе автоматического управления процессом горения органического топлива.

В ЗАО «Экон» впервые в России разработан, сертифицирован и прошёл заводские испытания высокотемпературный стационарный газоанализатор кислорода ЭКОН-ВТ. Газоанализатор обладает целым рядом технических особенностей, позволяющих ему длительное время работать в условиях высоких температур (1400°C) и агрессивного воздействия газов, участвующих в процессе горения [1].

Газоанализаторы ЭКОН обладают целым рядом технических особенностей и ноу-хау [2], позволяющих им длительное время работать в условиях высоких температур и агрессивного воздействия газов, участвующих в процессе горения.

Газоанализаторы выпускаются в соответствии с ТУ 95-2468-2000, зарегистрированы в государственном реестре средств измерения под № 13520-03, (сертификат RU.C.31.000A № 35763 от 20.08.2009).

ЗАО ЭКОН обладает собственной экспериментальной и производственной базой для разработки, производства, контроля качества и испытаний газоанализаторов кислорода. Система менеджмента качества соответствует требованиям ГОСТ Р ИСО 9001 – 2001 (Сертификат № РОСС RU.ИС13.К00221).

На сегодняшний день изготовлено и внедрено более 1200 приборов на котлоагрегаты отечественной энергетической отрасли практически всех территориальных генерирующих компаний России, ТЭЦ металлургических, коксохимических комбинатов, на другие топливосжигающие технологические установки. Кроме того, благодаря высокой конкурентной способности газоанализаторы ЭКОН эксплуатируются на объектах ближнего зарубежья (Казахстан, Эстония, Литва, Белоруссия) и внесены в Госреестры этих стран, а также в Китае, Вьетнаме, Бангладеш, Черногории и других странах.

Опыт эксплуатации газоанализаторов ЭКОН показывает, что экономия топлива за счёт оптимизации режимов горения может достигать 5% [3, 4]. Срок окупаемости газоанализаторов – от 1 месяца (для установок с расходом газа 10 000 м<sup>3</sup>/час) до 1 года (для установок с расходом газа 500 м<sup>3</sup>/час).

Важнейшим направлением деятельности предприятия является разработка новых проектов, перспективных устройств и изделий. Одно из таких направлений деятельности – разработка новых миниатюрных тонкоплёночных планарных сенсоров с неразделённым газовым пространством [5]. Принцип их действия основан на возникновении потенциала между каталитическим и инертным электродами, из-за разности парциального давления кислорода на их границах с твердым электролитом. Конструктивно электрохимическая часть выполнена в виде керамической пластинки, подложки из электроизоляционного, термостойкого материала, например, кварца. На одной стороне пластины сформирован тонкий слой 2-20 мкм твердого электролита, например, (YSZ) диоксида циркония, стабилизированного иттрием, на который нанесены два электрода, инертный и каталитический, толщиной 2-10 мкм с выводами в холодную зону, покрытые для исключения абразивного износа анализируемым газом, пористым слоем керамики 5-10 мкм, можно того же состава, что и подложка. На другой стороне термостойкой электроизоляционной керамической пластинки расположен плоский нагреватель 5-10 мкм толщиной из вольфрама или платины, покрытый тонким 5-10 мкм газоплотным слоем керамики, защищающим материал нагревателя (вольфрама), от окисления. Неразделенное газовое пространство исключает идеальную герметизацию анализируемой среды и эталонного газа сравнения. Исключает дополнительные устройства, подающие газ сравнения на электрод. Тонкослойное исполнение датчика приводит к улучшению термостойкости, к уменьшению времени отклика датчика на состав смеси, повышению чувствительности (снижению нижней границы рабочей температуры), более быстрому разогреву при меньшей мощности нагревателя, к увеличению срока службы и улучшению надежности.

Данную разработку планируется использовать в системах подготовки топлива с лямбда регулированием, в разрабатываемых высокотемпературном анализаторе влажности, а также в датчиках газоанализаторов кислорода и монооксида углерода для котлоагрегатов и других топливосжигающих установок.

#### **Литература:**

1. Чернов Е.И., Чернов М.Е. Газоанализаторы кислорода ЭКОН для стекольной промышленности. Glass Russia / Стекло, 2007 № 9, с. 14 – 16.
2. Чернов Е.И., Чернов М.Е. Чувствительный элемент газоанализатора кислорода и способ его изготовления. // Патент РФ № 2339027, приоритет от 12.04.2007 г.
3. Чернов Е.И., Бабошин А.В., Чернов М.Е. Высокотемпературные газоанализаторы на основе твёрдоэлектролитных сенсоров (опыт разработки и внедрение в производство). Сборник тезисов докладов конференции «Топливные элементы и энергетические установки на их основе». Обнинск 2000 г.
4. Чернов Е.И. Контроль кислорода в газовых средах. // Территория «Нефтегаз». – 2003. № 10.- с. 29.
5. Чернов Е.И., Чернов М.Е., Липилин А.С., Шитов В.А., Никонов А.В., Спиринов А.В. Электрохимическая ячейка – кислородный сенсор и способ его изготовления. Заявка на патент РФ № 2010112932 от 05.04. 2010 г.

# Получение Pt<sub>x</sub>Cu/C катализаторов и исследование их активности в реакции электровосстановления кислорода

**Т.А.Ластовина<sup>1</sup>, Ю.В.Кабиров<sup>2</sup>, Н.В.Пруцакова<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> *Химический факультет Южного федерального университета,*

<sup>2</sup> *Физический факультет Южного федерального университета,*

<sup>3</sup> *Донской государственный технический университет*

*344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, д. 7*

*mail: local\_girasol@mail.ru*

Наночастицы PtCu широко используются в качестве катализаторов в различных химических процессах [1]. Осажденные на углеродную подложку, они являются перспективными катодными катализаторами низкотемпературных кислородно-водородных топливных элементов. Распределение атомов платины и меди в биметаллических наночастицах может оказывать существенное влияние на их каталитическую активность в реакции восстановления кислорода. Характер такого распределения может изменяться в широких пределах – от равномерных сплавов до наночастиц со структурой «оболочка-ядро» – и зависит, в первую очередь, от способа получения.

Целью данной работы было получение Pt<sub>x</sub>Cu/C катализаторов с разным характером распределения металлов в наночастицах и исследование полученных материалов в реакции восстановления кислорода. Соотношение Pt:Cu в изученных образцах составляло от 1:1 до 1:3. Наночастицы сплавов PtCu были получены путем восстановления металлов из раствора их прекурсоров. Для синтеза наночастиц с ядром меди и оболочкой платины применялись два основных метода синтеза:

1) последовательное осаждение на углеродный носитель меди, а затем платины в водно-этиленгликолевом растворе;

2) осаждение платины на ранее полученный порошок Cu/C.

Кроме того, была разработана методика синтеза высокоэффективных Pt<sub>x</sub>Cu/C катализаторов, отличительной особенностью которой является модификация процесса роста наночастиц меди в процессе восстановления посредством использования небольшого количества прекурсора платины (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O).

Размер получаемых наночастиц определяли по результатам рентгенографического анализа; фактическое соотношение металлов – рентгенофлуоресцентным анализом. Электрохимическое поведение катализаторов в растворе 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> изучено методами циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии на вращающемся дисковом электроде; истинная площадь поверхности определена методом электрохимической десорбции СО на неподвижном электроде. Также была оценена коррозионная стабильность полученных образцов.

Массовая доля металлов в синтезированных материалах составляла от 26 до 32%. Установлено, что методика получения существенно влияет на состав и размер наночастиц. Так, осаждение платины на медь, синтезированную с использованием затравки, позволяет получить наночастицы меньшего размера (рис.1).

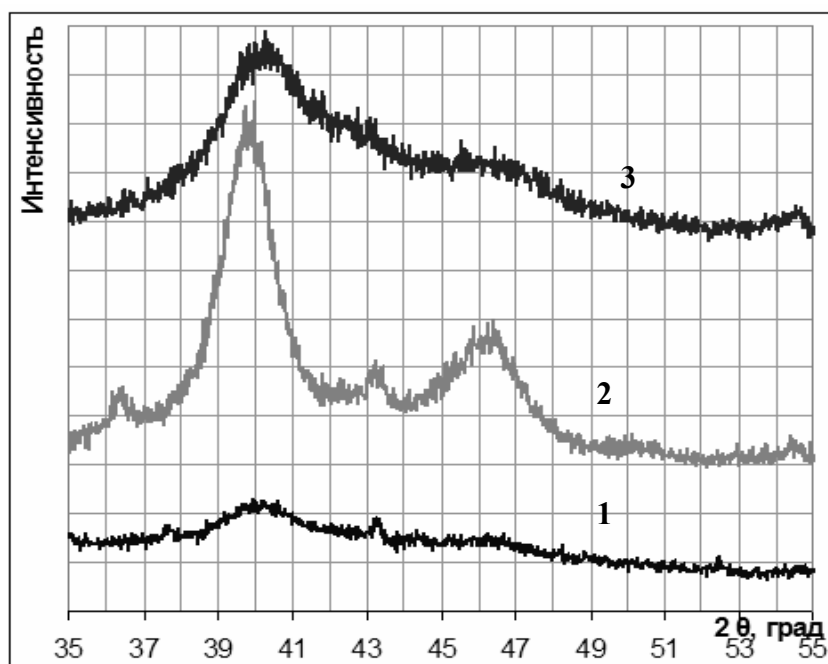


Рис. 1. Рентгенограммы Pt-Cu/C материалов. 1 – Cu@Pt/C, полученный последовательным осаждением на углеродный носитель меди, а затем платины. Cu/C синтезирован с использованием затравки. 2 – Cu@Pt/C, полученный последовательным осаждением на углеродный носитель меди, а затем платины. 3 – сплав PtCu/C.

Полученные материалы, содержащие наночастицы PtCu различного строения, проявляли отличия в электрохимическом поведении. Это выразилось как в степени проявления характерных пиков в водородной области, так и в величине токов на циклических вольтамперограммах соответствующих катализаторов, полученных в 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в атмосфере аргона. Расчеты, проведенные по количеству электричества, затраченному на электрохимическую десорбцию CO, показали, что площадь активной поверхности лучших катализаторов составляла 45-48 м<sup>2</sup>/г(Pt).

### Литература

[1] Bert D.Chandler, Alexander B.Schabel, Louis H.Pignolet «Preparation and Characterization of Supported Bimetallic Pt-Au and Pt-Cu Catalysts from Bimetallic Molecular Precursors», Journal of Catalysis, 193, 186-198 (2000).

# Низкотемпературный реформинг этанола на никель-медном катализаторе

**Н.В.Лапин, В.С.Бежок**

*Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,  
Московская обл., г. Черноголовка, 142432, Институтская, 6, mail: lapin@iptm.ru*

Водород является перспективным видом топлива для различного рода энергетических установок, в том числе и для устройств малой мощности (1-50 Вт) [1]. Одним из возможных путей получения водорода может быть генерация водорода из углеводов, например спиртов (метанол или этанол) в процессе воднопаровой каталитической конверсии. Этанол в этом случае обладает рядом несомненных преимуществ в сравнении с метанолом: низкая стоимость, низкая токсичность, легкость транспортировки и эксплуатации, а также возможность его получения из возобновляемых источников (биоэтанол). При использовании получаемого водорода для питания портативных топливных элементов (в частности, на твердых полимерных протонопроводящих мембранах) наиболее перспективным представляется интегрирование топливного элемента и топливного микроканального конвертера [2]. В этом случае катализатор должен быть размещен на стенках каналов, где не представляется возможным получить сильно развитую поверхность катализатора. В данной работе исследован процесс низкотемпературного водно-парового реформинга этанола на биметаллическом никель-медном катализаторе, нанесенном на нить из кварцевого волокна, имеющей небольшую удельную поверхность.

Катализатор приготавливался пропиткой предварительно подготовленных кварцевых нитей водными растворами азотнокислых солей никеля и меди в соответствующих количествах с последующей сушкой при температуре 120°C, и прокаливанием при температуре 600°C.

Исследования реформинга этанола проводились в проточном цилиндрическом микрореакторе с внутренним диаметром 4 мм и длиной 70 мм. Анализ осуществлялся газохроматографическим методом.

Результаты исследования реформинга смеси этанол-вода на биметаллическом никель-медном катализаторе показывают, что основными продуктами реформинга являются, кроме водорода, также метан, монооксид углерода и углекислый газ. Конверсия этанола начинается при температуре 200°C, и при температуре 350°C наблюдается практически полная (более 90%) конверсия этанола. По мере протекания конверсии наблюдается увеличение концентрации всех продуктов процесса. При этом концентрация водорода в два раза выше концентрации метана и монооксида углерода. Начиная с температуры 300°C видно появление в газовой фазе двуокиси углерода, содержание которого резко возрастает с температуры 350°C и при температуре 400°C составляет величину 20 мол.%. Анализ также показывает, что в результате конверсии смеси этанол-вода получается 2 моля водорода на 1 моль этанола, однако непосредственно из этанола извлекается только 1 моль водорода, другой появляется из воды в результате шифт-реакции и, вероятно, отчасти в результате водно-паровой конверсии метана. Это предположение подтверждается также известными из литературы термодинамическими расчетами, показывающими, что в исследованной области температур константы равновесия этих реакций достаточно велики.

## **Литература**

1. Haryanto A., Fernando S., Murali N., Adhikari S. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review // Energy & Fuel. 2005. V.19. P. 2098-2106.
2. Pattekar A.V., Kothare M.V. A microreactor for hydrogen production in micro fuel cell applications // IEEE J. of Microelectromechanical systems. 2004. V.13. No1. P. 7-18.

## Синтез Pt-M/C электрокатализаторов и особенности их строения на разных уровнях структурной организации

**В.Е. Гутерман<sup>1</sup>, Леонтьев И.Н.<sup>2</sup>, С.В.Беленов<sup>1</sup>, Е.Б.Пахомова<sup>1</sup>, Е.П.Фокина<sup>1</sup>,  
Т.А.Ластовина<sup>1</sup>, А.В.Козинкин<sup>3</sup>, О.В. Куликова<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Химический факультет Южного федерального университета,*

<sup>2</sup>*Физический факультет Южного федерального университета,*

<sup>3</sup>*НИИ Физики Южного федерального университета,*

*344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, д. 7*

*mail: gut57@mail.ru*

Платиноуглеродные наноструктурные материалы рассматриваются в качестве наиболее перспективных катализаторов для различных типов топливных элементов (ТЭ), работающих при низких (до 200°C) температурах. Замена платины ее сплавами с некоторыми d-металлами может повышать удельную активность, а также коррозионно-морфологическую стабильность катализатора, что особенно важно для кислородного электрода ТЭ. В условиях жидкофазного синтеза Pt-M/C катализаторов, природа легирующего компонента и состав сплава (соотношение прекурсоров металлов в исходном растворе) оказывают влияние на микроструктуру формирующихся материалов (размер наночастиц, распределение наночастиц по размеру и по составу сплава, форму кристаллитов), особенности (равномерность) распределения атомов легирующего компонента в объеме и на поверхности наночастиц, состав и содержание оксидов соответствующих металлов.

В настоящей работе изучено влияние условий жидкофазного боргидридного синтеза Pt-Ni/C, Pt-Co/C, Pt-Cu/C и Pt-Ag/C материалов на их микроструктуру, электронное и атомное строение наночастиц. Проведен анализ возможности формирования наряду с биметаллическими наночастицами оксидов и металлуглеродных соединений. Оценена коррозионно-морфологическая стабильность, определена истинная площадь поверхности металла в синтезированных катализаторах. Важной частью работы являлось сравнение структурных характеристик, химического и электрохимического поведения биметаллических наночастиц, полученных при одновременном и последовательном восстановлении платины и меди (или серебра) из растворов соответствующих солей.

В результате проведенного исследования разработана методика управления структурными характеристиками Pt-M/C материалов посредством вариации компонентов и состава двухкомпонентного растворителя. В полученных катализаторах обнаружено не только наличие оксидов, но и соединений легирующего компонента с углеродом. Установлено закономерное изменение кинетики высокотемпературного окисления металлуглеродных материалов, подвергнутых коррозионной обработке в кипящей 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а также существенное влияние состава материалов и природы легирующего компонента на кинетику этой реакции. Установлено, что различия в электрохимическом поведении Pt-M/C катализаторов, связанные с более или менее равномерным распределением металлов в наночастицах, усиливаются в результате предобработки материалов в агрессивной среде. Синтезированные нами катализаторы, электрохимически активная площадь поверхности которых достигает 80 м<sup>2</sup>/г(Pt) при 20 – 30% загрузке металла, показали высокие удельные характеристики в реакции электровосстановления кислорода.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 08-08-0869а и 10-03-00474а).

# The opportunity to generate solid-oxide mixed electron-proton conductors as an electrochemically active materials

**Yu.M.Baikov, V.A.Klimov, V.N. Andreev**

*Ioffe Physical Technical Institute of RAS  
Polytekhnikeskaja 26, 194021 Sankt-Petersburg Russia*

Mixed ionic and electronic conductors are of fundamental importance in the operation of electrochemical devices such as oxide fuel cell, membrane for gas separation etc. In spite of intensive development of hydrogen energy concept there are not many studies of inorganic mixed proton-electron conductors. It does not mean that they were not call for. Simply there were not successful attempts to find such interesting materials. To get them it is necessary first of all to solve some questions: I) how to introduce the hydrogen into pristine oxides; II) how to determine and to regulate the hydrogen content; III) what chemical state and mobility of hydrogen species; IV) what influence of hydrogen on “host” properties of chosen materials.

Results of some experiments in this direction are reported in this paper. The couple of very different, but well known oxides -  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  and  $\text{VO}_2$  – have been chosen as pristine materials. The clincher for such decision is the opportunity of copper and vanadium to exist in different valence states. It is necessary both for electronic conduction and also to create hydrogenated phases. These properties have been studied particularly by us to control the physical properties of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  and  $\text{VO}_2$ , superconductivity and optical respectively. In this paper we would like to consider hydrogenated  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  and  $\text{VO}_2$  as electrode materials.

The pristine bulk compounds  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  were prepared by ceramic procedures typical for corresponding family of compounds: <1000 K under 1 atm of air . X-ray phase identification (powder method)

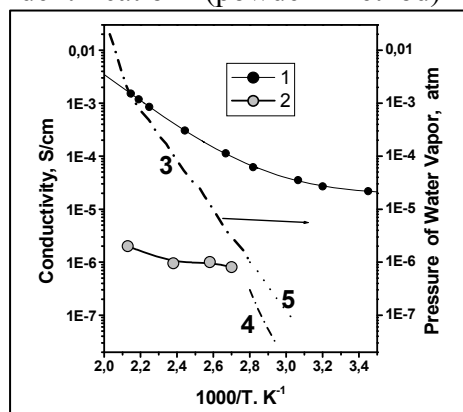


Fig.1. Electronic (1) and protonic (2) conductivity of  $\text{H}_2\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Water vapor (3, 4) in an equilibrium. Curve (5) is the extrapolation of (3) to lower temperature etemperature

DRON-3 (Russia) and STADI (Stoe&-CIE) diffractometers were used with  $\text{CuK}\alpha$  radiation. Ceramic pellets for conductivity measurements had a diameter of 10 mm and a thickness of 1-3 mm depending on task of an experiment.

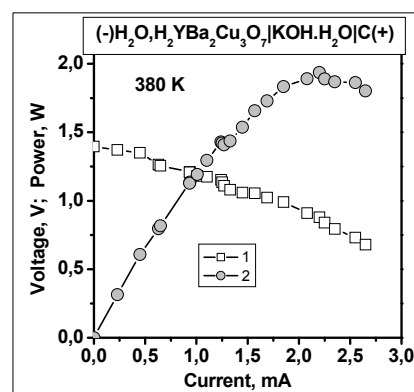


Fig.2. The electrochemical cell “ $\text{H}_2\text{O},(-) \text{H}_2\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 | \text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O} | \text{C}(+)$ ” could work more than 24 hours as rechargeable battery under water vapor equilibrated according to fig.1. The suitable regime corresponds to 60% of maximum of power: 380 K, ~1,2 V, 1 mA,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \text{ Pa}$ . The diameter of pellets is 1,5 cm, the thickness are: 3,5 mm  $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 2 mm  $\text{H}_2\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  and pressed graphite powder ~4 mm. 1 - Cell voltage, V; 2 - Power, mW

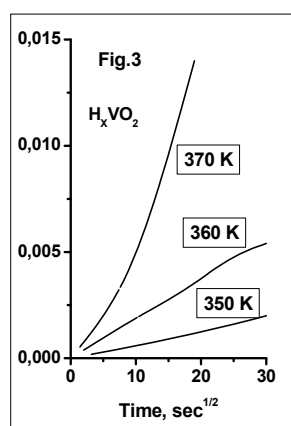
The hydrogen intercalation has been described in detail earlier [1-4]. The hydrogen determination in  $\text{H}_x\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  *in situ* has been performed by measuring the change of partial pressure of  $\text{H}_2$  and/or  $\text{H}_2\text{O}$  in calibrated volume. Besides it might be checked the hydrogen content by the temperature-programmed desorption.

Thorough measurements of the conductivity have been performed at the equilibrium  $\text{H}_2\text{YBa}_2\text{Cu}_3 \text{O}_7$  with water vapor, which is shown on Fig.1. It is the interesting situation

because  $H_xYBa_2Cu_3O_7$  can be stable after hydrogen intercalation only under water vapor. **Therefore  $H_2O$  may be use as the fuel gas (!).**

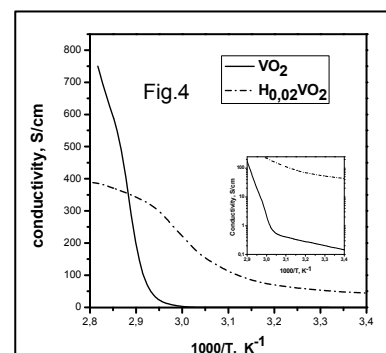
The behavior of **hydrogenated  $VO_2$**  has been studied on thin films prepared by laser ablation on substrates of silica glass. The substrate temperature during the deposition was 800–850 K. The films thus prepared were not thicker than 100 nm. *One has shown at first time that the hydrogen could be introduced at the spontaneous or catalytic decomposition of any types of alcohols producing  $H_xVO_2$  ( $x < 0,1$ ).* The rate of this process strongly depends on the phase state of  $VO_2$ : metallic one is much more effective [6]. On Fig.3 the kinetic of hydrogen incorporation into 500 nm film from the glycerol is shown at different temperatures. In these experiments the pure  $VO_2$  is used without any additional catalytic layers. The later have increased the rate of hydrogen incorporation in one-three order.

On Fig.4 the changing of specific conductivity vs temperature is presented for initial dioxide (solid cur-ve) and hydrogenated one (chain line). From electrochemical point of view the most interesting observation relates to sharp increase of electronic conductivity of  $H_xVO_2$ -films below 70°C, i.d. in semiconducting phase, due to hydrogen incorporation. Unfortunately, the determination of the protonic conductivity of  $H_xVO_2$ -films have



been confronted with some technical difficulties. However, the reversible transfer of any hydrogen species into and out films under study is evidence of enough high mobility of, supposedly, protons of the film.

It would be desirable to evaluate the applicable usefulness of the phenomenon of **hydrogen intercalation into  $H_xVO_2$  from some alcohols** as a fuel for different types of power sources.



## References

- [1] E.K. Shalkova, Yu.M.Baikov, T.A. Ushakova “Effect of Hydrogen on High Tc ceramics (review)” *Superconductivity*, vol. 5, N1, 22-44, (1992).
- [2] Yu.M.Baikov “Intercalated Hydrogen in  $YBa_2Cu_3O_7$ : State and Mobility of a ‘Guest’ and Modification of the ‘Host’ Properties”, *Phys. Solid State* vol.42, N6, 1026-1035 (2000).
- [3] Yu.M. Baikov “Electrical Phenomena in H-containing Heterogenous System “Pd -  $BaCe_{1-x}Nd_xO_3$  -  $H_2YBa_2Cu_3O_7$ ” *Tech. Phys. Lett.* vol.26, N6, 533-537, (2000).
- [4] Yu.M. Baikov, S.E.Nikitin “New Mixed Conducting Ceramics Based on  $H_2YBa_2Cu_3O_7$  Oxide” in: *Proc. 3d Inter. Symp. on Ionic and Mixed Conducting Ceramics, France 1997*. Ed. By T.A. Ramanarajan (Electrochem. Soc. Inc. Proc 97-24, 390-395 (1997).
- [5] V.N.Andreev, V.M.Kapralova, V.A.Klimov “Effect of Hydrogenation on the Metal-Semiconductor Phase Transition in  $VO_2$  Thin Films” *Phys. Solid State* vol.49, N12, 2318-2323, (2007).
- [6] L.G.Baikova, V.A.Klimov, V.N.Andreev, V.L.Kozhevnikov, Is it possible to get inorganic mixed electron-proton conductors as an electrochemically active material? in: *The 14<sup>th</sup> International Conductors, Kyoto, Japan, 2008*, Extended Abstracts, p100.



Исследования высокотемпературных протонпроводящих оксидов  
Ba<sub>2</sub>SnY<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>6-δ</sub> методом мессбауровской спектроскопии

Ю.Т.Павлюхин, С.А.Петров, К.Б.Герасимов, Н.Ф.Уваров

*ИХТТМ РАН, 630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе д.18.  
mail: gerasimov@solid.nsc.ru*

Мессбауэровские спектры позволяют судить о валентном состоянии и точечной симметрии координационного окружения атомов в твердых телах. Такие сведения могут стать научной основой поиска новых нестехиометрических оксидов с высокой протонной или кислородной проводимостью.

Соединение Ba<sub>2</sub>SnYO<sub>5.5</sub> со структурой перовскита обладает высокой протонной проводимостью [1] и по величине проводимости из протонпроводящих оксидов уступает только легированному акцепторными примесями церату бария. Содержание в структуре ионов олова позволяет проводить мессбауровские исследования при естественном содержании изотопа <sup>119</sup>Sn. Как дополнительная мессбауровская метка в соединение вводилось железо замещением иттрия.

Синтез осуществлялся обычным керамическим способом, в качестве исходных соединений использовался нитрат бария и оксиды соответствующих элементов. На рентгеновских дифрактограммах от полученных порошков не наблюдалось присутствия никаких других фаз, кроме фазы со структурой простого кубического перовскита (тип CaTiO<sub>3</sub>, пространственная группа симметрии Pm3m). Параметр решетки **a** монотонно уменьшается с ростом концентрации железа (см. таблицу).

Соединение	Параметр решетки <b>a</b> , Å
Ba <sub>2</sub> SnYO <sub>5.5</sub>	4.234
Ba <sub>2</sub> SnY <sub>0.95</sub> Fe <sub>0.05</sub> O <sub>6-δ</sub>	4.232
Ba <sub>2</sub> SnY <sub>0.90</sub> Fe <sub>0.10</sub> O <sub>6-δ</sub>	4.230
Ba <sub>2</sub> SnY <sub>0.85</sub> Fe <sub>0.15</sub> O <sub>6-δ</sub>	4.227
Ba <sub>2</sub> SnY <sub>0.70</sub> Fe <sub>0.30</sub> O <sub>6-δ</sub>	4.200
Ba <sub>2</sub> SnFeO <sub>6-δ</sub>	4.094

Поглощение воды полученными образцами в виде порошков измерялось в ходе охлаждения от 800°C до 100°C в потоке воздуха или аргона с добавкой водорода и парциальным давлением паров воды 20 гПа. Охлаждение проводилось с постоянной скоростью 75°C/час. Измерения проводились в термогравиметрической установке Setaram-1135. Полученные результаты для соединения

Ba<sub>2</sub>SnYO<sub>5.5</sub> с очень хорошей точностью совпадают с данными работы [1], согласно которым при охлаждении в таких условиях заполняется 53% вакансий кислорода. Образцы, содержащие железо, поглощали воду существенно хуже: Ba<sub>2</sub>SnY<sub>0.90</sub>Fe<sub>0.10</sub>O<sub>6-δ</sub> примерно на 15%, Ba<sub>2</sub>SnY<sub>0.70</sub>Fe<sub>0.30</sub>O<sub>6-δ</sub> на 70-80%, а Ba<sub>2</sub>SnFeO<sub>6-δ</sub> вообще не поглощал измеримых количеств воды. Нарастание веса при охлаждении во влажном воздухе Ba<sub>2</sub>SnFeO<sub>6-δ</sub> было обусловлено в основном поглощением кислорода.

Эксперименты показали, что полученные порошки с существенной скоростью меняют массу за счет поглощения или выделения паров воды и кислорода даже при комнатной температуре. Поэтому для проведения мессбауэровских экспериментов была изготовлена специальная ячейка, позволяющая нагревать образцы в контролируемой атмосфере. Использовался спектрометр NZ-640 (Венгрия) работающий в режиме постоянных ускорений с реверсом скорости в режиме движущего источника. Источниками излучения служили <sup>57</sup>Co в матрице хрома и <sup>119m</sup>Sn в матрице BaSnO<sub>3</sub>. Химические сдвиги для железа измерялись относительно α-Fe, для олова – относительно SnO<sub>2</sub>.

Мессбауэровские спектры показали, что существенная часть железа в исследованных порошках находится в четырехвалентном состоянии. Причем, доля Fe<sup>4+</sup> от общего количества железа в образце уменьшается с ростом общего содержания железа. При комнатной температуре в равновесии с воздухом соединения

$Ba_2SnY_{0.95}Fe_{0.05}O_{6-\delta}$  и  $Ba_2SnY_{0.90}Fe_{0.10}O_{6-\delta}$  содержали только  $Fe^{4+}$ , в  $Ba_2SnY_{0.70}Fe_{0.30}O_{6-\delta}$  содержание  $Fe^{4+}$  составляло  $45 \pm 3\%$ , а в соединении  $Ba_2SnFeO_{6-\delta}$  – только  $20 \pm 3\%$ .

Факт стабилизации в кристаллической решетке перовскита железа в степенях окисления, более высоких, чем  $3+$ , хорошо известен в литературе. В нашем случае присутствие  $Fe^{4+}$  приводит к уменьшению количества вакансий кислорода, и, следовательно, количества абсорбированной воды. Однако, наблюдаемое уменьшение поглощения воды в несколько раз больше, чем можно ожидать из уменьшения концентрации вакансий кислорода при окислении  $Fe^{3+}$  в  $Fe^{4+}$ . Так для  $Ba_2SnY_{0.70}Fe_{0.30}O_{6-\delta}$  уменьшение количества вакансий за счет окисления железа кислородом воздуха составляет около  $13\%$ , в то время как поглощение воды из влажного воздуха уменьшается, по сравнению с не содержащим железа соединением  $Ba_2SnYO_{5.5}$ , на  $70-80\%$ .

$Fe^{4+}$  в исследованных соединениях за 2-3 часа восстанавливается в  $Fe^{3+}$  при нагревании порошков до  $400-500^\circ C$  в вакууме или в атмосфере водорода. Для насыщения водой таких восстановленных соединений использовался водород или смеси водорода с аргоном с парциальным давлением воды  $20$  ГПа (таким же, как для воздуха). Эксперименты показали, что восстановление железа приводит к заметному росту количества поглощаемой воды. Эффект в несколько раз превосходит рост, который следует ожидать только за счет увеличения количества вакансий кислорода. Так при охлаждении порошков  $Ba_2SnY_{0.70}Fe_{0.30}O_{6-\delta}$  во влажном водороде прирост массы за счет поглощения воды составляет  $62\%$ , а во влажном воздухе только  $20-30\%$  от прироста массы для  $Ba_2SnYO_{5.5}$  в тех же условиях.

Мы считаем, что объяснить полученные результаты можно лишь на основании подхода K.D. Kreuer [2], который связывает способность допированных перовскитов поглощать воду с основностью (basicity) элементов, образующих кристаллическую решетку: чем выше основность, тем больше воды поглощается. Основность  $Fe^{3+}$ , меньше, а  $Fe^{4+}$  гораздо меньше основности  $Y^{3+}$ . Поэтому замещение иттрия трехвалентным железом приводит небольшому уменьшению поглощения воды соединением  $Ba_2SnYO_{5.5}$ , а окисление железа до четырехвалентного состояния значительно увеличивает это уменьшение.

С таким объяснением согласуются и результаты мессбауэровских экспериментов. В спектрах образцов никогда не наблюдалось  $Fe^{3+}$  в октаэдрической координации. То есть, даже после поглощения воды вакансии кислорода в первой координационной сфере трехвалентного железа остаются незаполненными.

## Литература

- [1] P. Murugaraj, K.D. Kreuer, T. He, T. Schober, J. Maier "High proton conductivity in barium yttrium stannate  $Ba_2YSnO_{5.5}$ ", *Solid State Ionics*, vol. 98, 1-6, (1997).
- [2] K.D. Kreuer, "On the development of proton conducting materials for technological application", *Solid State Ionics*, vol. 97, 1-15, (1997).

## Применение метода конечных элементов в моделировании работы электрохимических устройств

**Хрустов А.В.**

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
620990, г. Екатеринбург, ул.С.Ковалевской/Академическая, 22/20  
e-mail: A\_Khrustov@ihte.uran.ru

Керамические мембраны способные проводить ионы кислорода широко исследуются для применения в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ), кислородных насосах и каталитических мембранных реакторах. Основными факторами, поддерживающими этот интерес, являются энергетическая эффективность и пониженные вредные выбросы во внешнюю среду. В этих применениях керамические мембраны являются твердыми и переносят ионы кислорода посредством движения соответствующих точечных дефектов (в основном кислородных вакансий) через кристаллическую решетку. Для разработки электрохимических устройств с кислород-проводящими мембранами необходимо изучить связь между свойствами материала, рабочими условиями мембраны, ее геометрическими параметрами и возникающими механическими напряжениями.

Метод конечных элементов (МКЭ) представляет собой один из самых эффективных численных инструментов для решения сложных физических задач. Область применения метода конечных элементов очень обширна и охватывает все физические задачи, которые могут быть описаны дифференциальными уравнениями. МКЭ это аппроксимация сплошной физической среды с бесконечным количеством степеней свободы совокупностью подобластей, имеющих конечное число степеней свободы. Метод позволяет решать дифференциальные уравнения, заданные в непрерывной физической среде, при помощи замены на систему дифференциальных уравнений определенных на конечных областях.

В работе показано применение метода конечных элементов в моделировании ЭХУ на нескольких примерах, а также рассмотрены другие возможные применения МКЭ. В частности, смоделировано термическое расширение ТОТЭ трубчатой конструкции с классическими функциональными материалами (Ni-YSZ)/YSZ/LSM и возникающие механические напряжения, возникающие из-за неравномерно расширяющихся электролита и электродов. Рассмотрены трубчатые конструкции с несущим анодом и электролитом и ячейки конструкции конус-конус с несущим электролитом. Определены уровни напряжений в слоях ячеек, места потенциальных мест отслаивания и растрескивания, и влияние геометрических параметров ячеек на механические напряжения.

Также смоделирован процесс переноса ионов кислорода в кислородпроводящей мембране и химически индуцированное механическое расширение. Выявлено влияние различных газовых конфигураций и геометрии трубчатого реактора на поле механических напряжений.

## Защитные покрытия токовых коллекторов катодной камеры ТОТЭ

**Н.В. Ледуховская**

*ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка Московской обл., ул. Институтская д.2  
mail: ladyan@issp.ac.ru*

Ферритные нержавеющие стали с содержанием хрома более 17% (такие как, например, Crofer 22 APU - 22% хрома) в настоящее время широко используются в качестве токовых коллекторов ТОТЭ. Однако в рабочем режиме катодной камеры ТОТЭ (850°C на воздухе) на поверхности токового коллектора образуется резистивная окисная пленка хрома, которая приводит, со временем, к деградации электросопротивления перехода токовый коллектор – катод.

Целью данной работы является разработка методики защиты поверхности деталей токовых коллекторов из образцов стали типа Crofer 22 APU, которая обеспечит электрическое сопротивление контакта с электродами на уровне 10-20 мОм·см<sup>2</sup> при температуре 850°C в течение длительного времени, порядка 10 000 часов.

Метод приповерхностной модификации стали заключается в том, что за счет взаимной диффузии компонентов стали и наносимого по разработанной в ИФТТ РАН бестоковой (иммерсионной) методике субмикронного слоя никеля в приповерхностной области образуются поры, в которых, в последствии, в режиме работы ТОТЭ на воздухе при 850°C, осаждается хром, окисляясь до Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На поверхности окисной пленки не образуется, и электросопротивление контакта со временем практически не деградирует.

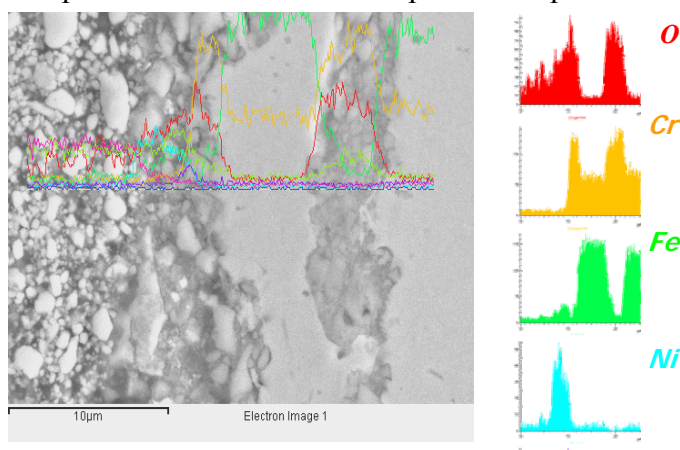


Рис. 1. Поперечное сечение перехода LSM катод – токовый коллектор с поверхностно-модифицированным слоем после испытаний в течение 6000 часов под токовой нагрузкой 0.5 А/см<sup>2</sup> при температуре 850°C

Для исследования поведения электросопротивления контакта токовый коллектор с поверхностно-модифицированным слоем – катод проводились токовые испытания. Показано, что электросопротивление контакта со временем не деградирует, в отличие от токового коллектора из чистой стали Crofer 22 APU.

Результаты исследования микроструктуры и элементного анализа поперечного сечения перехода токовый коллектор с приповерхностным модифицированным слоем / катод показали, что на поверхности стали не образуется сплошной резистивной пленки Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, за счет образования в результате взаимной диффузии пор, играющих роль барьерного слоя, блокирующего диффузию хрома на поверхность (Рис. 1).

# Разработка нанокompозитного катализатора для конверсии метана в мембранных реакторах

**Л.Г. Капокова**

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
630090, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5*

## **Краткая аннотация**

Проект заключается в создании активных и стабильных катализаторов процесса конверсии метана для получения синтез-газа и дизайне кислород-проводящей мембраны на основе нанокompозитов, содержащих сложные оксиды со структурой перовскита и флюорита, которые обладают смешанной кислород-электронной проводимостью. Кислород-проводящая мембрана позволит обеспечить значительный поток кислорода, извлекаемого из воздуха, и скомбинировать в одном реакторе экзотермический процесс окисления метана и эндотермическую углекислотную конверсию.

## **Введение**

Проблема сокращения запасов нефти в будущем приведет к снижению нефтедобычи, и как следствие дефициту моторных топлив и увеличению их стоимости на рынке. В то же время Россия обладает значительными запасами дешевого природного газа. Кроме того, значительная часть попутного газа сжигается сейчас факельным методом, что приводит к дополнительному выбросу  $\text{CO}_2$ . По данным Росстата, в 2003 году в Российской Федерации извлечено из недр около 39 млрд. куб. м попутного газа, из них сожжено в факелах 10,7 млрд. куб. м [1-2].

Чрезмерно возросшее влияние человека на окружающую среду, приводит к введению экономических санкций за выбросы парниковых газов. В связи с этим особое значение приобретают технологии, позволяющие снизить содержание  $\text{CO}_2$ , метана и др.

Углекислотная конверсия метана (УКМ) кажется привлекательным методом для получения синтез-газа на крупных предприятиях, а также непосредственно на автомобильном транспорте в виде генераторов синтез-газа (или генераторов топлива), поскольку утилизирует сразу два парниковых газа. УКМ позволяет получать синтез-газ с соотношением  $\text{H}_2/\text{CO} \sim 1$ , который является удобным сырьем для ряда промышленных процессов синтеза жидкого топлива (процесс Фишера-Тропша) и ценных химических продуктов (кислородсодержащих углеводородов и др) [3].

Основной недостаток УКМ, обусловлен сильным зауглероживанием катализаторов, не устарел до сих пор и остается одной из самых актуальных проблем в гетерогенном окислительном катализе. Наиболее перспективными системами для разработки нового поколения высокоэффективных наноструктурированных катализаторов УКМ являются кластеры сплавов на основе никеля и Co, Fe, Pt, Ru. Наноразмерные частицы таких сплавов могут образовываться в процессе восстановительной активации сложных оксидов со структурой перовскита (типа  $\text{ABO}_3$ ), в том числе, непосредственно в реакционной среде. Большая устойчивость к зауглероживанию и высокая активность этих сплавов обусловлена стабилизацией металлических наночастиц в матрице с высокой кислородной подвижностью и участием кислорода носителя в газификации предшественников кокса. Подвижность кислорода оксидной матрицы можно варьировать путем замещения катионов в узлах решетки, что позволяет увеличить эффективность никелевых катализаторов УКМ. В мембранном реакторе проблема коксообразования решается путем подачи дополнительного кислорода из воздуха через мембрану. Сравнительно недавно была обнаружена высокая проницаемость для кислорода некоторых перовскитов, представляющих собой смешанные оксиды La, Sr, Mn. Основными требованиями к мембранным реакторам являются высокая

селективность мембран при достаточной производительности, а также сохранение этих свойств в течение длительного времени в присутствии многокомпонентных и агрессивных реакционных сред. Ключевой задачей является совершенствование методов приготовления этих мембран и разработка новых катализаторов на их основе.

### **Характеристика проекта**

Принципиальная новизна проекта заключается в использовании для риформинга метана мембран на основе наноструктурированных ион-проводящих материалов, позволяющих извлекать кислорода из воздуха. Использование такой мембраны позволит совместить стадию выделения чистого кислорода из воздуха и реакцию углекислотной конверсии метана в одном реакторе.

Композиция катализатора включает в свой состав смешанные оксиды типа перовскита, флюорита, шпинели и наноккомпозиты на их основе. Автором проекта уже получена серия катализаторов на основе перовскитов и наноккомпозитов. Исследования каталитической активности катализаторов в углекислотной конверсии метана показали, что природа А-катиона и типы предварительной обработки влияют на степени конверсии реагентов и соотношение  $H_2/CO$ . Обнаружено, что при малых временах контакта катализаторы на основе перовскитов активируются в реакционной среде как при окислительной, так и при восстановительной обработке. Наиболее высокую активность имеют катализаторы на основе перовскитов  $PrFe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$  и  $La_{0.9}Pr_{0.1}Fe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$ , что обусловлено высокой подвижностью кислорода Pr-содержащих образцов. По результатам лабораторных исследований при малых временах контакта наиболее активный катализатор, полученный из предшественника  $PrFe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$ , стабилен на протяжении более 13 часов.

### **Основные этапы:**

1. На первом этапе планируется синтез наноструктурных ( $Ln^{1-y}Ln^yFe_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$ ) и наноккомпозитных материалов ( $Ln^{1-y}Ln^yFe_{1-x}Ni_xO_{3-\delta} + Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ ). Будет исследовано влияние допирования перовскитов и наноккомпозитов такими элементами, как родий и рутений, на селективность и стабильность катализаторов в процессе УКМ. Планируется изучить закономерности формирования фазового состава, микроструктуры и текстурных характеристик катализатора в зависимости от условий синтеза и реагентов и их влияние на кислородную проводимость. На основании полученных данных будет подобран катализатор оптимального состава.

2. Используя разработанный на предыдущем этапе материал, будет сконструирована кислород-проводящая мембрана на металлической подложке из пени- $NiAl$  сплава. Со стороны протекания реакции УКМ для заполнения макропор подложки и выравнивания рельефа поверхности будет последовательно нанесены несколько слоев грубодисперсного и мезопористый слой наноккомпозита. Затем будет нанесен газоплотный слой и слой каталитически активного материала.

3. Для исследования каталитических свойств кислород-проводящей мембраны в УКМ, необходимо сконструировать специальный реактор.

4. Далее планируется изучение каталитических свойств полученных мембран в условиях реальной реакционной смеси, содержащей ~50% природного газа ( $CH_4:CO_2=1:1$ ).

В результате данного проекта, рассчитанного на два года, будет создан экспериментальный образец кислород-проницаемой мембраны, обладающей высокой каталитической активностью и стабильностью в выделении кислорода из воздуха и использование вышеупомянутого кислорода для процессов превращения метана в синтез-газ и другие ценные продукты.

### **Прогнозируемый результат проекта**

Оценка стоимости синтез-газа, получаемого УКМ, проводится из следующих предположений. Во-первых, углекислота является реагентом, стоимость которого можно считать равной нулю. Во-вторых, в России стоимость 1000 м<sup>3</sup> метана (природного газа) составляет около 1500 руб. Считая, что реакция углекислотной конверсии метана протекает, при стехиометрическом отношении реагентов, получим, что для производства 1 тонны синтез-газа с отношением 1:1, необходимо 0,65 тонн CO<sub>2</sub> и 0,28 тонн природного газа. В денежном эквиваленте стоимость 1 тонны синтез-газа составит около 4000 руб. (280 руб – химическое сырье, 2600 руб – катализатор и 1440 руб затраты на труд, ). Оценка проведена для объемной скорости 16 л/час. Затраты на создание установки по получению синтез-газа, в первом приближении можно не учитывать, т.к. это капитальные вложения на длительный срок, которые постепенно амортизируются при работе и не будут увеличивать стоимость синтез-газа более чем на 30%. Стоимость синтез-газа, получаемого пиролизом растительных брикетов составляет 250-500 евро (10-20 тыс. руб.). Видно, что даже при больших затратах на катализатор, стоимость синтез-газа, получаемого путем углекислотной конверсии в 2-3 раза ниже, чем у существующего коммерциализованного процесса, что говорит о высокой конкурентоспособности предлагаемого метода. Таким образом, очевидно, что использование углекислотной конверсии в производстве синтез-газа для дальнейшего получения жидких продуктов является экономически обоснованным и необходимым с экологической точки зрения.

### **Использованная литература**

1. Электронный ресурс: <http://gasforum.ru/obzory-i-issledovaniya/1203/>.
2. А. Ю. Книжников, Н. Н. Пусенкова. Проблемы и перспективы использования нефтяного попутного газа в России// Выпуск 1 (рабочие материалы) ежегодного обзора проблемы в рамках проекта ИМЭМО РАН и WWF России «Экология и Энергетика. Международный контекст», – Москва, 2009. – с. 2-3.
3. Y. H. Hu and E. Ruckenstein , Adv. Catal. 48 (2004) 297.

## Твердооксидные тонкие пленки YSZ, полученные методом лазерной абляции мишени, и перспектива коммерциализации их в приборах и устройствах

**В.В. Осипов, К.Е. Лукьяшин, А.С. Липилин, В.А. Шитов, И.Л. Дерягина**

*Институт электрофизики УрО РАН, 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 106.  
e-mail: kostya@iep.uran.ru*

Разработке твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) уделяется большое внимание во многих странах мира, в том числе, и в России. Но на данный момент фактором, сдерживающим широкое распространение этого вида топливных элементов (ТЭ), является их высокая рабочая температура  $\sim 600 - 1000^\circ\text{C}$ .

Для создания коммерческого и эффективного ТОТЭ необходимо решить актуальнейшую задачу – существенно снизить рабочую температуру, что может быть достигнуто либо за счет использования новых материалов электролита, обладающих высокой ионной проводимостью при пониженных температурах, либо путем уменьшения толщины основных функциональных слоев ТЭ, и, в первую очередь, толщины электролита [1,2]. В качестве основного материала для изготовления электролита ТОТЭ чаще всего используется стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония (YSZ). К нему предъявляются высокие требования: он должен обладать высокой ионной и минимальной электронной проводимостью, быть механически прочным, химически стойким и газонепроницаемым при высоких температурах, иметь механическую и химическую стабильность во времени. Падение напряжения на нем должно быть минимальным и обуславливаться только омическим сопротивлением. При всем этом уменьшение толщины пленки электролита не должно приводить к ухудшению ее газонепроницаемости, что чаще всего является результатом наличия в пленке различных дефектов, таких, как трещины и поры, а также отслаивание пленки от подложки. Но тонкопленочная технология на базе YSZ не ограничивается только ТОТЭ, она находит свое применение в ионных мембранах, литий-ионных батареях, электрохимических сенсорах и других высокотемпературных электрохимических устройствах.

В настоящей работе исследовалось формирование тонких плёнок твердого электролита на основе YSZ на кварцевых подложках для совместного использования данных материалов в технологии изготовления планарных электрохимических сенсоров и твердооксидных топливных элементов без разделенного газового пространства.

Тонкие пленки диоксида циркония стабилизированного иттрием (YSZ, 91,5 мол.%  $\text{ZrO}_2 + 8,5$  мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) напылялись на полированные кварцевые подложки ( $20 \times 15 \times 2$  мм) методом лазерной абляции мишени. В качестве источника лазерного излучения был выбран непрерывный Nd:YAG лазер мощностью 12 Вт. Напыление осуществляли в вакуумной камере при остаточном давлении  $2,25 \cdot 10^{-4}$  мбар и температуре подложки  $600^\circ\text{C}$ .

Фазовый состав полученных пленок исследовали на дифрактометре D8 Discover, поверхность пленок изучали с помощью оптического микроскопа OLYMPUS BX51 и атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver P47, толщины пленок измеряли на спектроскопическом рефлектометре SR300 фирмы Angstrom Sun Technologies Inc.

Рентгенофазовый анализ подтвердил, что полученные пленки представляют собой кубическую сингонию диоксида циркония с периодом решетки  $a = 5,137(4) \text{ \AA}$ . Это вытекает из дифрактограммы (рис.1), где показаны спектры образца пленки, кварцевой подложки и диоксида циркония. Видно, что спектр образца является суммой спектров кварцевой подложки и диоксида циркония, на нем присутствуют все характерные пики.



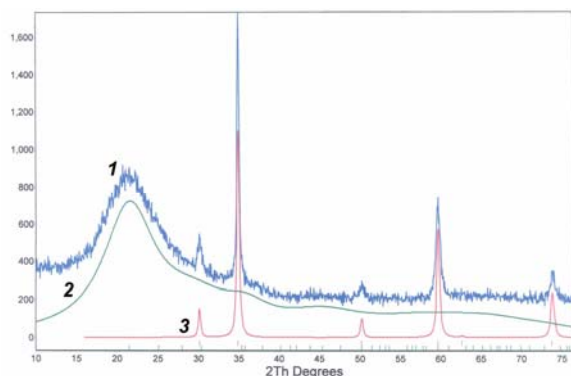


Рис.1 Дифрактограмма образца тонкой пленки на кварцевой подложке:  
1 –образец, 2 –кварц, 3 –диоксид циркония.

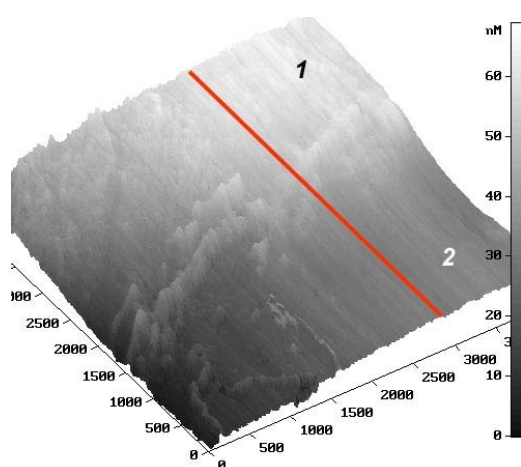


Рис.2. АСМ изображение поверхности пленки на границе раздела с подложкой:  
1 – пленка, 2 – подложка.

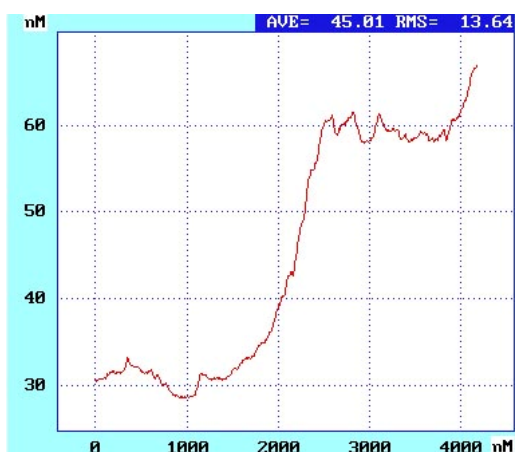


Рис.3. АСМ профиль сечения пленки (красная линия на рис. 4), толщина пленки 30 нм.

Поверхность пленки исследовалась на атомно-силовом микроскопе (АСМ). На рис.2 представлено типичное АСМ изображение небольшого участка (4×4 мкм) напыленной пленки на границе раздела с подложкой, из которого видно, что и подложка, и пленка имеют некоторую шероховатость. Сравнительный анализ поверхности пленки и подложки показал, что пленка просто повторяет рельеф подложки. На рис.3 представлен АСМ профиль сечения пленки толщиной 30 нм на отметке 3000 нм ОХ (красная линия на рис.2). Пленка получается газоплотной, т.к. при анализе профилей не было обнаружено сквозных отверстий. Пленки не имеют серьезных дефектов и не отслаиваются, что было подтверждено в процессе неоднократного нагрева до 900°С и охлаждения до комнатной температуры.

Таким образом, методом лазерной абляции были получены на кварцевых подложках достаточно однородные плотные тонкие пленки твердого электролита YSZ того же состава, что и испаряемая мишень. Полученные характеристики пленок указывают на возможность совместного использования YSZ пленок и кварцевых подложек в качестве элементов в планарных электрохимических устройствах.

## Литература

- [1] I. Kosacki, Christopher M. Rouleau, Paul F. Becher et al., «Nanoscale effects on the ionic conductivity in highly textured YSZ thin films», *Solid State Ionics* 176 (2005) 1319–1326.
- [2] J. Garcia-Barriocanal, A. Rivera-Calzada, M. Varela et al., «Colossal ionic conductivity at interfaces of epitaxial  $ZrO_2:Y_2O_3/SrTiO_3$  heterostructures», *Science* 321, 678 (2008).

## Авторский указатель

Frade J.R.	65	Гаврилов Н.В.	27, 96, 98, 105
Girdauskaite E.	25	Герасимов К.Б.	119
Kharton V.V. 12,	65	Гильдерман В.К.	67
Kilner J.A.	18	Глумов О.В.	66
Kolotygin V.A.	12, 65	Горюнов И.М.	103
Kusnezoff M.	7, 25, 38	Гутерман В.Е.	116
Megel S.	25	Демьяненко Т.А.	72
Michaelis A. 7	, 25, 38	Дерягина И.Л.	47
Naumovich E.N.	65	Доросев С.М. 9,	40
Sauchuk V.	25	Дрожжин О.А.	61
Shaula A.L.	65	Елисеев В.Г. 9,	40, 92
Trofimenko N.	25, 38	Емельянова Ю.В.	88
Tsipis E.V.	12, 65	Ефимова К.Б.	78
Акимов Г.Я.	84	Жохов А.А.	94
Аликина Г.М.	8, 23	Жуковский В.М.	88
Андреев В.Н.	117	Журавлев В.Д.	72
Антипов Е.В.	61	Журавлева Т.А.	59
Антонов Б.Д.	67	Закутнев А.Д.	9, 40
Багазеев А.В.	70	Зверькова И.И.	69
Байков А.В.	46	Злобин С.Б.	42
Байков Ю.М.	117	Зырянов В.В.	52
Бакиров Ф.Г.	103	Иванов В.В.	34, 90
Баклан В.Ю.	107	Ильющенко А.Ф.	42
Балашов Ю.И.	44	Истомин С.Я.	61
Бамбуров В.Г.	75	Ищенко А.В.	18, 23
Барбашов В.И.	86	Кабиров Ю.В.	113
Бежок В.С.	115	Калинин П.В.	42
Беленов С.В.	116	Калинина Е.Г.	80
Беляев В.Д.	18	Калякин А.С.	31, 54
Береснев С.М.	72	Каменецких А.С.	27, 96, 98
Блиновсков Я.Н.	22	Капокова Л.Г.	23, 123
Бобренок О.Ф.	18, 41, 42	Карпов М.И.	94
Богданович Н.М.	70, 72	Кведер В.В.	20
Болтачев Г.Ш.	55	Климов В.А.	117
Борик М.А.	91	Кожевников В.Л.	22, 62
Боронин А.И.	18	Козинкин А.В.	116
Бочков Б.М.	9, 40, 92	Комыса Ю.А.	84
Бредихин И.С.	20, 32	Коржов В.П.	94
Бредихин С.И.	16, 20, 29, 32, 82, 94, 100	Коровкин Е.В.	82, 100
Бронин Д.И.	72	Королев Д.А.	66
Бунина Р.В.	23	<u>Котов Ю.А.</u>	70, 80
Бурмистров И.Н.	16	Кригер Т.А.	18, 23
Буянова Е.С.	88	Крутиков В.И.	44, 102
Валенцев А.В.	92, 105	Кузин Б.Л.	70, 72
Васильев О.Д.	107	Кузьмина Л.А.	74
Вдовин Г.К.	72	Кулаев В.В. 9,	40
Волков Н.Б.	55	Куликова О.В.	116
		Курицына И.Е.	82

Куртеева А.А.	72	Садовская Е.М.	18
Лапин Н.В.	115	Садыков В.А.	14, 18, 23, 36, 42
Ластовина Т.А.	113, 115	Саланов А.Н.	18, 42
Ледуховская Н.В.	29, 100, 122	Сальников В.В.	74, 76
Леонидов И.А.	22, 62	Саматов О.М.	49
Леонтьев И.Н.	116	Сафронов А.П.	80
Липилин А.С.	27, 34, 44, 47, 49, 55, 57, 90, 91, 92, 96, 102, 103, 105, 109, 111	Седых В.Д.	69
Лисенков В.В.	50	Сигалов И.Е.	91
Ломонова Е.Е.	91	Синицын В.В.	82, 100
Лоскутников А.А.	103	Смирнова А.Л.	18
Лукашевич А.И.	18	Сморыго О.Л.	14, 18, 42
Лукьяшин К.Е.	47, 126	Собянин В.А.	42
Макордей Ф.В.	107	Соловьев А.А.	10, 78
Мамаев А.С.	27, 105	Сомов С.И.	31, 54
Маринин Г.А.	84	Сомова Е.С.	31, 54
Марков А.А.	22	Сочугов Н.С.	10, 78
Матвеев Д.В.	29	Спирин А.В.	49, 57, 91, 102, 105
Матейшина Ю.Г.	14, 63	Струков Г.В.	29
Мезенцева Н.В.	18	Сунцов А.Ю.	22, 62
Морозова М.В.	88	Таранов А.В.	90
Музыкантов В.С.	18	Тумашевская А.Е.	78
Мурашкина А.А.	75, 77	Уваров Н.Ф.	14, 18, 36, 42, 52, 63, 119
Мурзакаев А.М.		Улихин А.С.	52
Мурин И.В.	66	Ульяницкий В.Ю.	42
Немудрый А.П.	14	Усольцев В.В.	18, 42
Несова Е.В.	86	Устюгов А.В.	40
Нефедкин С.И.	109	Фадеев Г.И.	31
Никонов А.В.	27, 34, 57, 91, 96, 102, 105	Федотов Ю.С.	20, 32
Осинкин Д.А.	72	Филимоненко В.Н.	14
Осипов В.В.	47, 50	Фокина Е.П.	116
Охлупин Ю.С.	18, 36	Фролова Е.А.	29, 100
Павлова С.Н.	18, 23	Хазанов Е.Н.	90
Павлюхин Ю.Т.	119	Хисаметдинова В.В.	88
Панкратов А.А.	74	Хрустов А.В.	121
Паранин С.Н.	57, 91, 102, 105	Хрустов В.Р.	34, 49, 57, 90, 105
Патракеев М.В.	22, 62	Цодиков М.В.	46
Пахомова Е.Б.	116	Чарикова Т.Б.	62
Петров С.А.	119	Чежина Н.В.	66
Петрова С.А.	88	Чернов Е.И.	111
Пикалова Е.Ю.	54, 74, 75, 76, 77	Чернов М.Е.	111
Платонов В.В.	49, 50	Чухарев В.Ф.	9, 40, 102
Предтеченский М.Р.	18, 41, 42	Шатохина А.Н.	88
Прошина А.В.	74	Шипилова А.В.	10, 78
Пруцакова Н.В.	113	Шитов В.А.	47
Ражев А.М.	42	Шкерин С.Н.	34
Рогов В.А.	23	Шмаков В.А.	91
Ротштейн В.П.	10	Щадных Н.М.	107
Русаков В.С.	69	Яновский Л.С.	46
Савицкий Д.И.	14		